(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115698098 A
(43)申请公布日 2023.02.03

(21)申请号 202180035703.6
(22)申请日 2021.07.15
(30)优先权数据
2020-131225 2020.07.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/026688 2021.07.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/024791 JA 2022.02.03
(71)申请人 电化株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 山下明宏
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 吕琳 朴秀玉
(51)Int.Cl.
C08F 8/12(2006.01)
C08F 16/06(2006.01)
C09K 8/44(2006.01)

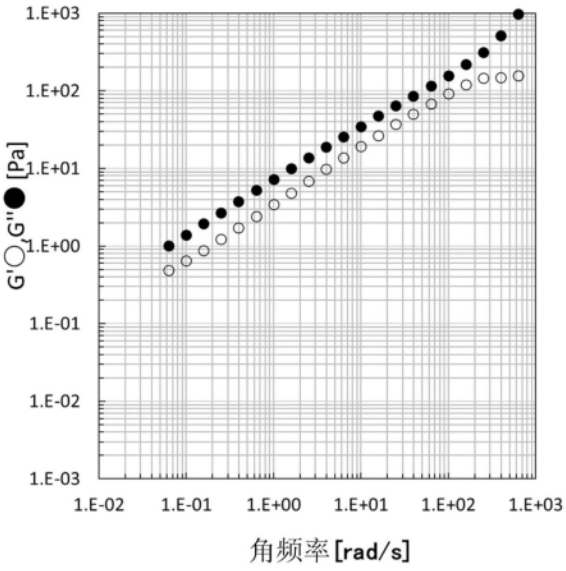
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

聚乙烯醇系聚合物

(57)摘要

本发明提供一种耐热性/耐压性良好的PVA。本发明为一种聚乙烯醇系聚合物，其是通过由乙烯酯单体构成的均聚物、乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体的共聚物、乙烯酯单体与多官能单体的共聚物、或乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体与多官能单体的共聚物的皂化而得到的，将聚乙烯醇系聚合物的水溶液用100目(网孔0.154mm)的过滤器过滤后，将在调整为浓度10.0质量%的水溶液中测定出的角频率1.0～10.0rad/s的区域的储能模量G'(20℃)绘制成双对数曲线图时，斜率为1.2以下。



CN 115698098 A

1.一种聚乙烯醇系聚合物,其特征在于,

所述聚乙烯醇系聚合物是通过由乙烯酯单体构成的均聚物、乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体的共聚物、乙烯酯单体与多官能单体的共聚物、或乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体与多官能单体的共聚物的皂化而得到的,

将聚乙烯醇系聚合物的水溶液用100目即网孔为0.154mm的过滤器过滤后,将在调整为浓度10.0质量%的水溶液中测定出的角频率1.0～10.0rad/s的区域的20℃下的储能模量G'绘制成双对数曲线图时,斜率为1.2以下。

2.根据权利要求1所述的聚乙烯醇系聚合物,其中,

将所述聚乙烯醇系聚合物的水溶液用100目即网孔为0.154mm的过滤器过滤后,在调整为浓度10.0质量%的水溶液中测定出的依赖角频率的损耗角正切即tanδ的值在角频率0.1～100rad/s的区域内为1.0～10.0的范围。

3.根据权利要求1或2所述的聚乙烯醇系聚合物,其中,

所述聚乙烯醇系聚合物的皂化度为72～99mol%。

4.一种油井水泥用添加剂,其包含如权利要求1～3中任一项所述的聚乙烯醇系聚合物。

聚乙烯醇系聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯醇系聚合物及其用途。

背景技术

[0002] 具有聚乙烯醇(PVA)骨架的聚合物(以下,在本说明书中将这些物质统称为“聚乙烯醇系聚合物”、“乙烯醇系聚合物”,或者简称为“PVA”),作为具有亲水性的合成树脂而已知,活用其特性的各种用途正不断被开发。

[0003] 作为这样的用途之一,可列举出用于油井、气井、地热发电用的蒸气井等的固井时,在所使用的油井水泥中的添加剂。油井水泥与水、其他添加剂混合,制成浆料状,为了固定并保护钢管(壳体),将其向钢管和坑井的间隙中填充。因此,水泥浆料优选流动性高以便易于填充。在此,通常将因注入时的高压和地下热导致从水泥浆料中失去含有水分的情况称为“失水(Fluid Loss)”。因失水导致水泥浆料的流动性降低,产生固井不良和水泥硬化后的硬化不良。因此,在水泥浆料中通常添加了降失水剂。

[0004] 对于这样的降失水剂中,提出了将聚乙烯醇系聚合物用作主要成分,例如在专利文献1和专利文献2中,记载有用于降失水剂的PVA。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2007/146348号

[0008] 专利文献2:日本特开2015－196733号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 近年来,特别是页岩气坑井逐渐开采得更深,因此压力和温度的条件变得更严苛。然而,就以往的含PVA的降失水剂而言,还未达到实现在这样的高温高压的严苛条件下注入的水泥浆料所需要的降失水性能。具体而言,PVA系降失水剂在高温下会溶解,若进一步在高压条件下还会向坑井溶出,就结果而言,降失水效果降低。因此,对PVA系降失水剂需要高温下的耐溶解性。在现状下,通过增加以往的降失水剂的添加量等来进行了应对,但无法解决因增量引起水泥浆料增粘而导致的流动性降低和成本上升的问题。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明中能提供下述内容。

[0013] 一种聚乙烯醇系聚合物,其特征在于,所述聚乙烯醇系聚合物是通过由乙烯酯单体构成的均聚物、乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体的共聚物、乙烯酯单体与多官能单体的共聚物、或乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体与多官能单体的共聚物的皂化而得到的,将聚乙烯醇系聚合物的水溶液用100目(网孔0.154mm)的过滤器过滤后,将在调整为浓度10.0质量%的水溶液中测定出的角频率1.0～10.0rad/s的区域的储能模量G'(20℃)绘制成双对数曲线图时,斜率为1.2以下。

[0014] 此外，在某一方案中，优选的是，该过滤后的10.0质量％水溶液的依赖角频率的损耗角正切(tanδ)的值在角频率0.1～100rad/s的区域内为1.0～10.0的范围。此外，在某一方案中，优选的是，该聚乙烯醇系聚合物的皂化度为72～99mol％。此外，在某一方案中，还可以提供一种油井水泥用添加剂，其包含聚乙烯醇系聚合物。

[0015] 发明效果

[0016] 本发明的聚乙烯醇系聚合物即使在严苛的高温或高压环境下，也呈现出优异的降失水效果。

附图说明

[0017] 图1是将实施例1的聚乙烯醇系聚合物的水溶液用100目(网孔0.154mm)的过滤器过滤后，在调整为浓度10.0质量％的水溶液(20℃)中测定出的储能模量G’和损耗模量G”的双对数曲线图。

[0018] 图2是将比较例1的聚乙烯醇系聚合物的水溶液用100目(网孔0.154mm)的过滤器过滤后，在调整为浓度10.0质量％的水溶液(20℃)中测定出的储能模量G’和损耗模量G”的双对数曲线图。

具体实施方式

[0019] 以下，对本发明的具体实施方式进行说明。需要说明的是，以下所说明的实施方式示出本发明的实施方式的一个例子，本发明的范围并不由此而狭义地解释。本说明书中的数值范围包含其上限值和下限值，除非另有说明。本说明书中的聚合物(polymer)是指，符合国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)高分子命名法委员会对聚合物的定义的物质，即“聚合物分子是指，为相对分子质量大的分子，且具有由相对分子质量小的分子在实质上或概念上得到的单元的多次重复而构成的结构”。

[0020] ＜聚乙烯醇系聚合物的化学结构＞

[0021] 本发明的聚乙烯醇系聚合物是通过对由乙烯酯单体构成的均聚物、乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体的共聚物、乙烯酯单体与多官能单体的共聚物、或乙烯酯单体与乙烯酯以外的单官能单体与多官能单体的共聚物进行皂化而得到的聚合物(polymer)。本发明的聚乙烯醇系聚合物具有即使在以往的PVA无法耐受的高温/高压下也能够耐受的高分子结构。可以根据该聚合物的流变特性来判断具有这样的高分子结构，更具体而言，通过PVA的特定条件下的储能模量G’在规定范围内来担保具有这样的高分子结构。

[0022] 在所述技术领域中，经验上可知，聚合物的分子链的立体构型会反映于储能模量G’和损耗模量G”的值。将损耗模量G”除以储能模量G’而得到的值即G”/G’称为损耗角正切(tanδ)。通常，在具有流动性的流体的情况下，G”＞G’。在直链的PVA的情况下，若绘制成双对数曲线图，则G”的斜率大致为1，G’的斜率大致为2，因此角频率越低，其差越大。即，在低频率区域内tanδ的值大。本发明人发现，随着PVA的凝胶性状变强，在包含低频率区域在内的广泛的频率区域内，G”和G’的双对数曲线图的斜率均接近约1，即tanδ不会变大。这样的见解例如记载于下述文献。

[0023] 文献:https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1770590

[0024] 本发明人发现，通过控制PVA的结构，能得到以往的PVA无法得到的储能模量G’，从

而完成了本发明。

[0025] ＜聚乙烯醇系聚合物的制备＞

[0026] 作为上述乙烯酯单体，例如可以使用乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等，也可以使用它们的混合物。从聚合的容易性的观点考虑，优选乙酸乙烯酯。

[0027] 此外，作为能够与乙烯酯单体共聚的单官能单体(即，乙烯酯以外的单官能单体)，例如可列举出以下化合物。乙烯、丙烯等α－烯烃单体。(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2－乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯单体。(甲基)丙烯酰胺、N－羟甲基丙烯酰胺等不饱和酰胺单体。(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸、富马酸等不饱和羧酸单体。不饱和羧酸的烷基(甲基、乙基、丙基等)酯单体。马来酸酐等不饱和羧酸的酸酐。不饱和羧酸的钠、钾、铵等的盐。2－丙烯酰胺－2－甲基丙磺酸等含磺酸基的单体或其盐。烷基乙烯基醚单体。

[0028] 此外，作为能够与乙烯酯单体共聚的多官能单体，可以使用分子内具有两个以上聚合性不饱和键的化合物。作为这样的化合物，例如可列举出以下。乙二醇二乙烯基醚(ethanediol divinyl ether)、丙二醇二乙烯基醚(propanediol divinyl ether)、丁二醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚(ethylene glycol divinyl ether)、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚(propylene glycol divinyl ether)、聚丙二醇二乙烯基醚等二乙烯基醚；二乙烯基磺酸化合物。戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯等二烯化合物。甘油二烯丙基醚、二乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚等二烯丙基醚化合物。甘油三烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚等三烯丙基醚化合物。季戊四醇四烯丙基醚等四烯丙基醚化合物。邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯等含烯丙基酯基的多官能单体。二烯丙基胺、二烯丙基甲基胺等二烯丙基胺化合物；三烯丙基胺等含烯丙基胺基的多官能单体。二烯丙基二甲基氯化铵等二烯丙基铵盐这样的含烯丙基铵基的多官能单体。三烯丙基异氰脲酸酯、1,3－二烯丙基脲、磷酸三烯丙酯、二烯丙基二硫等含两个以上烯丙基的多官能单体。乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯等具有(甲基)丙烯酸的多官能单体。N,N’－亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、N,N’－亚乙基双(甲基)丙烯酰胺等具有(甲基)丙烯酰胺的多官能单体。二乙烯基苯、三乙烯基苯等多官能芳香族单体。烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含缩水甘油基的单体。

[0029] 从与乙烯酯单体的反应性和皂化反应中不易分解性的观点考虑，作为能够与乙烯酯单体共聚的单体，优选不易被碱分解的化合物，更优选分子内具有羰基或酰胺基的化合物。在优选的实施方式中，通过使乙烯酯单体与多官能单体的共聚物进行皂化而得到PVA，而由其多官能团形成交联结构，因此具有能得到高温下的耐溶解性的效果。作为这样的多官能单体，优选具有环结构的化合物，更优选具有杂环结构的化合物，特别优选三烯丙基异

氰脲酸酯(TAIC)。

[0030] 就使乙烯酯单体与乙烯酯单体以外的单体共聚的情况下的共聚量而言,相对于乙烯醇系聚合物中的源自乙烯醇单元的结构单元100摩尔%,源自乙烯酯以外的单体的结构单元优选成为0.001～1.0摩尔%,更优选为0.005～0.5摩尔%,进一步优选为0.01～0.2摩尔%。通过将共聚量调整为这样的范围,高温下的耐溶解性提高,并且乙烯醇系聚合物不过度交联,因此从制造的观点考虑也优选。

[0031] 共聚量可以使用微量总氮分析装置来计算出。例如,在使用微量总氮分析装置TN－2100H(Nittoseiko Analytech(株)制)的情况下,能按以下过程计算出。

[0032] 将乙烯醇系聚合物的试样采集到石英板上,将其安置于自动舟控制器(auto boat controller)ABC－210(Nittoseiko Analytech(株)制),自动插入电炉中,使其在氩气/氧的气流中燃烧。利用化学发光检测器对此时产生的NO气体进行测定。预先用标准液(N－吡啶/甲苯)制作校准曲线,根据该校准曲线计算氮浓度。

[0033] 测定条件的例子

[0034] 反应管:ABC用双重管。

[0035] 电炉温度

[0036] 入口温度(Inlet Temp):800℃,出口温度(Outlet Temp):900℃。

[0037] 气体流量:Ar:300mL/min,O_2:300mL/min,臭氧:300mL/min。

[0038] 试样量:约9～15mg。

[0039] 在乙烯酯单体或其共聚物的聚合中可以使用任意方法,例如可以使用溶液聚合、悬浮聚合、本体聚合等已知的聚合方法。从操作的容易性和能与作为后续工序的皂化反应使用共同的溶剂的观点考虑,优选使用醇中的溶液聚合方法,作为该醇,特别优选使用甲醇。

[0040] 可以通过利用任意方法使如上所述得到的聚合物进行皂化来制备PVA。作为皂化方法的例子,可列举出在聚合物(聚乙烯酯等)的醇溶液中添加碱催化剂的方法。以下,对皂化过程的一个例子进行说明。

[0041] 作为成为针对聚合物的溶剂的醇,例如可以使用甲醇、乙醇、丁醇等,可以优选使用甲醇。醇溶液中的聚合物的浓度可以任意设定,例如可以为10质量%以上且80质量%以下。

[0042] 接着,向上述溶液中添加碱催化剂,进行皂化反应。作为碱催化剂,例如可列举出:氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾等碱金属的氢氧化物、醇盐等。其中,优选使用氢氧化钠。碱催化剂的添加量没有特别限定,相对于聚合物优选设为1.0～100.0毫摩尔当量,更优选设为5.0～30.0毫摩尔当量。皂化时的反应温度没有特别限定,优选为10～70℃,更优选为30～55℃。反应时间也没有特别限定,例如可以为20分钟以上～2小时。

[0043] 皂化度可以根据PVA的用途来适当调整,例如可以设为72～99mol%。需要说明的是,也可以在皂化反应后根据需要进行用于去除乙酸钠等杂质的清洗工序和干燥工序。

[0044] ＜油井水泥用添加剂＞

[0045] 在某一实施方式中,可以提供一种包含上述PVA的油井水泥用添加剂,能在油井、气井、地热发电用的蒸气井等的固井时优选使用。

[0046] 在坑井挖掘时进行的固井是向挖掘出的坑井与插入其中的钢管的间隙注入水泥

的作业。作为固井的方法,广泛采用如下方法:将水泥与失水添加剂等各种添加剂以干燥状态混合后,一边利用高压水进行浆料化,一边进行泵注入。

[0047] 若将PVA用作降失水剂,则能减少在固井期间从水泥浆料中失去含有水分的情况(即减少失水),维持水泥浆料的流动性。在失水多的情况下,水泥浆料丧失流动性,难以进行充分的固井。

[0048] 失水(Fluid Loss)的评价是由美国石油学会(API:American Petroleum Institute)定义的油井水泥的评价项目之一。在Recommended Practice for Testing Well Cements,API Recommended Practice 10B-2,April 2013中记载有失水的试验方法。

[0049] ＜油井用水泥组合物＞

[0050] 在某一实施方式中,可以提供一种含有油井水泥和上述油井水泥用添加剂的油井用水泥组合物。上述油井水泥只要是在油井、气井、地热发电用的蒸气井等的固井时使用的水泥即可,没有特别限定。

[0051] 对于上述组合物,油井水泥用添加剂的含量优选为0.01～10％bwoc,更优选为0.05～5％bwoc。通过采用这样的范围,有效地减少失水。需要说明的是,“bwoc”(by weight of cement)是指水泥重量基准,是指仅以水泥的固体成分为基准的水泥组合物中所加入的干燥状态的添加剂的重量。

[0052] ＜油井用水泥浆料＞

[0053] 在某一实施方式中,也可以提供一种油井用水泥浆料,其含有油井水泥、上述油井水泥用添加剂以及水。对于上述水泥浆料,水的含量优选为20～40质量％。

[0054] 使水泥浆料中含有油井水泥用添加剂的方法没有特别限定。例如,可列举出:在制备出含有油井水泥和添加剂的组合物后,将该组合物与水混合的方法;不制备组合物而将油井水泥、添加剂以及水混合的方法等。

[0055] 实施例

[0056] 以下,基于实施例对本发明更详细地进行说明。需要说明的是,以下说明的实施例是示出本发明的代表性的实施例的一个例子,本发明不限定于以下实施例。

[0057] ＜PVA的制备＞

[0058] [实施例1]

[0059] 向具备回流冷却器、滴液漏斗、搅拌机的聚合罐中装入100质量份的乙酸乙烯酯、67质量份的甲醇、0.16质量份的作为多官能单体的三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、$5.0x10^{-6}$质量份的作为引发剂的PEROYL NPP(日本油脂(株)制),一边在氮气气氛下搅拌,一边在沸点下进行5.0小时聚合。接着,将未反应的乙酸乙烯酯单体去除到聚合体系外,得到了聚乙酸乙烯酯－TAIC共聚物的甲醇溶液。

[0060] 向所得到的乙酸乙烯酯－TAIC共聚物的甲醇溶液中添加氢氧化钠的甲醇溶液(氢氧化钠相对于共聚物为0.008摩尔％)。然后,在45℃下进行45分钟皂化反应,得到了皂化度88.2mol％的PVA。

[0061] [实施例2～3、比较例1～3]

[0062] 将装料量变更为如下述表1所示,除此以外,按与实施例1同样的过程得到了实施例2～3和比较例1～3的PVA。

[0063] ＜PVA的物性测定＞

[0064] [皂化度]

[0065] 依据日本工业标准的JIS K 6726:1994“3.5皂化度”来测定并计算出。

[0066] [储能模量G’、损耗模量G”以及损耗角正切(tanδ)的测定]

[0067] 储能模量G’、损耗模量G”以及损耗角正切(tanδ)的测定通过以下方法求出。

[0068] 制作10质量%以上的PVA水溶液,将该溶液用100目(网孔0.154mm)的过滤器过滤。对过滤后的水溶液的浓度进行测定,在浓度为10质量%以上的情况下,加入纯水将浓度调整为10质量%。使用流变仪测定装置(Anton Paar公司MCR)对调整后的溶液的动态粘弹性进行了测定。板使用了锥板CP50－2(直径:50mm,角度2°)。在测定条件为温度30℃、剪切应变(振动)1→5%(对数斜率)、角频率628.3→0.06rad/s(线性斜率)下,得到了储能模量G’和损耗模量G”。损耗角正切(tanδ)根据(损耗模量G”/储能模量G’)计算出。

[0069] 对于实施例1,将如上所述求出的储能模量G’和损耗模量G”的双对数曲线图示于图1,对于比较例1,将如上所述求出的储能模量G’和损耗模量G”的双对数曲线图示于图2。

[0070] [失水的测定]

[0071] PVA的降失水效果依照美国石油协会(API)规格10B－2(2013年4月)的失水评价方法进行了测定。以下示出具体的测定过程。

[0072] 向G级油井水泥中混合表1所记载的量的PVA和0.4bwoc的固化延迟剂(CR－270,Flotek Industries公司制),按美国石油协会(API)规格10B－2(2013年4月)中记载的过程将它们与水混合,得到了水的含量为30质量%的水泥浆料。将所得到的水泥浆料投入失水评价试验机(Model7120,Chandler Engineering公司)中,如美国石油协会(API)规格10B－2(2013年4月)中记载的过程所示,在表1所记载的温度下,在1000psi的加压下进行试验,计算出失水量。

[0073] 评价如表1所示,将温度设定在40℃到140℃为止的范围,将PVA添加量设定在0.4～1.2%bwoc的范围来进行。表1中,“－”表示未实施失水的测定。

[0074] [表1]

[0075]

			实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
装料	乙酸乙烯酯	[质量份]	100	100	100	100	100	100
	甲醇	[质量份]	67	67	150	5.3	5.3	21
	多官能单体	种类	TAIC	TAIC	TAIC	—	—	TAIC
		[质量份]	0.16	0.16	0.33	—	—	0.04
	乙酸乙烯酯转化率	[%]	56	42	69	43	43	50
PVA物性	G' 的斜率		0.7	1.1	0.9	1.7	1.7	1.3
	tan δ 的最大值		2.2	8.8	3.8	39.6	58.7	18.8
	tan δ 的最小值		1.7	2.1	1.5	2.1	2.5	2.0
	皂化度	[mol%]	88.2	88.1	80.1	80.1	88.2	80.0
失水量 [mL]	温度 [°C]	PVA添加量 [%bwoc]						
	40	0.4	[cc]	18	15	28	15	14	26
	60	0.6	[cc]	24	28	34	10	1077	28
	80	0.8	[cc]	32	34	44	224	—	32
	100	0.8	[cc]	35	54	71	—	—	356
	110	0.8	[cc]	42	46	92	—	—	—
	120	0.8	[cc]	96	99	780	—	—	—
	120	1.2	[cc]	30	140	660	—	—	—
	140	1.2	[cc]	45	—	—	—	—	—

[0076] 根据实施例的结果，确认到本发明的油井水泥用添加剂的降失水性能良好。

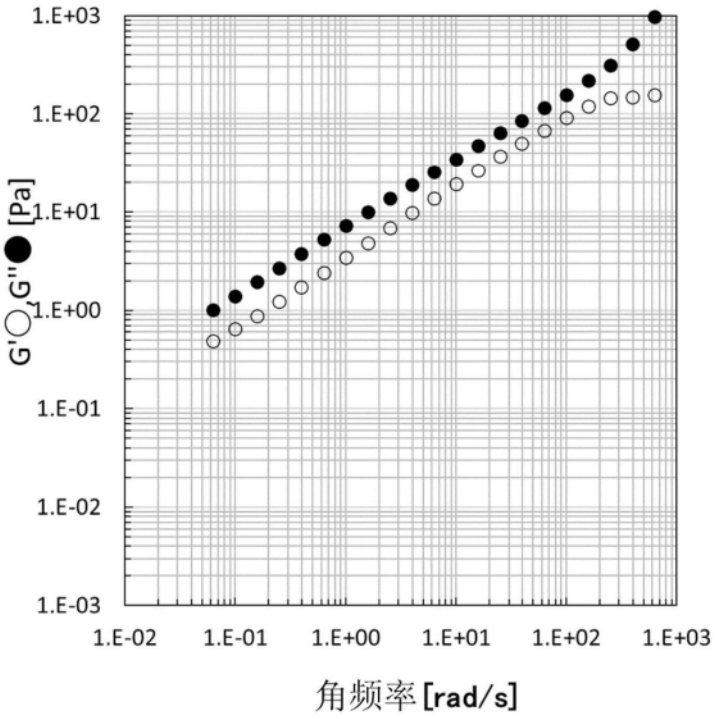

1.E+03
1.E+02
1.E+01
1.E+00
1.E-01
1.E-02
1.E-03
G'○,G''● [Pa]
1.E-02
1.E-01
1.E+00
1.E+01
1.E+02
1.E+03
角频率[rad/s]

图1

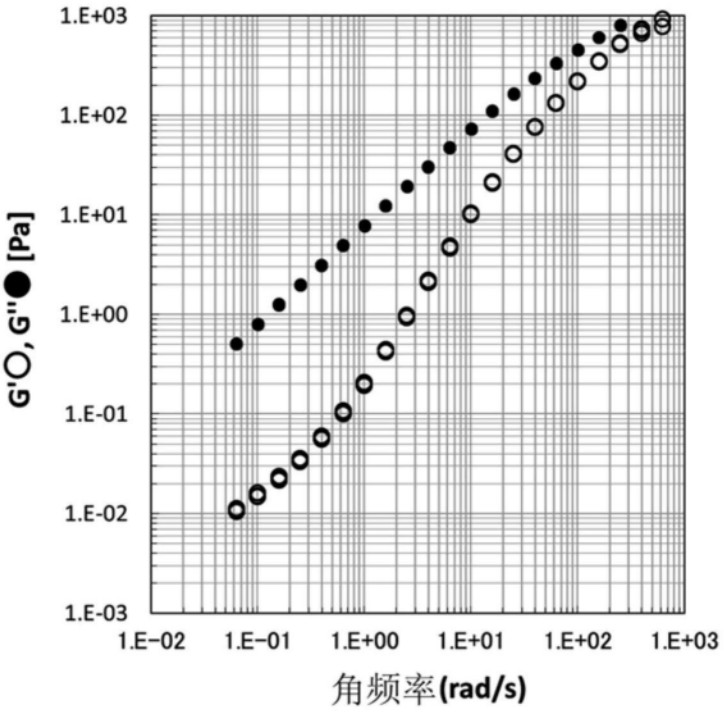

1.E+03
1.E+02
1.E+01
1.E+00
1.E-01
1.E-02
1.E-03
G'○, G''● [Pa]
1.E-02
1.E-01
1.E+00
1.E+01
1.E+02
1.E+03
角频率(rad/s)

图2