

功能材料

聚甲基丙烯酸羟乙酯/乙二醛交联体系的 溶液-凝胶-溶液转变

唐绪涛¹, 穆蒙^{2,3*}, 卢国强¹, 张永民^{1*}

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 中石化胜利油田博士后工作站, 山东 东营 257100; 3. 中石化胜利油田石油工程技术研究院, 山东 东营 257100)

摘要: 聚合物凝胶的溶液-凝胶-溶液 (sol-gel-sol) 转变通常依赖于外界条件 (温度、pH 等) 的变化, 但构建可在恒定条件下实现 sol-gel-sol 转变的凝胶体系依然是一个挑战。采用聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA)、乙二醛 (GX) 和 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 成功构建了一种恒温自发随时间进行 sol-gel-sol 转变的聚合物凝胶体系 (HGX)。考察了 GX 质量分数、温度和水质量分数对 HGX 的成胶时间、凝胶强度及降解时间的影响。结果表明, 通过改变 GX 质量分数和温度, HGX 可形成弹性模量达 847 Pa 的凝胶, 且最快可在 1.5 h 后降解为低黏液体 (黏度 <30 mPa·s)。FTIR 光谱和 GPC 揭示了 sol-gel-sol 转变的内在机理是缩醛反应和酯基断键的动态竞争。

关键词: 聚甲基丙烯酸羟乙酯; 乙二醛; 缩醛反应; 酯基; 溶液-凝胶-溶液转变; 功能材料

中图分类号: TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2200-07

Solution-gel-solution transition of polyhydroxyethyl methacrylate/glyoxal crosslinking system

TANG Xutao¹, MU Meng^{2,3*}, LU Guoqiang¹, ZHANG Yongmin^{1*}

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Postdoctoral Scientific Research Working Station, Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying 257100, Shandong, China; 3. Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying 257100, Shandong, China)

Abstract: Responsive polymer gels, which can undergo solution-gel-solution (sol-gel-sol) transition by responding to external conditions (such as temperature and pH), have attracted significant attention. However, implementing the sol-gel-sol transition under constant temperature is still a major challenge. A novel polymer gel (HGX), with spontaneous sol-gel-sol transition at fixed temperature over time, was successfully constructed from poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA), glyoxal (GX) and *N,N*-dimethylformamide (DMF). The effects of GX mass fraction, temperature and water mass fraction on gelation time, gelation strength and degradation time of HGX were investigated. The results showed that by changing the GX mass fraction and temperature, HGX could form a gel with an elastic modulus of 847 Pa, and degrade to a low viscous liquid (viscosity <30 mPa·s) after 1.5 h. Data from FTIR spectrum and GPC revealed that the intrinsic mechanism of sol-gel-sol transition was attributed to the dynamic competition between acetal reaction and ester group bond breaking.

Key words: polyhydroxyethyl methacrylate; glyoxal; acetalation; ester group; solution-gel-solution transition; functional materials

收稿日期: 2022-12-10; 定用日期: 2023-01-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221138

基金项目: 国家自然科学基金 (22072058、21503094); 中国石化股份公司胜利油田分公司博士后课题“砂岩油藏作业过程中自适应暂堵体系研究” (YKB2109); 中国石化股份公司胜利油田分公司创新项目“中低渗油藏广谱自降解暂堵剂” (YKF2306)

作者简介: 唐绪涛 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: tang_xutao@163.com。联系人: 穆蒙 (1986—), 男, 博士后, E-mail: mumeng_cas@163.com; 张永民 (1983—), 男, 副教授, E-mail: zhangym@jiangnan.edu.cn。

聚合物凝胶因其优异的流变性能及机械性能受到广泛关注, 其微观结构为聚合物和交联剂在一定条件下发生交联形成的三维网络结构^[1-2]。近年来, 为了满足工业发展不同阶段的需求, 刺激响应型凝胶应运而生^[3]。刺激响应型凝胶主要是利用某些化学键对外界环境 (pH、温度、磁、光、氧化还原等) 的敏感, 在受到刺激后发生选择性断裂或形成, 进而使凝胶网络发生裂解或交联, 从而实现溶液-凝胶-溶液 (sol-gel-sol) 转变^[4-6]。

刺激响应型凝胶已在靶向给药、石油开采、生物传感器等热门领域得以广泛研究和应用^[7-10]。但敏感性基团一般对刺激源具有快速响应性^[11], 例如, ZHAO 等^[12]研究发现, 当温度从 37 °C 下降到 0 °C 时, 基于两亲性嵌段共聚物的温度响应型水凝胶能够在 10~70 s 内便完成 gel-sol 转变。快速响应的特性对于某些实际应用具有明显优势, 但在应用于油气开采的封堵作业等特殊领域时往往因为响应速度过快, 导致体系尚未到达作业位置便发生转变, 这也对聚合物凝胶的应用提出了新的挑战^[13]。同时, 传统刺激响应型凝胶的 sol-gel-sol 转变通常依赖于外界环境的变化。如在油气开采领域, 传统的聚丙烯酰胺和酚醛交联剂堵剂在地下形成凝胶封堵后, 由于储层条件难以改变, 无法自发降解, 需要后续注入破胶剂解堵作业^[14-15]。因此, 构建能够在不改变外界条件下实现连续 sol-gel-sol 转变的凝胶体系有望扩大聚合物凝胶的应用范围。

聚甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 同时含有酯基和羟基官能团, 其中羟基可与许多官能团发生交联反应, 形成凝胶网络^[16]。目前, PHEMA 凝胶广泛用于隐形眼镜制备和眼部给药^[17-18]。ZHANG 等^[19]在原有 PHEMA 的凝胶基础上增加了疏水聚集体以增强机械性能。此外, 乙二醛 (GX) 常用作交联剂来提高纺丝纤维等材料的耐水性。SELLING 等^[20]利用玉米醇的羟基和 GX 之间的缩醛反应提高了纺丝纤维的拉伸强度。酯基作为一种不稳定基团, 在酸、碱及高温环境均能加速断键, 有望实现恒定温度下的凝胶降解^[21-22]。因此, PHEMA 具备在恒定温度下完成交联成胶和断键破胶的潜力。

本文利用 PHEMA 和 GX 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)/水混合溶液中的缩醛反应成功制备了一种恒温自发随时间进行 sol-gel-sol 连续转变的凝胶体系, 分析了不同因素 (浓度、温度等) 对凝胶化时间、凝胶强度和降解时间的影响, 探究了其发生转变的内在机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA, 质量分数 97.0%)、

过氧化苯甲酰 (BPO, 质量分数 75.0%)、GX (质量分数 40.0%水溶液)、DMF (质量分数 99.0%), 上海泰坦科学有限公司 (中国), 所有化学品均未经过额外处理, 直接使用。

DHR-3 旋转流变仪, 美国 TA 仪器公司; Nicolet 6700 全反射傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; S-4800 场发射扫描电子显微镜, 日本日立株式会社; TGA 1100SF 热重分析仪, 梅特勒-托利多仪器有限公司; Infinity 1260 凝胶渗透色谱仪, 安捷伦科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PHEMA 的制备

准确称量 36.44 g (0.28 mol) HEMA 和 79.46 g DMF 加入到 250 mL 三口烧瓶中, 搅拌 5 min 后通氮气 20 min。然后称量 0.61 g 引发剂 BPO 溶于 7.23 g DMF, 将其于 75 °C 缓慢滴加入三口烧瓶中, 滴加结束后升温到 85 °C 继续反应 8 h, 得到具有一定黏度的无色透明液体。反应过程中机械搅拌速率固定为 220 r/min。将上述无色透明液体按照 *V*(聚合物溶液): *V*(去离子水)=1:10 加入到去离子水中, 过滤收集析出的白色聚合物固体, 40 °C 下真空干燥 8 h 得到 PHEMA 固体。

1.2.2 sol-gel-sol 观察

按照 *w*(PHEMA)=12%、*w*(GX)=20%和 *w*(DMF)=68%称取 PHEMA 固体、DMF 和 GX (其中, GX 为质量分数 40.0%水溶液, 所以其含有质量分数 12%水), 共计 5 g 于 10 mL 样品瓶中, 搅拌 10 min 形成均一无色透明低黏溶液 (HGX)。然后将样品瓶放于恒温烘箱静置, 每隔一段时间记录 1 次凝胶强度变化。成胶过程中每隔 5 min 观察 1 次, 直至凝胶强度前后 3 次无明显变化时记为最大凝胶强度, 达到最大凝胶强度时的恒温时间总和记为完全凝胶化时间; 保持温度不变继续静置, 则进入降解过程, 每隔 0.5 h 记录 1 次凝胶强度变化, 直至降解后溶液黏度前后 3 次无明显变化时视为完全降解, 对应的受热时间总和记为降解时间。凝胶等级的评价采用倒置小瓶法, 按照表 1 分为 A~J 级别^[23-24]。

表 1 凝胶强度等级
Table 1 Gel strength codes

等级	现象
A	黏度较初始无明显变化
B	高速流动, 但黏度有所增加
C	形成流动凝胶, 倒置大多流入瓶盖
D	中等流动胶, 少部分流入瓶盖
E	难流动, 倒置几乎不流入瓶盖
F	高度变形不流动胶
G	中等变形不流动胶
H	轻微变形不流动胶
I	不变形胶
J	高强不变形胶

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试:采用溴化钾压片法对样品进行 FTIR 测试,波数范围:4000~400 cm^{-1} 。黏度测试:采用旋转流变仪旋转模式测试,温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,剪切速率为 10 s^{-1} 。模量测试:采用旋转流变仪振荡模式测试,测试温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,应变为 100%,频率为 1 Hz。GPC 测试:柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,流速 1 mL/min,洗脱液为 DMF。SEM 测试:工作电压 10 kV。TG 测试:氮气流速 20 mL/min,升温速率 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围为 30~600 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 HGX 体系恒温状态下 sol-gel-sol 转变

85 $^{\circ}\text{C}$ 下样品宏观外观随时间的变化见图 1。

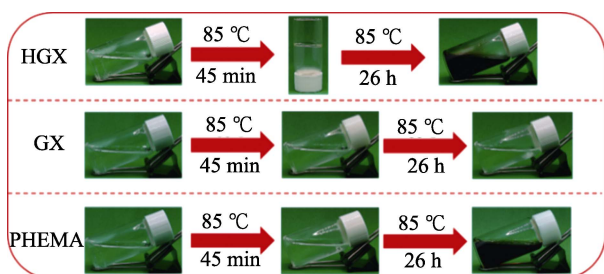


图 1 85 $^{\circ}\text{C}$ 下样品宏观外观随时间的变化照片

Fig. 1 Photos of changes in the macroscopic appearance of samples over time at 85 $^{\circ}\text{C}$

如图 1 所示,由 $w(\text{PHEMA})=12\%$ 、 $w(\text{GX})=20\%$ 和 $w(\text{DMF})=68\%$ 构成的 HGX 在室温下为低黏度流体,具有较好的流动性。在 85 $^{\circ}\text{C}$ 静置 45 min 后,转变为凝胶强度等级为 I 的无色透明聚合物凝胶;继续在 85 $^{\circ}\text{C}$ 静置,凝胶强度开始下降,颜色开始向黑色转变;26 h 后彻底转变为黑色低黏溶液。相较于初始状态,降解后体系黏度略有增加。作为对比,单独 GX 和 PHEMA 的 DMF 溶液在 85 $^{\circ}\text{C}$ 静置 45 min 后黏度无任何明显变化,依然保持无色低黏;继续恒温静置,PHEMA 的 DMF 溶液保持初始状态不变,而 GX 的 DMF 溶液只是颜色加深,黏度并无明显变化。由此可知,HGX 在恒温下即可实现 sol-gel-sol 连续转变,无需改变任何条件或是添加其他试剂。降解后溶液颜色加深则是由于 GX 受热氧化所致。

利用旋转流变仪分别对 HGX 初始溶液态(简称初始态)、凝胶态和降解后溶液态(简称降解后)的 HGX 体系进行了剪切速率扫描和频率扫描,结果如图 2 所示。由图 2 可知,初始态时,HGX 的黏度在 0.01~100 s^{-1} 范围内无明显变化,约为 10.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,且振荡模式下 HGX 在 0.1~100 rad/s 范围内弹性模量(G')始终低于损耗模量(G''),且均处于 3 Pa

以下。因此,HGX 在初始态表现为低黏溶液。凝胶化后 HGX 的黏度随着剪切速率的增加而降低,表现出剪切变稀的特性, G' 在 0.1~100 rad/s 范围均高于 G'' ,且最大可达 847 Pa,表现为高弹凝胶态。降解后 HGX 的黏度和模量与初始状态相似,黏度约为 25.9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, G'' 始终大于 G' ,表现出典型的低黏流体行为。这进一步证明了 HGX 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下的 sol-gel-sol 转变。

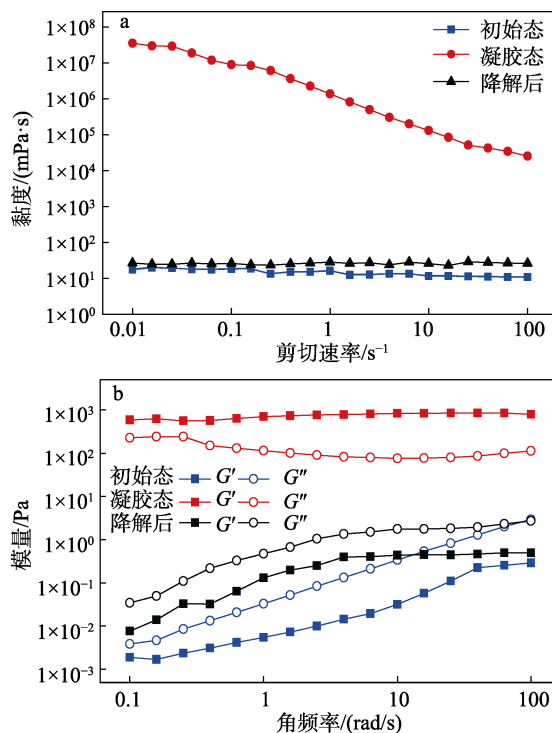


图 2 85 $^{\circ}\text{C}$ 下 HGX 3 种状态的剪切速率扫描(a)和频率扫描(b)

Fig. 2 Shear rate scan (a) and frequency scan (b) of three states of HGX at 85 $^{\circ}\text{C}$

2.2 GX 质量分数对 sol-gel-sol 转变的影响

为探明交联剂 GX 质量分数对 HGX 凝胶化时间、凝胶强度和降解时间的影响,按照表 2 所列组成配制了 4 个 HGX 样品,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着 GX 质量分数的增加,HGX 体系的凝胶化时间缩短,降解速率减慢。其中, $w(\text{GX})=5\%$ 的 HGX-1 需要 75 min 才能完全凝胶化,而 $w(\text{GX})=40\%$ 的 HGX-4 只需 30 min 便达到了最大凝胶强度,相应的降解时间也从 HGX-1 的 10 h 增加到 34 h。由图 3b 可知,增加 GX 质量分数对体系初始黏度没有明显影响,均为 10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右;成胶后的黏度则随着 GX 质量分数的增加而明显增大,HGX-1 的黏度仅为 37082 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,而 HGX-4 的黏度高达 100443 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,凝胶等级则从 H 增加到 J。降解后,随着 GX 质量分数的增加,体系的黏度略有增大,但均 < 30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。由此可知,高 GX 质量分数有利于缩醛

反应的发生, 增大交联网络密度, 提升凝胶强度, 从而导致酯基的断键更加困难。由于断裂后聚合物主链仍存在部分缠绕, 所以降解后的溶液无法完全恢复到初始状态的黏度。

表 2 不同 GX 质量分数样品组成

Table 2 Composition of recipes with different GX mass fraction

编号	w(PHEMA)/%	w(GX)/%	w(DMF)/%
HGX-1	12	5	83
HGX-2	12	10	78
HGX-3	12	20	68
HGX-4	12	40	48

注: 表中所用 GX 为质量分数 40% 的水溶液。

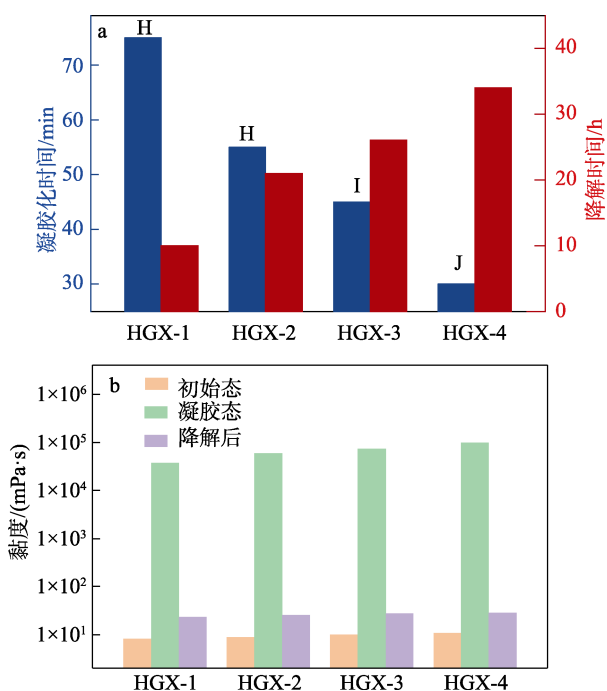


图 3 85 °C 下 GX 质量分数对 HGX sol-gel-sol 转变的影响: 凝胶化时间、凝胶强度、降解时间 (a) 和黏度 (b)

Fig. 3 Effect of GX mass fraction on sol-gel-sol transition of HGX: Gelation time, gel strength and degradation time (a), as well as viscosity (b)

2.3 温度对 sol-gel-sol 转变的影响

图 4 为温度对 HGX-3 凝胶化时间和降解时间的影响。由图 4 可知, 45 °C 下, HGX-3 需恒温静置 1500 min 才完成 sol-gel 转变, 且凝胶等级达到 H; 升高温度至 65 °C, 经 120 min 后 HGX-3 凝胶等级即可达到 H; 继续升温到 85、105 和 125 °C, 达到 H 级凝胶所需的时间进一步缩短到 45、25 和 10 min。HGX-3 在 125 °C 下成胶时间是其在 45 °C 下成胶时间的 1/150。与成胶过程类似, HGX-3 的降解时间也随温度的升高而显著降低。45 °C 下静置 15 d 凝胶等级仍然保持在 G 以上, 但 85 °C 下只需 26 h 便完

成了彻底降解, 125 °C 下甚至只需要 1.5 h 便恢复到了低黏状态。由此可见, 温度可以作为 HGX 体系调控成胶时间和降解时间的重要手段, 且该体系具备较大的温度适应窗口, 有望满足实际应用需求。

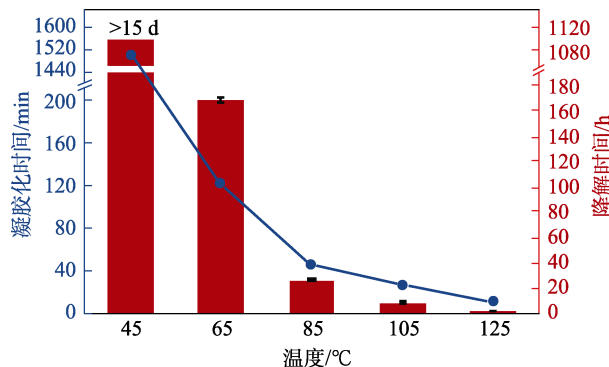


图 4 温度对 HGX-3 sol-gel-sol 转变的影响

Fig. 4 Effect of temperature on sol-gel-sol transition of HGX-3

2.4 水质量分数对 sol-gel-sol 转变的影响

不同水质量分数对 HGX-3 的影响见图 5。HGX-3 在 85 °C 下加热 45 min 后便实现了 sol-gel 转变。此时, HGX-3 中 w(水)=12% (由 GX 溶液引入), w(DMF)=68%。由图 5 可知, 如果将其中 10% 的 DMF 替换为水, 使水的质量分数达到 22%, 其余操作步骤与 1.2.2 节一致, 体系在 85 °C 静置却不会再发生 sol-gel 转变, 且颜色会快速加深; 但于 65 和 45 °C 静置依然可以发生 sol-gel 转变。65 °C 下达到最大凝胶强度需要 5 h, 而 45 °C 下达到最大凝胶强度则需 30 h。这一现象表明较高质量分数的水会抑制 HGX 体系中的缩醛反应, 而促进酯基在高温下的水解, 从而导致 gel-sol 转变速率大于 sol-gel 转变速率, 最终体系无法呈现 sol-gel-sol 转变。而温度较低时, 酯基的水解速率有所下降, 即使水质量分数较高, 缩醛反应仍占据主要优势, 因此仍能观察到 sol-gel 转变。综上所述, HGX 体系中水的质量分数也是调控该体系 sol-gel-sol 转变的重要因素之一。

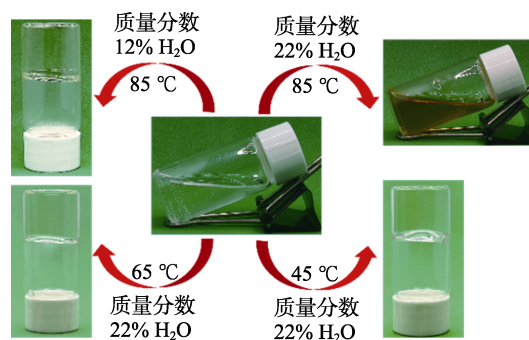


图 5 水质量分数对 HGX-3 sol-gel-sol 转变的影响

Fig. 5 Effect of water mass fraction on sol-gel-sol transition of HGX-3

2.5 机理分析

2.5.1 FTIR 分析

图 6a 为 PHEMA、GX 和凝胶态 HGX-3 的 FTIR 谱图。如图 6a 所示,在 PHEMA 的红外光谱中,2948 cm^{-1} 处为饱和甲基和亚甲基的 C—H 键的伸缩振动吸收峰,1382 cm^{-1} 处为甲基的变形振动吸收峰,而 3010 cm^{-1} 处不饱和 C=C 键的伸缩振动吸收峰消失,表明 HEMA 单体实现了完全聚合。与 GX 交联后, HGX 在 2948 cm^{-1} 处的 C—C 伸缩振动吸收峰明显增强,表明交联反应生成了大量的饱和甲基和亚甲基,且在 1257 和 1079 cm^{-1} 处出现了新的 C—O—C 键的伸缩振动峰,证明 PHEMA 和 GX 之间是通过缩醛反应实现交联。此外,1726 cm^{-1} 处吸收峰有所增强,可能是由于形成 HGX 时醛基的物质远高于羟基,导致部分 GX 只有一个醛基与羟基形成了交联,而另一个醛基被保留,由于共轭效应的解除,交联后的醛基峰波数增大。值得注意的是,即使在成胶过程中,1632 cm^{-1} 处酯基的 C=O 键的吸收峰也有所减弱,表明在这一过程中仍存在酯基的断裂。进一步证明 sol-gel-sol 转变是缩醛反应和酯基水解两个反应动态变化的过程,而宏观表现出凝胶化是由缩醛反应速率大于酯基水解速率所致。

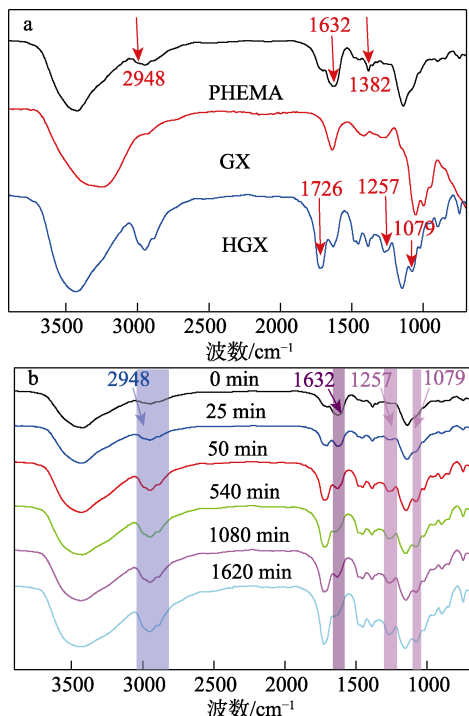


图 6 PHEMA 和 GX 交联前后 (a) 和 85 °C 下静置不同时间 (b) 的 HGX-3 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of HGX-3 before and after PHEMA and GX crosslinking (a), standing at 85 °C for different time (b)

图 6b 为 HGX-3 在 85 °C 下静置 0、25、50、540、

1080、1620 min 的 FTIR 谱图。可以发现,在 sol-gel 转变的前 50 min, 2948、1726、1257 和 1079 cm^{-1} 处的吸收峰强度不断增强,表明缩醛反应不断进行。在随后 50~1620 min 的 gel-sol 转变过程中, 2948、1726、1257 和 1079 cm^{-1} 处的吸收峰强度不再发生明显变化,表示交联反应已完成。同时,1632 cm^{-1} 处酯基的 C=O 键的吸收峰强度不断减弱,到 1620 min 时几乎消失不见,表明凝胶的降解主要是由酯基的断裂所致。

2.5.2 GPC 分析

为进一步明确体系发生降解是由酯基的断键所致,将降解前后的聚合物用去离子水沉降,经水洗、过滤、40 °C 下真空干燥 8 h 后进行了 GPC 测试,结果如图 7 所示。

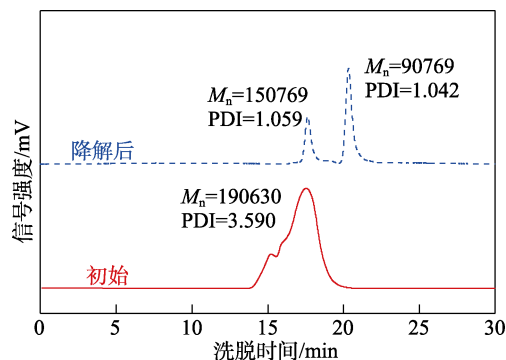


图 7 降解前后聚合物的 GPC 谱图

Fig. 7 GPC spectra of polymer before and after degradation

由图 7 可知, PHMEA 的初始数均相对分子质量 (M_n) 为 190630, 多分散系数 (PDI) 为 3.590, 表现为宽分布。降解后, GPC 结果显示存在两个峰。其中一个峰的 M_n 为 150769, PDI 为 1.059, 与初始 PHMEA 较为接近; 另一个峰的 M_n 为 90769, PDI 为 1.042, M_n 明显低于初始 PHMEA。说明降解后出现了一个新的聚合物。从分子结构上分析, PHEAM 和交联网络中只有酯基, 是一个不稳定的基团, 极易在高温下发生水解^[25-26]。因此, 可以断定, 低相对分子质量聚合物的出现是 PHEAM 发生酯基水解所致。

2.5.3 酯基断键验证

为验证酯键的断裂诱发了 gel-sol 转变, 选择聚 *N*-羟甲基丙烯酰胺和 GX 交联, 观察是否发生降解。以 1.2.1 节中制备 PHEMA 的单体浓度和方法合成了聚 *N*-羟甲基丙烯酰胺, 并按照 HGX-3 的组成制备了对照样, 放置于 85 °C 烘箱中观察状态变化, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 对照样在 40 min 内完成了 sol-gel 转变, 而继续加热 2 d 后, 凝胶强度几乎无变化, 仅颜色由于乙二醛氧化发生转变。这一

现象主要归因于酰胺基团比酯基更高的化学稳定性,也从另一个角度说明,酯基的水解导致了 HGX-3 的 gel-sol 转变。

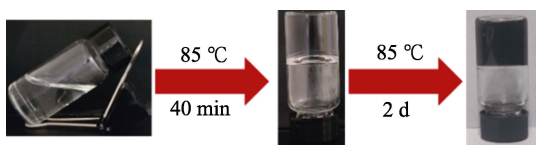


图 8 聚 *N*-羟甲基丙烯酸酰胺取代 PHEMA 的对照实验结果
Fig. 8 Results of control experiments with PHEMA substituted by poly(*N*-hydroxymethylacrylamide)

综上所述, HGX 在宏观上的 sol-gel 转变是由 GX 的醛基和 PHEMA 的羟基发生缩醛反应形成交

联网络所致,而 gel-sol 转变则是由 PHEMA 上的酯键受热断裂,进而使得凝胶网络失去交联所致。具体转变机理如图 9 所示。

2.6 SEM 分析

采用 SEM 对 HGX 成胶前、凝胶化后和降解后的微观形貌进行了表征,结果如图 10 所示。由图 10 可知,初始态和降解后 SEM 图均表现为平滑的“液膜”态,无交联网络,与宏观现象的低黏溶液状态相对应。凝胶化后,SEM 图出现了明显的蜂窝结构,其中网格的直径约为 100 μm。正是这种交联网络结构的形成与瓦解导致了样品在宏观上的 sol-gel-sol 转变。

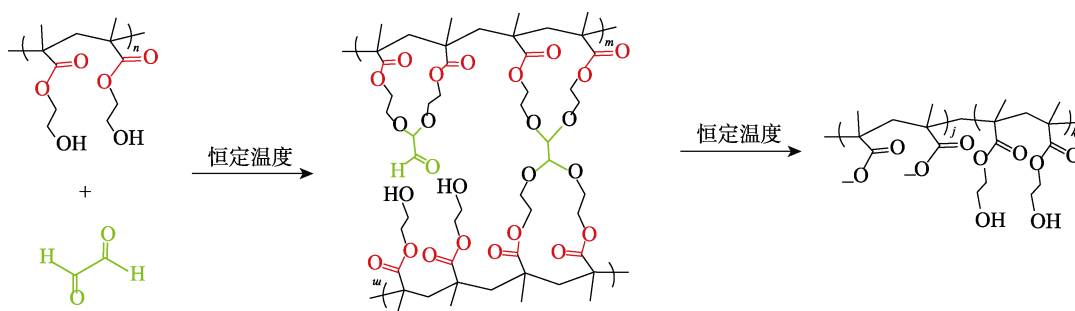
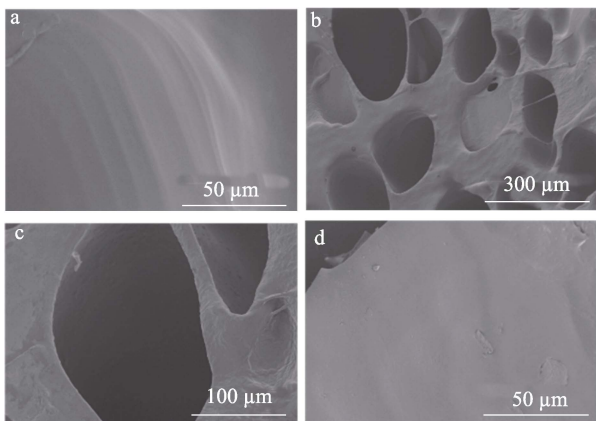


图 9 HGX 的溶液-凝胶-溶液转变机理图
Fig. 9 Sol-gel-sol transition mechanism of HGX



a—初始态; b、c—凝胶态; d—降解后

图 10 HGX 的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of HGX

2.7 热重分析

通过热重分析了 HGX-3 凝胶化后聚合物的热稳定性,结果见图 11。如图 11 所示,热重分析曲线显示共有 3 个主要的失重峰。第一阶段为 35~106 °C,对应样品中水分的丢失;第二阶段为 151~237 °C,主要是由于酯键的断裂和聚合物分子链的随机降解导致的质量损失;第三阶段为 253~475 °C,是聚合物链在高温下无规断裂分解成二氧化碳和水所致。GX 交联的 PHEMA 最大分解温度为 413.2 °C,最终分解率达 97.5%。说明该凝胶体系具有较好的

热稳定性,有望满足 300 °C 以下的实际作业需求。

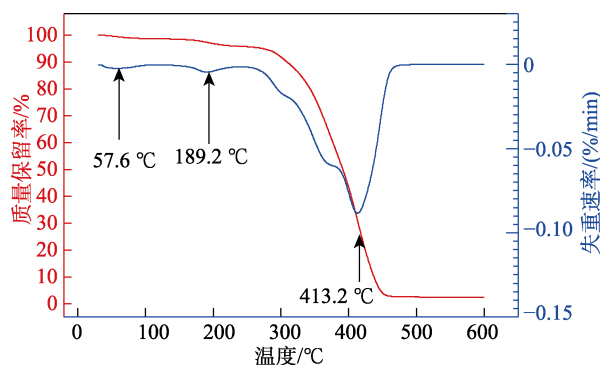


图 11 HGX 凝胶化后聚合物 TG-DTG 曲线

Fig. 11 TG-DTG curves of polymer after HGX gelation

3 结论

(1) 制备了一种可以在恒温下实现 sol-gel-sol 连续转变的聚合物凝胶体系,无需改变任何外界条件;

(2) 通过改变 GX 质量分数、温度等因素可对 HGX 体系成胶时间、凝胶强度及降解时间在较大的窗口范围内进行调控;

(3) sol-gel-sol 转变源于 GX 与 PHEMA 间缩醛反应和 PHEMA 中酯基降解的并存。

实际应用表明,在应对一些特殊作业需求,如在中国大部分油田的中低渗油藏(胜利油田的中低渗储层温度在 65 °C 以上)的油气开采及管道运输的封堵作业过程中,常规堵剂存在后期难以降解的问题,而本研究构建的体系能够利用地层温度诱发酯基断裂自发完成降解,有望在实际生产中得以应用。

致谢

感谢通讯作者穆蒙博士对本研究体系思路的设计、数据分析及实验指导。

参考文献:

- [1] AHMED E M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review[J]. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(2): 105-121.
- [2] LIU X Y, LIU J, LIN S T, *et al.* Hydrogel machines[J]. *Materials Today*, 2020, 36: 102-124.
- [3] SHIBATA M, TERASHIMA T, KOGA T. Thermoresponsive gelation of amphiphilic random copolymer micelles in water[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(11): 5241-5248.
- [4] AHN S K, KASI R M, KIM S C, *et al.* Stimuli-responsive polymer gels [J]. *Soft Matter*, 2008, 4(6): 1151-1157.
- [5] KITAZAWA Y, UEKI T, MCINTOSH L D, *et al.* Hierarchical sol-gel transition induced by thermosensitive self-assembly of an ABC triblock polymer in an ionic liquid[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(4): 1414-1423.
- [6] WU L H (吴立煌), LI W L (李炜澜), CAI X J (蔡晓军). Research progress of stimulus-responsive hydrogels for controlled drug delivery[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering (生物加工过程)*, 2020, 18(6): 806-814.
- [7] HE C L, KIM S W, LEE D S. *In situ* gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery[J]. *Journal of Controlled Release*, 2008, 127(3): 189-207.
- [8] ZHANG D, REN B P, ZHANG Y X, *et al.* From design to applications of stimuli-responsive hydrogel strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(16): 3171-3191.
- [9] ZHAO G, YOU Q, TAO J P, *et al.* Preparation and application of a novel phenolic resin dispersed particle gel for in-depth profile control in low permeability reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 161: 703-714.
- [10] KOMATSU S, TAGO M, ANDO Y, *et al.* Facile preparation of multi-stimuli-responsive degradable hydrogels for protein loading and release[J]. *Journal of Controlled Release*, 2021, 331: 1-6.
- [11] NAKAGAWA Y, OHTA S, SUGAHARA A, *et al.* *In vivo* redox-responsive sol-gel/gel-sol transition of star block copolymer solution based on ionic cross-linking[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(14): 5539-5548.
- [12] ZHAO D, LI D, QUAN F L, *et al.* Rapidly thermoreversible and biodegradable polypeptide hydrogels with sol-gel-sol transition dependent on subtle manipulation of side groups[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(8): 3522-3533.
- [13] YIN H Y, YIN X, CAO R B, *et al.* *In situ* crosslinked weak gels with ultralong and tunable gelation times for improving oil recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134350-134366.
- [14] REN Q, JIA H, YU D, *et al.* New insights into phenol-formaldehyde-based gel systems with ammonium salt for low-temperature reservoirs[J]. *Applied Polymer Science*, 2014, 131: 40657-40675.
- [15] ZHAO L Q, CHEN X, ZOU H L, *et al.* A review of diverting agents for reservoir stimulation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 187: 106734-106744.
- [16] LUO Z K (罗仲宽), DENG X W (邓新旺), HU H Y (胡惠媛), *et al.* Preparation and properties of PHEMA hydrogel material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2016, 45(S1): 427-430.
- [17] KAZEMI A, ZANDI M, SHOKROLLAHI M, *et al.* Surface modification of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel for contact lens application[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2018, 29: 1227-1233.
- [18] KIM J, CHAUHAN A. Dexamethasone transport and ocular delivery from poly(hydroxyethyl methacrylate) gels[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, 353: 205-222.
- [19] ZHANG P, XU Z Y, WU Z Y, *et al.* Strengthening poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels using biochars and hydrophobic aggregations [J]. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2022, 13: 561-574.
- [20] SELLING G W, WOODS K K, BISWAS A. Electrospun zein fibers using glyoxal as the crosslinking reagent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(5): 2651-2661.
- [21] YU X R, PU W F, CHEN D J, *et al.* Degradable cross-linked polymeric microsphere for enhanced oil recovery applications[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(77): 62752-62762.
- [22] AN H, XU K Y, CHANG L M, *et al.* Thermo-responsive self-healable hydrogels with extremely mild base degradability and bio-compatibility [J]. *Polymer*, 2018, 147: 38-47.
- [23] SYDANSK R D. A newly developed chromium(III) gel technology[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1990, 5(3): 346-352.
- [24] SUN X (孙新), JIANG X J (姜许健), YANG X H (杨小华), *et al.* Development and performance evaluation of gel plugging system for oil sludge[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 200-206.
- [25] FUKUDA Y, MIYAMAE K, SASANUMA Y. Computational design of polymers: poly (ester amide) and polyurethane[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(61): 38387-38398.
- [26] LIU T Y, HUANG D, XU P Y, *et al.* Biobased seawater-degradable poly(butylene succinate-L-lactide) copolyesters: Exploration of degradation performance and degradation mechanism in natural seawater[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(10): 3191-3202.
- [56] EL-ZAHAB B, DONNELLY D, WANG P. Particle-tethered NADH for production of methanol from CO₂ catalyzed by coimmobilized enzymes[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 99(3): 508-514.
- [57] REN S, WANG Z, BILAL M, *et al.* Co-immobilization multienzyme nanoreactor with co-factor regeneration for conversion of CO₂[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 110-118.
- [58] BACCOUR M, LAMOTTE A, SAKAI K, *et al.* Production of formate from CO₂ gas under ambient conditions: Towards flow-through enzyme reactors[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(12): 3727-3733.
- [59] TAN T W (谭天伟), CHEN B Q (陈必强), ZHANG H L (张会丽), *et al.* Accelerate promotion of green bio-manufacturing to help achieve "carbon neutrality"[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(3): 1137-1141.
- [60] LIU Z, WANG K, CHEN Y, *et al.* Third-generation biorefineries as the means to produce fuels and chemicals from CO₂[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 274-288.

(上接第 2097 页)

- [51] HUMMEL W, GROEGER H. Strategies for regeneration of nicotinamide coenzymes emphasizing self-sufficient closed-loop recycling systems[J]. *Journal of Biotechnology*, 2014, 191: 22-31.
- [52] VAN DER DONK W A, ZHAO H M. Recent developments in pyridine nucleotide regeneration[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14(4): 421-426.
- [53] MARPANI F, SAROSSY Z, PINELO M, *et al.* Kinetics based reaction optimization of enzyme catalyzed reduction of formaldehyde to methanol with synchronous cofactor regeneration[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2017, 114(12): 2762-2770.
- [54] UNLU A, DUMAN-OZDAMAR Z E, CALOGLU B, *et al.* Enzymes for efficient CO₂ conversion[J]. *Protein J*, 2021, 40(4): 489-503.
- [55] WANG X, LI Z, SHI J, *et al.* Bioinspired approach to multienzyme cascade system construction for efficient carbon dioxide reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(3): 962-972.