

LCST 型温度敏感聚合物的研究及其在 钻井液领域的应用进展

王中义^{1,3}, 孙金声^{1,2,3*}, 黄贤斌^{1,3}, 吕开河^{1,3}

[1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102200; 3. 中国石油大学(华东)非常规油气开发教育部重点实验室, 山东 青岛 266580]

摘要: 低临界溶解温度(LCST)型温度敏感聚合物是指聚合物链在相转变温度前呈伸展溶解态、相转变温度后为收缩聚集态的温度敏感型聚合物, 其在环境温度变化刺激下能智能且可逆响应, 已在有机化工、材料科学、生物医学和石油天然气工业等领域得到了广泛研究。该文对不同空间构象的 LCST 型温度敏感聚合物进行了分类, 重点介绍了线形结构、温敏水凝胶、嵌段结构、接枝复合结构和特殊结构的 LCST 型温度敏感聚合物的研究进展; 总结了不同空间构象的 LCST 型温度敏感聚合物在低温流变调控、温敏智能封堵、增黏提切和防漏堵漏钻井液领域的应用现状, 提出了 LCST 型温度敏感聚合物存在的关键问题及其在钻井液领域的应用前景。

关键词: 温度敏感聚合物; 钻井液; 低温流变调控; 智能封堵; 增黏提切; 防漏堵漏

中图分类号: TQ630; TE254 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2103-17

Research on LCST-type temperature-sensitive polymers and their application progress in drilling fluids

WANG Zhongyi^{1,3}, SUN Jinsheng^{1,2,3*}, HUANG Xianbin^{1,3}, LYU Kaihe^{1,3}

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; 2. China National Petroleum Corporation Engineering Technology & Research Institute Co., Ltd., Beijing 102200, China; 3. Key Laboratory of Unconventional Oil and Gas Development, Ministry of Education, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Low critical solvation temperature (LCST) temperature-sensitive polymers are temperature-sensitive polymers whose chains present a stretch solution state before the phase transition temperature and a shrink aggregation state after the phase transition temperature. With intelligent and reversible response to ambient temperature change, LCST have been widely studied in the fields of organic chemistry, materials science, biomedicine, and oil and gas industry. In this review, LCST-type temperature-sensitive polymers with different spatial conformations were categorized, with a focus on the research progress on LCST-type temperature-sensitive polymers with linear structures, temperature-sensitive hydrogels, block structures, grafted composite structures and special structures. The application status quo of LCST-type temperature-sensitive polymers with different spatial conformations in drilling fluids, such as low-temperature rheology control, temperature-sensitive intelligent plugging, viscosity enhancement and cutting, and leakage prevention and plugging, were summarized. Finally, the key problems of LCST-type temperature-sensitive polymers and their application prospects in the field of drilling fluids were discussed.

Key words: temperature-sensitive polymers; drilling fluids; low-temperature rheology control; intelligent plugging; viscosity enhancement and cutting; leak prevention and plugging

收稿日期: 2023-09-20; 定用日期: 2023-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230790

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(51991361); 国家自然科学基金项目(52374024); 中石油科学研究与技术开发项目(2022ZG06)

作者简介: 王中义(1996—), 男, 博士生, E-mail: wzy0512xx@126.com。联系人: 孙金声(1965—), 男, 教授, E-mail: 20160048@upc.edu.cn。

刺激响应型聚合物又被称为智能聚合物,可以通过可逆或不可逆地改变自身的物理和/或化学性质,对外界环境刺激进行响应^[1-2]。这些外界刺激包括 pH、温度、光、电磁场、机械力、各种小分子和生物分子等。而在外界刺激中,温度这一环境因素较易改变及控制,因此,温度敏感聚合物是一种研究非常广泛的智能聚合物^[1]。

温度敏感聚合物是指在环境温度刺激下,其自身的物理化学性质发生急剧和不连续变化的一类聚合物^[1-2]。在此过程中发生变化的温度称为相转变温度(T_{cp}),响应过程中往往伴随着明显的相分离、溶胀变化等现象^[3-4]。对于温度敏感聚合物/溶剂体系,根据相转变温度时相态变化的不同,将其分为低临界溶解温度(LCST)或高临界溶解温度(UCST)^[4]转变体系。LCST 型温度敏感聚合物,是指在温度高于 T_{cp} 时由于疏水作用使聚合物链为收缩聚集态;而当温度低于 T_{cp} 时,聚合物链与周围水分子间的氢键作用增强而呈现出伸展溶解态的温度敏感聚合物^[5]。LCST 型温度敏感聚合物在受到外部环境温度变化的刺激下,发生的响应具有智能且可逆的特点,受到了专家学者们的广泛关注,现阶段的应用领域主要集中在组织工程、液相色谱、药物传输、生物分离以及少数商业应用上^[6]。

聚合物材料在钻井液领域的防漏堵漏、流变调控和井壁稳定等方面得到了广泛的应用^[7-8]。但是随着油气勘探开发向深地、深水 and 非常规地层的不断推进,井筒温度范围由常规的“常温-高温”不断拓宽,向“低温-高温”甚至“低温-超高温”推进^[9-11]。井筒温度条件的变化和地层地质条件的复杂性,使聚合物材料对不同温度的自适应能力和材料自身的指向性能的要求不断提升,常规的聚合物材料难以满足“低温-超高温”的温度变化维度,以及对目标温度区域的指向性等复杂问题^[12-14]。针对此类挑战,除了提升钻井液的抗温和耐温性能之外,利用温度敏感聚合物在外部温度变化下的响应行为,响应前后的亲疏水平衡变化带来的“溶解-聚集”、“分散-自组装”和“疏水缔合成膜”等特殊相态变化。增强钻井液体系的指向性和对温度的响应能力也是一种解决方式^[15]。

该文在介绍 LCST 型温度敏感聚合物的基础上,根据温度敏感聚合物的空间构象进行分类,重点介绍了线形结构、温敏水凝胶、嵌段结构、接枝复合结构和其他特殊结构的 LCST 型温度敏感聚合物的研究进展^[16]。结合应用实践以及不同类型温度敏感聚合物自身特性,基于对不同空间构象的温度敏感聚合物的应用情况进行分析总结,明确了目前温度敏感聚合物存在的关键问题。总结了温度敏感

聚合物在钻井液低温流变调控、智能封堵、增黏提切和防漏堵漏等领域的研究现状和应用前景。

1 LCST 型温度敏感聚合物研究进展

聚合物在溶液中自身的亲疏水性的变化导致聚合物链形态的变化,从而影响其与水分子之间的相互作用,故 LCST 型温度敏感聚合物的温敏性可归因于结构中亲水性和疏水性成分之间的平衡随温度的变化^[17]。LCST 型温度敏感聚合物/溶剂体系在相转变过程中,溶剂与单体的相互作用会发生破坏,从而打破其内部亲疏水平衡,影响体系的内部结构,最终产生相态上的改变^[18-19]。发生响应时,不同空间构象的 LCST 型温度敏感聚合物的相态变化不同,如“溶解-聚集”、“溶胀-收缩”、“分散-自组装”、“分散-聚集”等^[19-20]。

1.1 线形结构

线形结构的 LCST 型温敏聚合物在相转变温度前后存在“溶解-不溶”的特殊结构变化^[21](图 1)。利用这种特殊的结构变化,进一步引入亲疏水单体来改变共聚物中的亲疏水基团的比例,从而改变此类聚合物的 LCST,拓宽材料的温度应用范围,进一步探索其温度敏感机理、研究结构与性能的关系^[22]。利用其在相转变温度前后的“溶解-不溶”的特殊结构变化,线形 LCST 型温度敏感聚合物在温敏增稠、细胞培养、重金属离子去除等方面得到了广泛的应用。

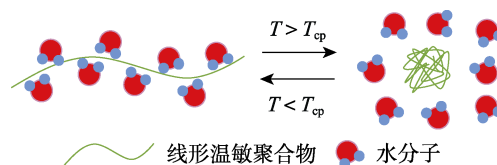


图 1 线形 LCST 型温度敏感聚合物相转变示意图^[21]
Fig. 1 Schematic diagram of phase transition of linear LCST-type temperature-sensitive polymer^[21]

通过线形温敏聚合物在高于 LCST 后的分子链蜷曲,增强水溶液分散体系的黏度,在食品工程、油气采收领域得到了广泛的研究^[3]。在油气采收领域中,丙烯酰胺类共聚物作为常规增稠剂,具有合成简单、应用方便简易的特点^[23]。因此,可将具有温敏效应的单体引入到丙烯酰胺类共聚物的合成中,制备具有温敏增稠作用的温敏缔合共聚物^[24-25]。在具有一定抗温性能的同时,该温敏缔合共聚物的增稠效果随共聚物质量浓度及外加盐溶液浓度的增加而增强,有效地弥补了大多数聚合物在亲水性溶液分散体系中“升温变稀”的特点。

而在细胞培养方面,由于细胞通常具有黏附在疏水表面而自发脱离亲水表面的事实。有学者^[26-27]

将线形的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 固定在聚苯乙烯 (TCPS) 材料的培养皿表面, 并将细胞在此类培养皿表面进行培养。如图 2 所示, 当温度高于 LCST 时, PNIPAm 链呈现疏水性, 培养皿表面具有亲脂特性, 利于细胞的黏附和聚集。而在细胞成熟后, 环境温度低于 LCST 时, PNIPAm 链呈亲水性, 导致细胞从培养皿表面分离。该技术利用 LCST 型温敏聚合物在响应前后自身的亲疏水性的变化, 将细胞从培养到汇聚, 不使用蛋白分解酶, 从而获得连续的细胞片, 为细胞培养带来了一定的便利。

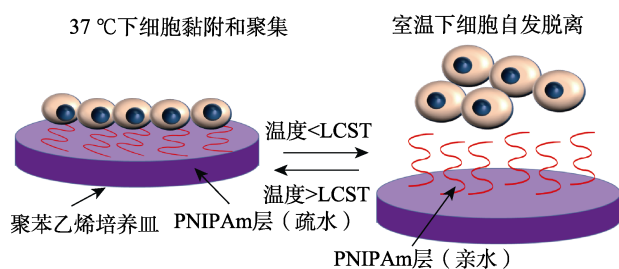


图 2 线形 LCST 型温敏聚合物用于细胞培养^[26-27]

Fig. 2 Linear LCST-type temperature-sensitive polymers for cell culture^[26-27]

同样的, 利用温度敏感聚合物响应后自身亲疏水变化对不同性质的介质进行吸附, 对水相环境中重金属离子或劣质固相进行吸附并去除。TIAN 等^[28]制备了温度敏感聚合物 2-羟基-3-丁氧基丙基羟乙基纤维素 (HBPEC), 通过浊点萃取法, 利用 HBPEC 的温敏效应去除水溶液中的尼罗红 (见图 3), HBPEC 对水溶液中的尼罗红去除率达到 99.4%, 而且回收效率和最大负载量随循环次数的增加几乎没有损失。说明温度敏感聚合物具有作为萃取材料的潜力, 在重金属离子去除、水质净化等领域具有一定的应用前景。

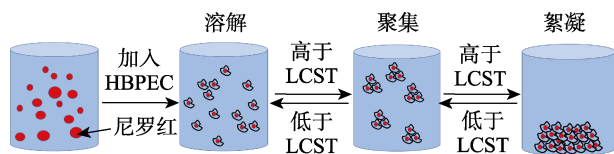


图 3 线形 LCST 型温敏聚合物用于水相重金属离子的去除^[28]

Fig. 3 Linear LCST-type temperature-sensitive polymer for removal of heavy metal ions in aqueous phase^[28]

线形温敏聚合物虽能够通过其特殊结构变化在多领域得到一定的应用, 但在更深入和复杂的研究中, 线形温敏聚合物的结构较为单一, 难以满足日渐严格的性能要求。线形温敏聚合物多作为基体或前置体参与复杂功能聚合物的构建, 通过更加复杂的结构与其他功能性单体的结合来构建目标产品。

1.2 温敏水凝胶

温敏水凝胶通常含有大量的亲疏水基团, 在环

境温度的变化下, 亲疏水基团之间相互作用力的变化会改变温敏水凝胶内部氢键的相互作用力, 使其自身的溶胀度随着温度的变化发生显著变化^[29]。如图 4 所示, 当环境温度低于 LCST 时, LCST 型温敏水凝胶溶胀, 当环境温度高于 LCST 时则其收缩^[30]。这是因为, 随着温度的升高, 水凝胶的大分子链聚集和收缩, 导致溶胀度下降。利用 LCST 型温敏水凝胶在相转变温度前后能够发生“溶胀-收缩”的结构变化, 其在药物释放、酶的固定、物质分离和智能驱动等研究方面得到了一定的发展^[31-32]。

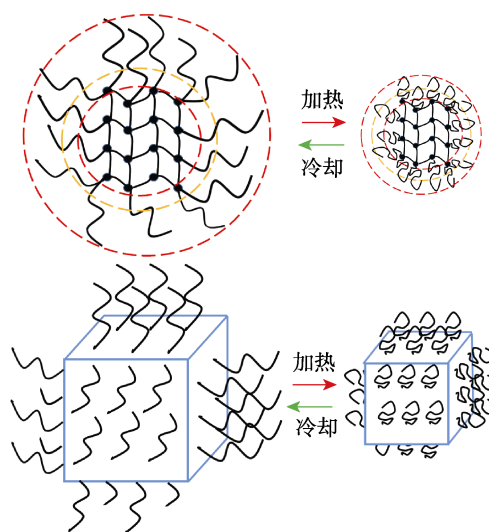


图 4 温敏水凝胶“溶胀-收缩”示意图^[29]

Fig. 4 "Swelling-contraction" of temperature-sensitive hydrogel^[29]

针对某些药物的半衰期短导致在使用过程中需要多次给药的临床问题, 利用温敏水凝胶的“溶胀-收缩”的结构变化, 在药物载体中引入温敏水凝胶作为温控开关, 在载体运输药物进入靶位置后进行释放是一种有效的手段^[33-35]。如图 5 所示, LCST 型温敏水凝胶的药物释放方式分为 2 种: 一种是利用温敏水凝胶在温度低于 LCST 时溶胀吸附药物, 温度高于 LCST 时收缩向外释放药物; 另一种是利用在高于 LCST 时, 水凝胶表面收缩形成薄而致密的皮层, 阻止水分和药物释放。温度降低皮层消失, 内部药物向外自由扩散^[33]。此类技术具有安全性好, 药物释放时间持续长的优点, 已经得到了深度的发展和应用^[36]。

酶作为重要的生物催化剂, 具有高度特异性和高催化效率的优点, 故而如何多重复、高效率地利用酶, 成为难题^[37]。而酶的固定是通过物理或化学方法, 结合水溶性的酶和非水溶载体, 制备出既有酶的活性又可重复利用的新型功能材料^[38-39]。可利用 LCST 型温敏水凝胶在相转变温度前后能够发生“溶胀-收缩”的结构变化, 来结合或释放酶分子,

达到固定酶的作用^[40]。黄婧欣等^[41]结合水凝胶的多孔特性,严格控制温敏水凝胶的平均孔径和 LCST,制得了平均肌酸激酶固载量 24.77 mg/g 和平均酶活 9.67 U/g 的多孔水凝胶,该 LCST 型温敏水凝胶良好的选择性和温度响应性,对实现酶的高效利用具有很好的借鉴意义。

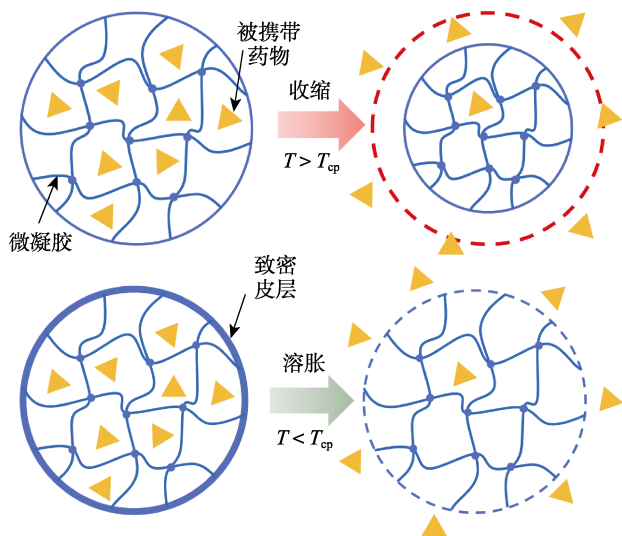


图 5 温敏水凝胶负载与释放药物示意图^[33-35]

Fig. 5 Schematic diagram of drug loading and release of temperature-sensitive hydrogels^[33-35]

另外,通过控制温度来控制温敏水凝胶膨胀吸水 and 收缩排水,可实现智能调控重金属离子的吸附与解吸附^[42-43]。黄鑫等^[44]采用自由基聚合法,先用丙烯酸(AA)改性壳聚糖(CS),再以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)和改性后的壳聚糖(AA-co-CS)为主链单体,制备了 AA-co-CS/NIPAm 温度敏感型水凝胶。利用水凝胶对水相中重金属离子的吸附作用,结合 LCST 型温敏水凝胶的升温收缩排水的特性对水相中的部分离子进行物质分离,达到去除水中的特定重金属离子的目的。吸附前后凝胶表面形貌如图 6 所示,吸附后水凝胶表面检测出明显的元素和形态变化。AA-co-CS/NIPAm 改性水凝胶对 U(VI)去除率达到 95.59%,而且经过 5 次吸附(20 °C)-解吸(40 °C)后,对 U(VI)的去除率仍保持在 78.39%。

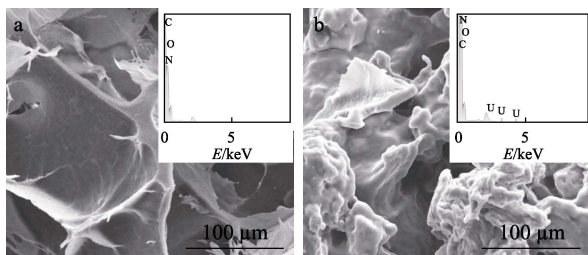


图 6 吸附前(a)后(b)凝胶表面形态与元素变化(插图)^[44]
Fig. 6 Changes in gel surface morphology and elements before (a) and after (b) adsorption^[44]

而 LCST 型温敏水凝胶在响应过程中存在的“溶胀-收缩”的体积相变,也为其在智能驱动中的制动行为提供了驱动力,从而对相应的软体结构或者通道等结构进行驱动^[45-46]。XU 等^[47]通过 NIPAm 与 AA 的共聚,并引入与链上官能团配位的 Fe^{3+} ,制备了一种温敏水凝胶。通过 Fe^{3+} 的作用,该水凝胶的极限机械强度提升了 740%,而失效延迟时间仅降低 13%,最终机械韧性提升了 594%。该凝胶在高于 LCST 时的溶胀比较低于 LCST 时下降 24%~73%,具有显著的温敏形变特征,将这种膨胀-收缩的体积相变转化为机械功,进一步驱动相应的组织或者结构,能够作为温敏驱动器应用在软体机器人中。

除此以外,LCST 型温敏水凝胶还在免疫抗菌、色谱固定相的修饰等方面得到了长足的发展,取得了一定的成果和进步^[48-49]。简而言之,LCST 型温敏水凝胶在温度响应方面的研究已经十分成熟深入,在引入亲疏水单体来调节温敏水凝胶的 LCST,强化温敏水凝胶的响应能力之外,引入其他功能性单体或者无机纳米粒子,形成具有多重响应的智能型凝胶,也是现阶段研究的热点。

1.3 嵌段结构

相较于无规线形 LCST 型温敏聚合物,嵌段结构 LCST 型温敏聚合物由于不同嵌段结构自身的均一性,聚合物分子链的不同部分在相转变温度前后会呈现不同的性质^[50]。如图 7 所示,嵌段结构 LCST 型温敏聚合物一般在温敏链段外还具有亲水或者疏水链段,温度可以改变温敏链段与水之间的氢键作用,进而改变此段结构的亲疏水性,此类嵌段共聚物能够分散在溶液中,形成具有核壳结构的胶束、囊泡、纳米粒子或者纳米胶囊。并通过温度控制其在水溶液中的形态变化,造成“溶解-自组装”或者“自组装-收缩”的特殊形态变化^[16]。

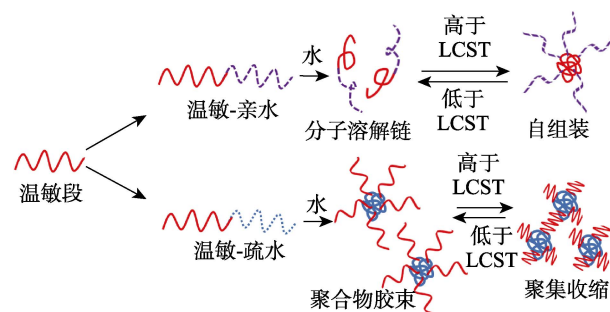


图 7 不同类型温敏嵌段共聚物的响应方式^[16]

Fig. 7 Response modes of different types of temperature sensitive block copolymers^[16]

嵌段共聚物的相转变温度和水溶液中的形态均可以通过聚合物的合成进行调控^[51]。利用嵌段结构 LCST 型温敏聚合物中存在的氢键作用力和疏水作

用变化来进行药物负载和温度可控的药物释放, 其在相转变温度前后的结构和性能变化, 在生物医学领域具有很大的应用潜力^[52]。

在“温敏-亲水”、“温敏-疏水”的嵌段结构温敏聚合物的基础之上, 引入多嵌段结构或刺激响应链段, 也是现阶段研究的重点之一^[53]。翟文韬等^[54]采用可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT), 以丙烯酸六氟丁酯 (HFBA) 和 NIPAm 为原料, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 合成了温敏型两亲三嵌段聚合物 (PNIPAM-PHFBA-PNIPAM), 温度响应方式见图 8。由于含氟嵌段的引入, 合成的两亲三嵌段共聚物保持了良好的温敏性, LCST 最高达 33.5 °C。聚合物易发生微相分离, 能在较低浓度下自组装为稳定均匀的纳米级胶束, 临界胶束质量浓度 (CMC) 为 0.006 g/L, 具有良好的药物负载能力。

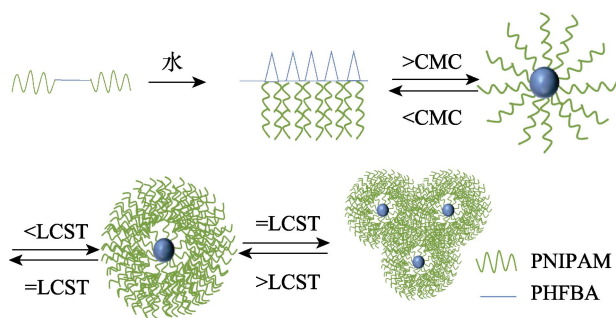


图 8 两亲三嵌段聚合物 PNIPAM-PHFBA-PNIPAM 的温度响应方式^[54]

Fig. 8 Temperature response mode of amphiphilic triblock polymer PNIPAM-PHFBA-PNIPAM^[54]

另外, 基于温敏嵌段共聚物的聚合物胶束可以通过聚合物之间的疏水相互作用形成, 也可以引入壳或核交联以改善胶束在体内的稳定性和灵敏度^[55]。将无机材料和温度敏感嵌段聚合物进行共聚, 得到有机-无机杂化的嵌段共聚物, 利用无机材料较高的硬度和强度, 对有机高分子材料的易氧化和分解的缺点进行补充, 同时也使产物具有有机高分子材料本身的强可塑性和延展性, 进一步拓宽嵌段共聚物的应用范围, 也是当前研究的方向之一, 但是此类反应的体系稳定性难以控制, 仍存在问题^[56]。嵌段结构 LCST 型温敏聚合物在药物的可控释放方面得到了充分的理论研究, 但是在其生物相容性、细胞毒性等生物学方面的性质研究还不够充分, 部分仍局限在体外理论研究, 距离临床应用还处在起步阶段。

1.4 接枝复合结构

一方面由于温敏聚合物的机械强度不足, 需借助其他材料的刚性来提升其强度, 获得力学性能优良的温敏材料; 另一方面也可以接枝其他功能基团, 改变物理性能的同时拓宽材料的应用范围^[57-58]。现

阶段研究较多的接枝复合结构 LCST 型温度敏感聚合物有两大类: 一类是将具有温度敏感特性的链段接枝到某些线形聚合物或将其其他功能性单体、亲疏水单体等接枝到温敏聚合物上^[59]。通过高密度地接枝具有温敏特性的链段, 研制具有长侧链特性的温敏聚合物刷材料^[60]。该温敏刷状共聚物的相转变温度区间窄, 且具有明显的盐析效应, 在生物材料领域具有很好的应用前景。

另一类是以高分子材料为基材, 如纤维、棉织物、塑料等, 在其上接枝不同的温度敏感基团, 从而得到具有温度敏感特征性的复合功能高分子材料^[61-62]。刘孜典等^[63]应用大气压等离子体, 直接引发聚合接枝的方法在棉织物表面引入 PNIPAm。接枝后的棉织物具有明显的温度敏感性, 在 32 °C 附近呈现出“开关效应”, 有望发挥蓄热调温、可控释放等作用。通过 SEM 观察棉织物处理前后表面形貌的变化, 未处理的棉织物具有比较光滑的表面, 而经过接枝处理的棉织物表面可见明显聚合物层, 见图 9。钟海艺等^[64]以 6,7-二羟基香豆素为模板分子, 纳米 SiO₂ 为 NIPAm 的表面载体, 采用沉淀聚合法合成了 6,7-二羟基香豆素温敏表面分子印迹聚合物。该产物能够有效地对 6,7-二羟基香豆素进行选择性吸附, 该温敏表面分子印迹聚合物的质量浓度为 0.8 g/L 时对 6,7-二羟基香豆素的吸附量可达 21.85 mg/g。该研究可为天然药物中香豆素类成分的分离纯化、富集提供新的方法与思路。但是复合材料的高成本、难合成等问题, 仍然给接枝复合结构 LCST 型温度敏感聚合物制备和应用带来了一定的阻碍和挑战。

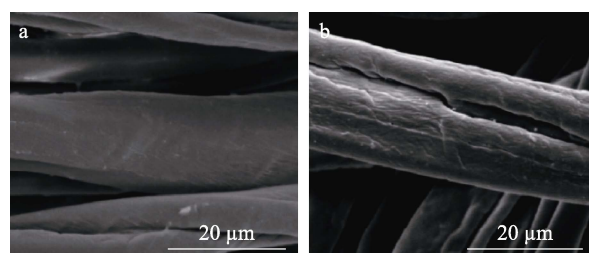


图 9 棉织物处理前 (a) 后 (b) 表面形貌的变化^[63]
Fig. 9 Changes in cotton fabrics before (a) and after (b) treatment^[63]

1.5 特殊结构

随着科技的不断发展, 简单线形结构的聚合物已经很难满足各行业的需求, 而聚合物结构一定程度上决定了聚合物的性质, 从结构入手来拓宽和丰富高分子材料性质, 进而出现了众多拓扑学结构复杂的聚合物, 常见的结构包括: 树形、星形等^[65-66]。将 LCST 型温敏聚合物与这类具有特殊结构的复杂共聚物结合, 制备具有更新颖和复杂性能的特

殊结构的 LCST 型温敏聚合物, 受到了人们的广泛关注^[67-68]。

星形聚合物是 1 种特殊的支化型大分子, 是指在 1 个中心耦合 3 条或 3 条以上相同或者不同聚合物链(无主、支链区分)的一类聚合物^[69]。星形聚合物独特的结构带来了较大的“核”、“壳”密度差, 这种独特的空间结构也赋予了它特殊的物理化学性质^[70-71]。此外, 不少研究也证实, 星形构造对聚合物的温敏行为有明显的影 响。在具有明显的星形或球状形貌的前提下, 其温敏效应能够出现相变迅速、滞后效应小的新特性^[72]。

树形聚合物是每个重复单元上带有树枝化基元的一类新型非线性形聚合物。此类特殊结构使其具有诸多优异的特征, 如结构高度支化而富含空腔、单分子尺寸低、表面富集官能团等^[73-74]。将树形聚合物与温敏聚合物的智能行为特点相结合而形成的温敏树形聚合物的相关研究工作已有了较大的发展, 在生物医用材料、智能催化剂、智能传感器、多功能材料等研究领域具有重要的研究价值和应用前景^[68,75-76]。

虽然, 对具有特殊结构的温敏聚合物的研究在制备方法和性能探究方面已很多。但是, 相较于其他温敏聚合物, 具有复杂拓扑结构的温敏聚合物的温敏机理还需要进一步的探究。同时, 进一步拓宽此类温敏聚合物在不同领域的应用研究也是值得关注的。温敏聚合物在其 LCST 前后, 流体力学体积和分子构象发生了显著变化。改变聚合物主链和侧链结构等因素, 聚合物链上的亲水性和疏水性部分的平衡和混合自由能发生变化, 聚合物的 LCST 可以在较宽的范围内调节, 也可以改变温敏性响应的幅度、温度范围和灵敏度。如表 1 所示, 不同分子构象和结构的温敏聚合物的响应行为明显不同。

表 1 不同分子构象温敏聚合物的响应行为区别
Table 1 Differences in response behavior of temperature-sensitive polymers with different molecular conformations

分子构象	响应行为	特点
线形结构	溶解-不溶	结构单一, 多为基体或者前置体
温敏水凝胶	溶胀-收缩	通过响应行为运输、释放或者吸附相应离子
嵌段结构	溶解-自组装、自组装-收缩	通过响应行为形成核壳结构的胶束、囊泡、纳米粒子或者纳米胶囊
接枝复合结构	分散-聚集	借助刚性或功能性基体的特点同时发挥温敏作用
特殊结构	结构复杂-结构聚集	本身结构复杂, 温敏作用相变迅速、滞后效应小

2 LCST 型温度敏感聚合物在钻井液领域的应用

将温敏单元引入到钻井液用聚合物材料中, 制备具有温度敏感特性的钻井液用处理剂, 提升钻井液体系对温度的自适应性, 提升对特定温度地层的响应能力, 以应对更加复杂的温度环境^[77-78]。以下主要阐述温敏聚合物在低温流变调控、温敏智能封堵、增黏提切和防漏堵漏等钻井液领域的应用。

2.1 低温流变调控

深水钻探过程中, 即便是在热带海域, 海底温度也相对较低, 一般在 4 °C 左右, 有的地区甚至低至 -3 °C。海水的低温特性对钻井液性能有严重影响, 主要体现在低温下钻井液明显稠化, 循环当量密度增大, 套管鞋处易漏失, 严重影响了钻井工程的安全、经济 and 高效进行^[9,79]。为了解决这些问题, “恒流变”的概念已经在深水钻井液应用中得到了发展。

“恒流变”最早是针对油基/合成基钻井液提出的, 是指在较大的温度范围(4~50 °C)内, 钻井液能够保持相对稳定的 6/3 转读数和初/终切力^[80]。将恒流变性引入到水基钻井液中, 由于分散体系的区别, 水在低温黏度会上升; 而且当链长过长或支链过多时, 聚合物由于分子缠结, 而在低温下增加钻井液体系的黏度; 黏土在低温下也具有增黏的特性, 这些情况均不利于深水钻探过程中的水基钻井液的低温流变调节^[81]。近年来, 利用 LCST 型温敏聚合物的“低温溶解-高温不溶”的特性, 研发了多种具有温敏特性的流型调节剂, 能够达到低温不敏感, 升温增黏的效果, 为水基钻井液的“恒流变”技术的发展提供了一定的技术基础和研究方向。

最初, 有学者将线形温敏均聚物作为流型调节剂加入到水基钻井液中。徐加放等^[82]通过自由基聚合的方式, 合成了 LCST 为 32 °C 的聚 *N*-乙烯基己内酰胺(PNVCL)来调节水基钻井液的“恒流变”性能。合成的 PNVCL 抗温达到 120 °C、能够耐受质量分数为 20% NaCl 或 1% CaCl₂。加入 PNVCL 的水基钻井液体系在 4~60 °C 内塑性黏度、表观黏度、动切力变化率均减小 50% 以上, 有效地改善了水基钻井液的低温流变性。图 10 为 PNVCL 对深水水基钻井液的低温流变性调控机理。相比于传统的线形温敏聚合物在水溶液环境中的“溶解-不溶”相转变变化, 在水基钻井液环境中由于膨润土颗粒的存在, 低温时小相对分子质量的 PNVCL 能够通过竞争吸附与膨润土颗粒结合, 并拆分网状结构, 降低钻井液的黏度。温度高于 LCST 后, PNVCL 还能够与膨润土颗粒解吸附, 恢复体系中高分子聚合物的增黏作用。该研究为

深水水基钻井液的低温流变调控奠定了一定的基础。

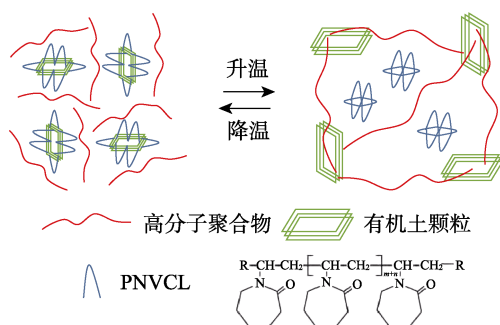


图 10 PNVL 对深水水基钻井液低温流变性调控机理^[82]
Fig. 10 Mechanism of low-temperature rheology regulation of deepwater water-based drilling fluids by PNVL^[82]

随着深水钻井的不断深入,对水基钻井液的“恒流变”性能要求也逐步提升。为了应对此类情况,通过亲疏水单体对单一温敏均聚物进行改性,制备了具有更优异性能的流型调节剂,也得到了了一定的研究与发展。吕开河等^[83]以 NIPAm 和丙烯酰胺 (AM) 为单体,合成了一种 LCST 为 39 °C 的温敏聚物流型调节剂 PNAAM。将 PNAAM 和黄原胶 (XC) 在膨润土质量分数为 4% 的膨润土浆环境下对比发现, PNAAM 的表观黏度 (AV)、塑性黏度 (PV) 和动切力 (YP) 的流变参数比值为 $AV_{4\text{ }^{\circ}\text{C}} : AV_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.43 : 1$ 、 $AV_{4\text{ }^{\circ}\text{C}} : AV_{65\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.75 : 1$ 、 $PV_{4\text{ }^{\circ}\text{C}} : PV_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.29 : 1$ 、 $PV_{4\text{ }^{\circ}\text{C}} : PV_{65\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.80 : 1$ 、 $YP_{4\text{ }^{\circ}\text{C}} : YP_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.80 : 1$ 、 $YP_{4\text{ }^{\circ}\text{C}} : YP_{65\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1 : 1.09$, 恒流变性能优于 XC。为深水水基钻井液的恒流变性能的发展提供了一定的理论可行性。但是没有对温敏聚合物的作用机理和体系性能进行更深入的研究和评价。

温敏聚合物在水基钻井液低温流变调控的作用机理研究方面,丁廷稷等^[84]以 *N*-乙烯基己内酰胺 (NVCL) 和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺 (DMAM) 为单体,制备了温敏共聚物 [P(NVCL-co-DMAM)]。该产物的 LCST 为 33 °C 并且具有 2000 g/mol 的小摩尔质量。在钻井液中能够耐受 150 °C 的高温、耐盐性能良好。如图 11 所示 (配方 1[#] 为未加入温敏聚合物的钻井液体系), 加入该温敏共聚物的钻井液体系 (配方 2[#]) 在 4~60 °C 下, AV、PV 和 YP 的变化率均减小 20% 左右。P(NVCL-co-DMAM) 对深水水基钻井液的低温流变性调控机理见图 11。P(NVCL-co-DMAM) 能够在低温时抢夺高分子添加剂的吸附位置,从而降低体系黏度;高温时使膨润土与高分子处理剂重新结合形成网状结构,使钻井液黏度得以恢复。虽然在使用亲水单体对线形温敏聚合物的改性和其在水基钻井液低温流变调控的机理进行了一定的研究,但是使用该类温敏聚合物作为核心的深水水基钻井液体系的研制没有得到进一步的实验研究。

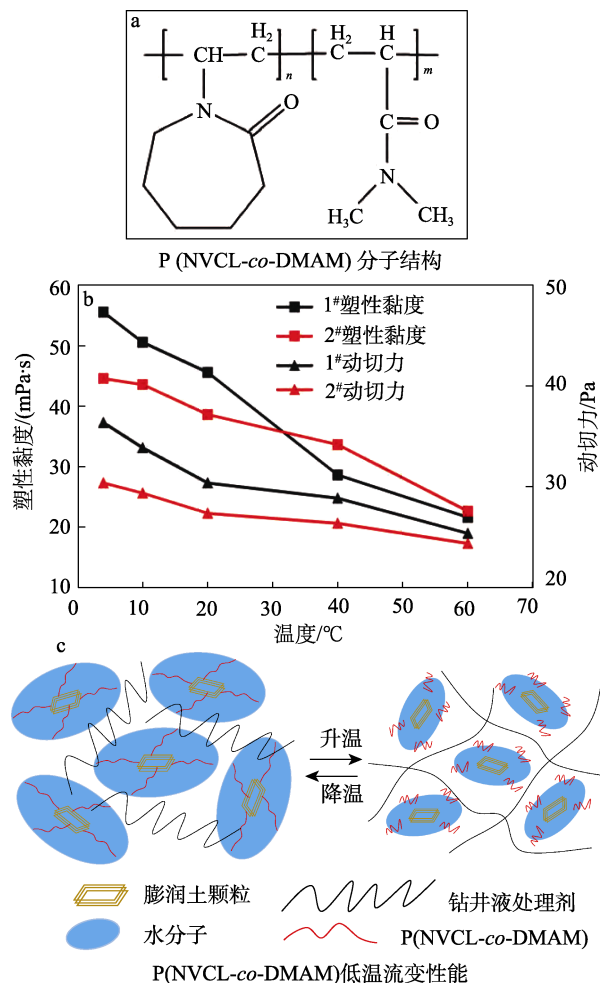


图 11 P(NVCL-co-DMAM) 的分子结构 (a)、低温流变性 (b) 和低温流变性调控机理 (c)^[84]

Fig. 11 Structure (a), low-temperature rheology (b) and mechanism of low-temperature rheology modulation of P(NVCL-co-DMAM) (c)^[84]

研究表明,水基钻井液的低温流变性突变点在 20~30 °C^[81]。而在线形温敏均聚物的改性上,大量使用亲水单体,容易提升产物的 LCST,从而影响流型调节剂的低温流变调控能力;且过量亲水单体的加入会影响产物的亲疏水平衡,使温敏作用“消失”;疏水单体的引入虽然会提升温敏作用的响应强度,但是过量引入也面临产物亲疏水平衡的调节问题^[85]。

在平衡产物的亲疏水性的基础上,制备温敏共聚物,并以其为核心搭配相关其他处理剂,形成具有“恒流变”特性的水基钻井液体系的研究也得到了的进展。陈亮等^[86]以 AM、NVCL、二乙烯基苯和烯丙基磺酸钠为单体,合成了 LCST 为 27 °C 温敏共聚物 (ASSN),并以 ASSN 和香豆胶复配,制备了流型调节剂。以流型调节剂为核心,配合其他处理剂,设计了深水恒流变无固相储层钻井液。该钻井液体系抗温 130 °C,热滚后 4、25、50 °C 的 PV 和 YP 分别为 27、24、22 mPa·s 和 13、12、11 Pa,在 4~50 °C 下达到了“恒流变”的效果。

除了将线形温敏聚合物作为流型调节剂引入至深水水基钻井液中外,使用温敏单体对纳米材料进行改性获得的接枝共聚物,也可以作为流型调节剂提升钻井液体系的“恒流变”性能。CHENG 等^[87]以改性后的纳米 SiO₂ 为基体、NIPAm 为温敏单元,合成了 LCST 为 35 °C 的温敏纳米 SiO₂ (NIPAM/nano-SiO₂)。该温敏纳米 SiO₂ 具有明显的温敏增稠作用,且能够有效地减缓水基钻井液的低温增稠作用。不同温度(60 和 25 °C)下,基浆的黏度比为 1.17,含质量分数为 1.0% NIPAM/nano-SiO₂ 的钻井液的黏度比为 1.06,温敏增稠作用明显。当温度从 25 °C 降至 4 °C 时加入质量分数 0.5% 和 1.0% NIPAM/nano-SiO₂ 的钻井液的黏度增幅均在 30% 以下,其中加入质量分数 1.0% NIPAM/nano-SiO₂ 的钻井液的黏度增幅约为 17%,NIPAM/nano-SiO₂ 在较低温度(4 °C)下可以有效减缓水基钻井液黏度的增加。150 °C 老化后,加入质量分数 1.0% NIPAM/nano-SiO₂ 的水基钻井液仍然保持温敏增稠行为和良好的恒流变性能,是一种潜在的恒流变水基钻井液流型调节剂。

表 2 对不同类型温敏聚物流型调节剂进行了性能对比。

表 2 不同温敏聚物流型调节剂的性能对比
Table 2 Performance comparison of different temperature-sensitive polymer flow regulators

名称	性能	LCST/ °C	应用 情况	参考 文献
PNVCL	抗温 120 °C、耐质量分数 20% NaCl 或 1% CaCl ₂ ; 水基钻井液体系 4~60 °C 内流变参数降低 50% 以上	32	室内 实验	[82]
PNAAM	PV ₄ °C : PV ₂₅ °C = 1.29 : 1、 PV ₄ °C : PV ₆₅ °C = 1.80 : 1、 YP ₄ °C : YP ₂₅ °C = 1.80 : 1、 YP ₄ °C : YP ₆₅ °C = 1 : 1.09, 恒流变性能优于 XC	39	室内 实验	[83]
P(NVCL-co-DMA M)	抗温 150 °C, 水基钻井液体系 4~60 °C 内流变参数降低 20% 左右	33	室内 实验	[84]
ASSN	抗温 130 °C, 钻井液体系热滚后 4、25、50 °C 的 PV 和 YP 分别为 27、24、22 mPa·s 和 13、12、11 Pa, 在 4~50 °C 下达到了“恒流变”的效果	27	室内 实验	[86]
NIPAM/ nano-SiO ₂	抗温 130 °C, 当温度从 25 °C 降至 4 °C 时, 加入质量分数 1.0% NIPAM/nano-SiO ₂ 钻井液的黏度增幅约为 17%	35	室内 实验	[87]

利用温敏聚合物对特定温度的响应行为, 开发

在低温不敏感而升温后发生增稠作用的流型调节剂来提升深水钻井液的恒流变性能的方法, 得到了充分的研究和发展。而在此类温敏型流型调节剂的研究方面, 恒流变性能评价温度范围多为 4~75 °C, 仍未对 100 °C 以上甚至更大尺度的恒流变温度梯度进行深入的评价和研究; 同时, 以此类处理剂作为核心的“恒流变”水基钻井液体系的研究未得到深入发展。另外, 此类处理剂在应用方面也存在一定的不足, 尚未发现此类处理剂在实际应用中的成效。

2.2 温敏智能封堵

在油气资源勘探开发不断向非常规地区转移的过程中, 如页岩地层、致密油气砂岩和深层碳酸盐岩储层等, 这些地层的水敏性强、微纳米孔喉发育带来了井壁失稳和储层污染等问题^[88]。针对此问题, 研发高效封堵剂封堵微纳米孔喉来阻止液相侵入地层, 维护井壁稳定、保护储层, 是解决问题的关键手段^[7]。将温度敏感聚合物引入封堵剂的设计, 不仅能使封堵剂对温度条件具有一定的选择性, 还能够通过温敏作用带来亲-疏水变化, 使产品在吸附于井壁表面后具有疏水成膜作用, 两者协同作用具有更好的封堵防塌性能。其温度指向性和温敏作用对目标地层封堵, 使其具有一定的“智能”行为。

在此类温敏型封堵剂的设计上, 多采用微纳米级的刚性材料作为内核, 使用温敏单体、亲疏水单体和其他功能性单体对刚性材料进行修饰。获得的产品既具有刚性材料的物理封堵性能, 又能够通过温敏单体在响应后的疏水成膜抑制作用下抑制表面的水化, 进一步起到稳定井壁的作用。其中, 王伟吉等^[89]通过 KH570 表面修饰纳米 SiO₂ 后在其表面接枝 NIPAm 和 AA, 制备了 P(NIPAm-co-AA)/nano-SiO₂ 复合温敏封堵剂。随着 AA 摩尔分数的增加(0~30%, 以单体总物质的量计), 产物 LCST 由 57 °C 上升至 92 °C。温度高于 LCST 后封堵剂的阻缓压力传递效果显著, 底压几乎不变, 5 h 内趋于稳定。而且封堵后泥页岩表面呈疏水性, 润湿角为 120°。该温敏封堵剂在温度高于 LCST 后能够同时发挥物理封堵和化学抑制双重作用。

同样的, BAI 等^[90]将 NIPAm 和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)借助硅烷偶联剂乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)接枝到改性后的 SiO₂ 表面上, 合成了一种温敏聚合物封堵剂[P(NIPAm-co-AMPS)/VTMS-SiO₂]。该封堵剂抗温达 130 °C, LCST 为 82.04 °C。加入质量分数 0.8% 该温敏聚合物封堵剂的基浆在 130 °C 老化后的静滤失量(API 滤失量)由 28 mL 减少到 18 mL。并对封堵后泥饼表面的接触角进行了测量, 室温下基浆的泥饼表面完全湿润, 湿润角为 0°; 室温下, 含质量分数 0.8% 温敏聚合物

封堵剂的泥饼表面亲水, 润湿角为 20° , 其在 130°C 下封堵时, 泥饼表面为疏水性, 润湿角为 108° 。接触角实验验证了封堵剂在高温下可以完全阻断水的输送。如图 12 所示, 温敏聚合物能够在高温高压环境下封堵泥页岩表面并在表面形成疏水膜。除具有封堵和抑制效果外, 还具有明显的温敏增稠效应, 在较高温度下可以形成有效的封堵, 但温敏单体的高成本限制了其在钻井工艺中的应用。

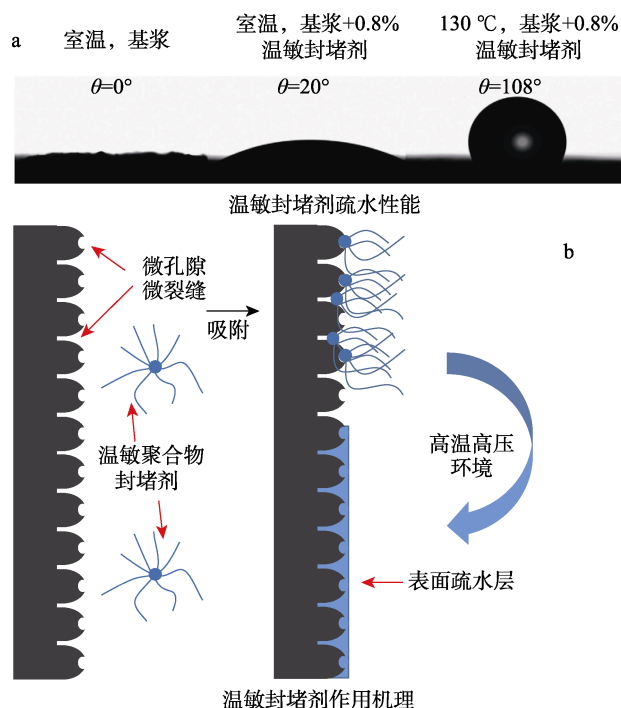


图 12 温敏聚合物封堵剂封堵性能 (a) 和机理示意图 (b)^[90]
Fig. 12 Schematic diagram of plugging property (a) and mechanism (b) of temperature-sensitive polymer plugging agent^[90]

在使用 SiO_2 等活性刚性内核之外, 有学者采用具有可降解特性的聚糖类单体作为内核, 接枝温敏单体和其他功能性单体, 利用温敏聚合物的自组装、温敏增稠、温度指向和可逆特性, 制备了智能封堵材料。LEI 等^[91]研制了羧甲基壳聚糖-聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯-丙烯酸温敏接枝共聚物 (GCOA)。随着亲水单体 AA 添加量的增加, GCOA 的 LCST 从 90°C 升到 110°C 。如图 13 所示, 温度高于 LCST 后, GCOA 纳米胶束具有明显的自组装行为和相态分离现象, 且此时 GCOA 对低渗砂岩和中渗碳酸盐岩岩心封堵率 $>85\%$ 。GCOA 在孔喉空间的可逆滞留和温敏增稠行为使其具有温度指向和自适应封堵能力。这些特性能够实现钻井过程中特定温度段的原位封堵, 并为设计具有可持续和回收价值的智能封堵材料提供了新的思路。

除了优选合适的活性内核作为基体对其进行改性之外, 也可在温敏聚合物复合材料的复配使用上

进行研究。LAI 等^[92]合成了 2 种钻井液添加材料——温度敏感聚合物纳米 SiO_2 复合材料 (SNAS) 和聚 (NVP-TAAC-AMPS) (NTA, 其中 NVP 为 *N*-乙烯基吡咯烷酮, TAAC 为四烯丙基氯化铵)。随着亲水单体 AM 摩尔分数从 0 提升至 10%、20%、30%, SNAS 的 LCST 从 47°C 升至 64°C 、 79°C 、 88°C 。 120°C 老化后, 加入质量分数 1% 的 SNAS 和 1% NTA 后的基浆的高温高压滤失量由 44.9 mL 降至 8.1 mL。压力传递实验发现, 基浆中加入质量分数 1% SNAS 和 1% NTA, 对降低页岩渗透率的效果远远优于基浆 (渗透率降低率 45%~43%), 在 80、90、100、110、 120°C 的渗透率降低率分别为 87.82%、89.67%、92.23%、92.36%、92.86%, 渗透率降低率随温度的升高而上升。SNAS 与 NTA 之间存在多组分协同封堵效应。温度到达 LCST 后, SNAS 进入页岩的纳米孔和裂缝中, 而 NTA 在页岩表面成膜, 形成致密的封堵层, 两者协同作用稳定井壁。另一方面, SNAS 和 NTA 的结构中存在多个阳离子基团, 能够牢固地吸附在黏土颗粒表面, 同时分子链中的疏水基团在页岩表面形成疏水膜, 阻止流体进入页岩。此温敏材料复合体系在复杂页岩地层的水基钻井液中表现出了巨大的潜力。

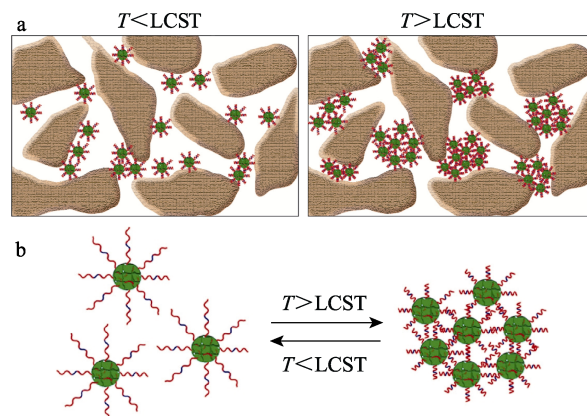


图 13 GCOA 的封堵机理 (a) 与温敏响应聚集行为 (b)^[91]
Fig. 13 Blocking mechanism (a) and temperature-sensitive response aggregation behavior (b) of GCOA^[91]

表 3 对不同类型温敏聚合物封堵剂进行了性能对比。由表 3 可知, 现阶段钻井液中的温敏复合封堵材料的 LCST 多小于 100°C , 且研究多集中于对微纳米孔缝发育地层的封堵, 多通过复合材料自身的刚性进行物理封堵的同时, 借助温敏材料在温度高于 LCST 后“亲水-疏水”的特殊变化形成疏水区域, 又达到化学抑制的效用。但是具有更高 LCST ($>100^\circ\text{C}$) 和更广封堵尺度的温敏封堵剂需要更进一步的研究。

表 3 不同温敏聚合物封堵剂的性能对比
Table 3 Performance comparison of different temperature sensitive polymer blocking agents

名称	特点	性能	LCST/℃	应用情况	参考文献
P(NIPAm-co-AA)/ nano-SiO ₂	温敏单体对刚性材料进行修饰	阻缓压力传递, 5 h 内趋于稳定, 封堵层接触角 120°	57~92	室内研究	[89]
P(NIPAm-co-AMPS)/ VTMS-SiO ₂	温敏单体对刚性材料进行修饰	130 ℃老化后的 API 滤失量 18 mL, 泥饼接触角 108°	82.04	室内研究	[90]
GCOA	可降解材料接枝功能单体	低渗砂岩和中渗碳酸盐岩岩心封堵率>85%	90~110	室内研究	[91]
SNAS/NTA	温敏聚合物复合材料复配使用	高温高压滤失量 8.1 mL, 120 ℃的页岩渗透率降低率为 92.86%	47~88	室内研究	[92]

2.3 增黏提切

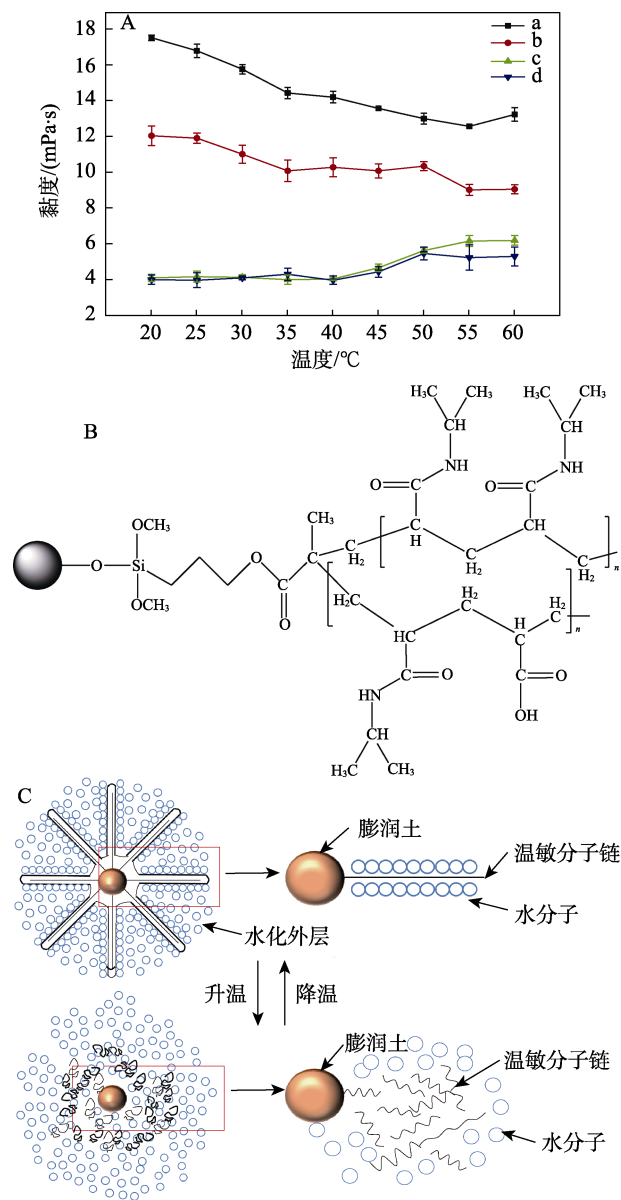
随着勘探开发的不断深入, 深层油气资源逐渐成为我国开发的主要领域^[93]。在向深层、超深层发展的过程中, 地层温度和压力越来越高, 给钻井液的高温稳定性和高密度条件下的悬浮性带来了新的挑战。常规聚合物材料的黏度随温度升高而显著降低, 高温下难以有效地悬浮岩屑, 导致钻井液体系的稳定性下降; 在高密度条件下, 钻井液体系中含有大量的加重材料等固相, 体系黏度切力不足时更易发生沉降分层^[94]。高温下, 传统聚合物处理剂“低温增稠、高温变稀”的先天缺陷仍无法解决高温高密度钻井液的稳定性难题。利用温敏聚合物的低温不敏感、升温增黏的热增稠特点, 是解决此类问题的技术手段之一。部分学者开发了多种具有温敏增稠特性的材料, 以达到对钻井液体系增黏提切的效果。

潘一等^[95]将 NIPAm 接枝在钠基膨润土表面上, 制备了智能温敏膨润土 (NIPAm-B)。相较于常规钠基膨润土, NIPAm-B 的 AV 和 PV 明显降低, 随着温度的升高, NIPAm-B 的 AV 和 PV 逐渐增加, 其流变性在高于 45 ℃后显著改变, 泥浆黏度显著提升, 泥浆的 AV 在 40~60 ℃内提升了 50%, PV 在 55 ℃时基本达到稳定, PV 在 40~60 ℃之间提升了 33%。NIPAm-B 具有良好的温敏特性, 其悬浮液的流变性在 40~60 ℃内表现出稳流特点以及升温增稠的特性。图 14 为智能温敏膨润土温敏响应前后的微观机理变化^[95]。由图 14 可知, 温度升高直至超过 NIPAm-B 的 LCST 时, 智能膨润土单体间将会因其表面的温敏长链的剧烈收缩而相互纠缠, 两膨润土单体间的相互运动也将受到约束, 从而引起膨润土黏度发生转变, 最终致使 NIPAm-B 悬浮液能够感受温度变化的同时, 抵抗“升温降稠”影响, 达到流变性自调节的目的, 为智能钻井液的构建和更多智能钻井液材料的设计提供一定的借鉴意义。

针对水基钻井液中聚合物高温易失效的难题,

解决方案可归纳为 3 个方面: 优化聚合物的分子结构、增强聚合物的聚集态结构、利用纳米技术增强聚合物高温稳定性^[8]。而温敏聚合物的热增稠特性能够有效地增强高温状态下的聚合物聚集形态, 高温下通过疏水缔合作用进一步提升处理剂的稳定性。同时, 将纳米材料引入此类温敏聚合物的设计中, 进一步地提升了产品的抗温性能。陈璐鑫等^[96]以自制温敏单体 (PADA) 和改性纳米 SiO₂ 为主体, 通过原位聚合法制备了一种温敏聚合物/纳米 SiO₂ 复合材料 (N-AMPA)。复合材料在 65~180 ℃具有明显的温敏增稠行为, 增稠率达到 94%。N-AMPA 在 200 ℃老化后仍能够保留 68% 的黏度保留率, 在质量分数 20% 的 NaCl 水溶液中黏度保留率为 63%。N-AMPA 表现出良好的耐温抗盐性能, 对温敏聚合物在高温高密度环境下的研究具有一定的指导意义。

而有学者在引入温敏单体的基础上, 优选其他刚性侧基和耐水解基团, 并且采用共价键交联剂进一步提升分子内的聚集态结构, 制备了能够在超高温环境下仍然具有增黏效果的温敏型聚合物增黏剂。邱正松等^[97]以 NVCL 为温敏性单体, 引入亲水单体苯乙烯磺酸钠 (SSS) 和交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 研制出了一种抗 220 ℃高温的钻井液聚合物增黏剂 (SDTP)。SDTP 在淡水基浆和盐水基浆中经 220 ℃、16 h 老化后的表观黏度保持率分别为 90.81% 和 95.95%, 远远高于 HE300 (淡水 36.36%, 盐水 36.07%) 和 Driscall D (淡水 56.04%, 盐水 44.74%)。NVCL 作为温敏单体, 在温度高于 LCST 的条件下温敏作用会使聚合物溶液产生微相变行为, 从而起到温敏增黏作用。同时, NVCL 和 SSS 的七元环侧链及苯基刚性侧链具有的大空间位阻给主链带来了更强的刚性, 提升了抗温性能。该增黏剂在环渤海湾地区冀东油田深部潜山储层现场得到了成功应用, 能够在超高温、低密度钻井液体系等苛刻条件下有效发挥增黏作用。



a、b—钠基膨润土 AV、PV；c、d—NIPAm-B 的 AV、PV
图 14 智能温敏膨润土流变性能 (A)；智能温敏膨润土结构示意图 (B)；智能温敏膨润土温敏特性示意图 (C) [95]
Fig. 14 Rheological properties of smart temperature sensitive bentonite (A); Schematic diagram of structure of temperature sensitive bentonite (B); Schematic diagram of temperature sensitive properties of temperature sensitive bentonite (C) [95]

油基钻井液中, 由于体系特殊的油包水乳状液体系, 对处理剂的亲疏水性和乳液稳定性能提出了更特别的要求。可在纳米材料的基础上引入温敏聚合物, 通过升温后的疏水作用形成三维网络结构, 以限制分散相液滴的运动, 从而可以降低液滴碰撞和聚并的频率, 有效地提高乳液的稳定性。郭森^[98]制备了一种具有两亲特性的温敏型杂化材料 PNIPAM/SiO₂-D, 将其作为油基钻井液用增黏剂。对比使用商用添加剂羧甲基纤维素的油包水体系, 油水体积比 6 : 4 的钻井液基浆中加入质量分数 1.5% 的 PNM/SiO₂-D 后, 130 °C 的黏度达到 0.1 Pa·s, 使用羧甲基纤维素的油包水体系仅为 0.05 Pa·s, PNM/SiO₂-D 有效增加了油包水基浆的黏度。如图 15 所示, 该增黏剂在达到 LCST 后, 增黏剂在液滴界面膜上的分子链由亲水向疏水转变, 在乳液中相互交联阻碍液滴相互靠近, 有效提高油包水钻井液的黏度, 并且在较高油水比条件下的增黏作用更明显。该材料表现出明显的低温降黏和高温增黏的效果, 作为油包水钻井液增黏剂具有一定的研究潜力。

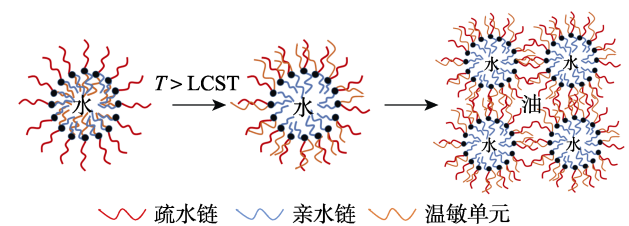


图 15 PNM/SiO₂-D 温敏增黏机理示意图^[98]
Fig. 15 Schematic diagram of PNM/SiO₂-D temperature-sensitive tackifying mechanism^[98]

表 4 对不同类型的温敏聚合物在增黏提切方面的特点进行了对比。由表 4 可知, 高温高密度条件下, 运用温敏单体提升聚合物材料在钻井液处理剂中的各项能力已经得到了一定的研究和长足发展。水基钻井液中, 甚至已经在超高温低密度的环境下得到了一定的现场应用, 后续继续拓宽此类材料在更高温、更高密度环境下的应用是有一定必要的。

表 4 不同温敏聚合物在增黏提切方面的对比
Table 4 Comparison of different temperature sensitive polymers for viscosity enhancement and cutting enhancement

名称	特点	性能	应用情况	参考文献
NIPAm-B	温敏单体接枝膨润土	40~60 °C 内 AV 提升 50%, PV 提升 33%	室内实验	[95]
N-AMPA	温敏聚合物/纳米 SiO ₂ 复合材料	200 °C 老化后黏度保留率 68%, 质量分数 20% NaCl 盐水中黏度保留率 63%	室内实验	[96]
SDTP	温敏共聚物	淡水基浆和盐水基浆中 220 °C 老化后的表观黏度保持率为 90.81% 和 95.95%	成功应用	[97]
PNIPAM/SiO ₂ -D	两亲特性的温敏型杂化材料	油水比 6 : 4 油基基浆中加入质量分数 1.5% 的 PNIPAM/SiO ₂ -D 后, 130 °C 的黏度达到 0.1 Pa·s	室内实验	[98]

2.4 防漏堵漏

井漏作为一种世界性难题,尤其是恶性漏失,不仅损失钻井时间,也容易引起井塌、卡钻等工程事故,甚至使施工井报废,造成巨大的经济损失,严重制约了油气勘探开发的进程^[99]。其中,地层的不均质性和井段温度的不同也对常规防漏堵漏材料的性能提出了新的挑战,常规防漏堵漏材料由于自身尺寸与地层中裂缝开度不匹配,承压能力低,耐温能力差,无法形成有效的封堵架桥结构,导致封堵作业效率低^[100]。针对实际问题,将温敏单体引入防漏堵漏材料的构建中,使产物具有一定的热激活特征和自适应性,为解决复杂裂缝性漏失提供了新途径。常见的温敏堵漏剂多为温敏凝胶堵漏剂、温敏黏连树脂堵漏剂和温敏形状记忆聚合物堵漏剂等^[101]。

温敏凝胶是利用温敏聚合物在响应温度前后的亲疏水作用带来的相互作用力,控制温敏凝胶的成胶温度区间并且提升成胶后的凝胶强度,使温敏凝胶堵漏剂具有更好的指向性和承压能力。张坤等^[102]制备了一种温敏凝胶堵漏剂 BZ-WNJ。BZ-WNJ 的凝胶强度较未进行温敏改性前提高 137%。120 °C 高温滚动 16 h 后,质量分数为 7% 的 BZ-WNJ 形成的固态凝胶强度为 1.324 N,强度较老化前仅下降 15.6%。还可与其他颗粒状、纤维状堵漏剂复合使用,

提升地层承压能力,加入质量分数 7% BZ-WNJ 形成的固态凝胶塞对 3 mm 缝隙板承压 0.9 MPa,加入质量分数为 2% 丙纶纤维和 2% 果壳复配形成的固态凝胶塞,承压可达 2.2 MPa,较单独使用质量分数为 2% 丙纶纤维和 2% 果壳的承压能力提高了 0.9 MPa。温敏凝胶堵漏剂作为一种智能钻井液材料,为钻井液智能化的发展提供了一定的可行性。

LEI 等^[103]将热塑性树脂引入传统封堵材料 LCM (纤维状、片状、颗粒状或混合材料) 中,设计了一种温度响应型黏连堵漏材料 (TALCM),利用高温高压封堵装置,对 TALCM 的封堵性能和机理进行了研究。图 16 展现了 TALCM 的封堵性能与封堵机理。如图 16a 所示,TALCM 在 160 °C 老化后,对狭缝宽度为 1 mm 断裂模型的封堵承压能力达到 14 MPa。同样在 160 °C 老化后,与 LCM 相比,TALCM 可有效地插入 1~4 mm 宽的槽 (图 16b)。而随着裂缝宽度的增大,常规 LCM 的承压能力迅速下降。与传统的 LCM 相比,TALCM 可有效地弥补这些损失。如图 16c 所示,当发生漏失时,将 TALCM 泵入井与裂缝接触时,黏附的 LCM 可通过大分子的扩散与其他颗粒结合,后由能够承受机械和液压载荷的 TALCM 形成密封。与常规的 LCM 相比,TALCM 在封堵裂缝性地层时具有更高的承压能力和成功率。

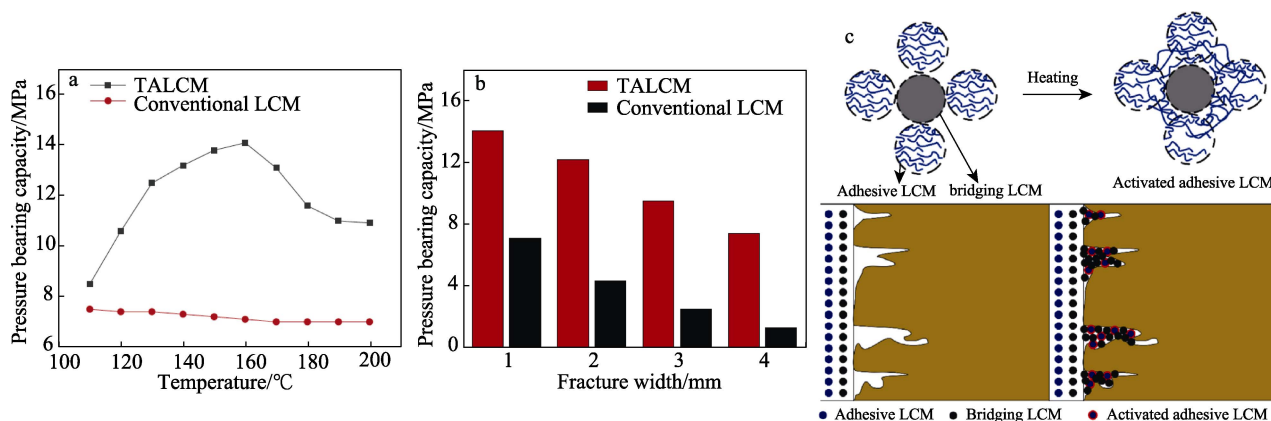


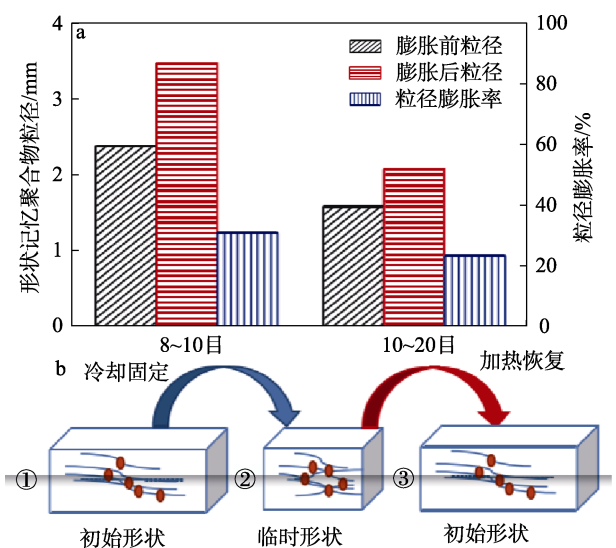
图 16 TALCM 对狭缝宽度为 1 mm 断裂模型的封堵承压性能 (a); TALCM 和 LCM 对狭缝宽度 1~4 mm 断裂模型的封堵承压性能对比 (b); TALCM 的封堵机理 (c) ^[103]

Fig. 16 Pressure-bearing performance of TALCM on a fracture model with a slit width of 1 mm (a); Comparison of pressure-bearing performance of TALCM and LCM on a fracture model with a slit width of 1~4 mm (b); Blocking mechanism of TALCM (c) ^[103]

另外,也可在形状记忆材料中引入温敏基团,利用温敏作用调控形状记忆材料的形变特性,制备具有温控形变的防漏堵漏材料,进一步提升材料的指向性和强度。汤龙皓等^[104]利用温敏形状记忆聚合物温控形变的特征,制备出温敏型堵漏材料 (E-MP)。E-MP 的初始热解温度为 230~258 °C,玻璃化转变温度为 86.2~107.5 °C,耐温性能良好。

如图 17 所示,E-MP 在受热激活后发生了较大幅度的体积膨胀,8~10 目聚合物颗粒的粒径由 2.4 mm 增大至 3.5 mm,10~20 目聚合物颗粒的粒径由 1.6 mm 增大至 2.1 mm,粒径膨胀率分别为 31.4% 和 23.8%。与传统堵漏材料复配后可封堵 3~5 mm 裂缝,楔形长裂缝开度为 3 mm×2 mm 和 4 mm×2 mm 的情况下,100 °C 的封堵突破压力为 12.8 和 11.5 MPa。该研究结

果可为研制和应用新型材料封堵裂缝提供参考。



a—形状记忆聚合物高温激活后的粒径变化；b—形状记忆聚合物堵漏机理示意图

图 17 形状记忆聚合物封堵性能与封堵机理^[104]

Fig. 17 Blocking performance and mechanism of shape memory polymer^[104]

冯杰等^[105]基于温敏型形状记忆材料，研制了一

种具有热激活特性的形状记忆堵漏剂（SMEP）。楔形长裂缝开度 3 mm×2 mm 的情况下，质量分数 2% SMEP（10~20 目）+3% SMEP（20~40 目）+1% SMEP（40~80 目）的堵漏体系 80 ℃封堵层突破压力为 3.5 MPa、100 ℃封堵层突破压力为 6.7 MPa。

而同样配比和加量的碳酸钙颗粒、弹性橡胶颗粒的 100 ℃封堵层突破压力为 2.7 和 1.9 MPa。该堵漏剂达到激活温度前不发生膨胀；进入漏层达到激活温度后，随温度的升高，粒径增长率逐渐增大，完全膨胀后粒径增长率 > 55%，在井下高温环境中能够发挥架桥封堵作用。

表 5 对不同类型的温敏聚合物在防漏堵漏方面的特点进行了对比。由表 5 可知，将温敏形状记忆聚合物和温敏凝胶引入防漏堵漏材料，发展新型防漏堵漏技术的研究得到了一定的进展，但是对此类温敏防漏堵漏材料的温度敏感机理的研究和“温度开关”进一步具体表征，还没有得到深入的剖析。

基于钻井液处理剂的作用方式和作用地层的区别，将温敏聚合物引入不同钻井液处理剂的过程中存在明显的差异性。如表 6 所示，在不同处理剂中的作用方式和机理存在明显的不同。

表 5 不同温敏聚合物在防漏堵漏方面的特点

Table 5 Characteristics of different types of temperature-sensitive polymers in leak prevention and plugging

名称	类型	性能	应用情况	参考文献
BZ-WNJ	温敏型凝胶堵漏剂	质量分数 7% BZ-WNJ 对 3 mm 缝隙板承压 0.9 MPa，复配使用可达 2.2 MPa	室内研究	[102]
TALCM	温度响应型黏连堵漏材料	160 ℃老化，对狭缝宽度为 1 mm 断裂模型的封堵承压达到 14 MPa	室内研究	[103]
E-MP	温敏形状记忆聚合物	100 ℃，不同尺寸长裂缝封堵突破压力为 12.8 和 11.5 MPa	室内研究	[104]
SMEP	温敏形状记忆聚合物	100 ℃，长缝隙封堵层突破压力为 6.7 MPa	室内研究	[105]

表 6 温敏聚合物在不同钻井液处理剂中的作用方式

Table 6 Mode of action of temperature-sensitive polymers in different drilling fluid treatments

研究方向	作用方式	作用机理	应用情况
低温流变调控	使用引入亲疏水单体的温敏共聚物低温不敏感-升温热增稠为主		水基钻井液仍处于室内实验阶段
温敏智能封堵	以 SiO ₂ 和壳聚糖等为基体，引入温敏聚合物的接枝复合结构为主	温度敏感地层指向、温敏疏水成膜抑制、温敏自组装自适应封堵 3 种智能行为	仍处于室内实验阶段
增黏提切	在相应钻井液增黏提切材料中引入温敏单元	升温缔合，提升分散体系强度	部分成果已经成功用于现场应用
防漏堵漏	温敏凝胶、温敏形状记忆材料	借助温度开关，精准地进行堵漏地层指向	仍处于室内实验阶段

3 LCST 型温度敏感聚合物在钻井液领域的应用前景

学者们对于温敏聚合物在组织工程、液相色谱、药物传输等前沿科学领域中的研究多注重理论的创

新性和机理的先进性。在交叉学科领域中，温敏聚合物也可与其他智能材料复合使用，获得具有多重响应和复杂响应形态变化的多重响应智能材料。而在钻井液领域的钻井施工环境的大背景下，研究成果的实用性和成本，成为制约其在油田现场应用的

一大难题。将 LCST 型温度敏感聚合物应用于钻井液领域, 应以满足工程技术需求为目的, 结合温度敏感聚合物的特点进行科学研究及现场应用。

3.1 流变调控

LCST 型温度敏感聚合物对钻井液体系的流变调控具体可以分为两个方面: 一方面是通过温敏聚合物的“低温不敏感”作用, 低温时与黏土颗粒结合并拆分为网状结构, 降低膨润土浆体系的低温增稠; 另一方面是通过温敏聚合物的热增稠作用, 提高升温后的体系黏度, 从而达到调节流变和提升携岩等作用。

常规聚合物材料的低温增稠-升温变稀的特性难以应对深水钻井的工程难题。通过温敏型流型调节剂低温不敏感和热增稠作用, 能够有效地促进深水水基钻井液的恒流变性能。而随着深水深井的不断开发, 对钻井液体系的抗温耐温性能和恒流变性能的温度梯度广度提出了更高的要求。相应的, 开发具有低成本、高效益、优异的抗温耐盐性能、良好恒流变性能的温敏型流型调节剂是现阶段的发展需求。

在深层深井的开发过程中, 通过温敏聚合物在高温时的热增稠效应和微相变行为, 提升分子间缔合作用, 进而提升聚合物在高温时的强度也是一种比较成熟的手段。常温时温敏聚合物自身未出现响应变化, 能够使聚合物在钻井液体系中具有良好的配伍性, 且能够有效地降低钻井液体系的配置难度。但是在设计此类抗高温处理剂方面, 温敏单体的高成本也带来了一定的阻碍。且井深的不断拓展, 给温敏聚合物的应用也提出了更高的抗温抗盐要求。

3.2 封堵成膜

LCST 型温度敏感聚合物在特定温度响应后发生分子间缔合作用, 能够有效地提升其作为封堵剂在钻井液体系中的封堵性能和指向性, 造成其能够在特定温度地层的智能封堵行为。且在现阶段的钻井液领域中, 温敏智能封堵剂多为接枝复合结构, 选用基体多为纳米尺度材料, 通过借用基体在裂缝和井壁表面的吸附和温敏作用后的疏水作用达到成膜抑制作用。

而在复杂地层条件下, 目标地层的孔缝发育和地层温度情况多变, 对封堵剂的封堵尺度广度和温度适应性提出了更高的要求, 简单的纳米材料作为基体难以满足多变的复杂要求。应结合其他学科在接枝复合结构温敏聚合物研究的基础之上, 提升产物 LCST 以应对更深目标地层要求的同时, 发展不同尺度和具有不同特点基体的温敏聚合物封堵剂。同样的, 在简单的接枝共聚之外, 探索其他的具有核壳结构或者微交联结构的温敏封堵剂也是一种有

效的解决方案。

3.3 防漏堵漏

温敏凝胶堵漏剂和温敏形状记忆聚合物堵漏剂在目标地层受温度刺激产生颗粒间作用或者形状变化, 从而提升封堵层的力学性能, 达到对目标地层的防漏堵漏作用。现阶段钻井液领域中, 此类处理剂的研究多集中于堵漏剂的性能优劣, 忽视了对处理剂的防漏堵漏作用方式的微观作用机理研究, 对“温度开关”规律的研究不足, 一定程度上阻碍了温敏堵漏剂性能提升方向的探索。同时, 探究各项因素对温敏堵漏剂的响应温度的影响, 合理制备具有设计响应温度的温敏堵漏剂也是很有必要的。

4 结束语与展望

LCST 型温敏聚合物是指温度在低于 T_{cp} 时分子链舒展溶解, 温度在高于 T_{cp} 后分子链疏水聚集的一类温度敏感聚合物。根据空间构象对其进行分类, 可分为线形结构、温敏水凝胶、嵌段结构、接枝复合结构和特殊结构(树形、星形等)等 LCST 型温敏聚合物。相比于传统聚合物材料, 由于其特殊的温度响应特性, 导致其结构随温度变化, 如“溶解-聚集”、“溶胀-收缩”、“分散-自组装”和“分散-聚集”等, 因而具有了不同的流体力学特征和亲疏水特性。温敏聚合物已经在不同研究领域, 如农业、有机化学、生物医学工程、水处理和环境科学等得到了广泛的关注和研究。

LCST 型温敏聚合物在钻井液领域的低温流变调控、封堵抑制、增黏提切和防漏堵漏等方面具有广阔的应用前景。线形 LCST 型温敏聚合物的低温不敏感、升温聚集增黏的特性, 有效地提高了深水水基钻井液的恒流变性。将温敏聚合物引入纳米材料后的智能封堵剂, 不仅能够通过物理封堵对水敏性强、微纳米孔喉发育的地层进行封堵, 还能通过升温后的疏水作用成膜, 起到封堵防塌的效果。在高温高密度地层, LCST 型温敏聚合物的升温增稠作用能够有效地提升钻井液体系的黏度和动切力, 提升了钻井液体系的携岩能力, 有效增强了高温高密度钻井时钻井液体系的稳定性。具有温敏特征的温敏凝胶和形状记忆聚合物在防漏堵漏方面能够有效地在目标地层成胶或膨胀, 提升封堵层的强度和承压能力。

目前, LCST 型温敏聚合物虽然在钻井液的各项领域得到了一定的研究和应用, 但仍处于起步阶段。未来要持续提升温敏聚合物在不同钻井液处理剂的实际性能, 降低产品成本, 拓宽响应温度的范围, 提升温敏聚合物对不同井下复杂环境的适应性。

构建以温敏聚合物为主要核心材料的智能钻井液体系, 制定科学化和智能化的工艺规范, 推动钻井液技术的智能化发展。

参考文献:

- [1] ZARRINTAJ P, JOUYANDEH M, GANJALI M R, *et al.* Thermo-sensitive polymers in medicine: A review[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117: 402-423.
- [2] CHAKRABORTY D D, NATH L, CHAKRABORTY P. Recent progress in smart polymers: Behavior, mechanistic understanding and application[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(10): 945-957.
- [3] PAN Y (潘一), XU M L (徐明磊), HOU B (侯冰), *et al.* Research progress of temperature-sensitive polymer in oil and gas production[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(4): 2109-2119.
- [4] YANG Q L (杨倩丽), KANG X M (康晓明), SUN J (孙静), *et al.* New progress in the design, synthesis and application of stimuli responsive polymers[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2015, 34(8): 3075-3084, 3098.
- [5] CRESPIY D, ROSSI R M. Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles[J]. *Polymer International*, 2007, 56(12): 1461-1468.
- [6] ROY D, BROOKS W L, SUMERLIN B S. New directions in thermoresponsive polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7214-7243.
- [7] SUN J S (孙金声), LEI S F (雷少飞), BAI Y R (白英睿), *et al.* Mechanical transformation mechanism of polymer materials and its application prospects in the field of drilling fluids[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2021, 42(10): 1382-1394.
- [8] SUN J S (孙金声), HUANG X B (黄贤斌), LYU K H (吕开河), *et al.* Methods, technical progress and research advance of improving high-temperature stability of water based drilling fluids[J]. *Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2019, 43(5): 73-81.
- [9] SUN J S (孙金声), JIANG G C (蒋官澄). Development status and trends of drilling completion fluid technology, the "Blood" of drilling engineering[J]. *Science and Technology Foresight (前瞻科技)*, 2023, 2(2): 62-74.
- [10] DAI C L (戴彩丽), HUANG Y P (黄永平), LIU C L (刘长龙), *et al.* Progress and prospect of fracturing fluid system for deep/ultra-deep reservoir reconstruction[J]. *Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2023, 47(4): 77-92.
- [11] LU B P (路保平), HOU X T (侯绪田), KE K (柯珂). Achievements of and developing suggestions of Sinopec's drilling technologies in Arctic sea[J]. *Petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术)*, 2021, 49(3): 1-10.
- [12] SHEN H K (沈浩坤), SUN J S (孙金声), LYU K H (吕开河), *et al.* Intelligent research progress and application prospects of organic treatment agents for water-based drilling fluids[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2022, 39(1): 155-162.
- [13] PAN Y (潘一), XU M L (徐明磊), GUO Q (郭奇), *et al.* Research progress of smart plugging materials for drilling fluid[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(9): 9223-9230.
- [14] LIU F B (刘锋报), SUN J S (孙金声), WANG J H (王建华). A global review of technical status and development trend of drilling fluids for deep and ultra-deep wells[J]. *Xinjiang Oil & Gas (新疆石油天然气)*, 2023, 19(2): 34-39.
- [15] CHEN B (陈波). Research progress of temperature-sensitive materials in oil and gas field development[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 2023, 37(6): 82-86.
- [16] SPONCHIONI M, PALMIERO U C, MOSCATELLI D. Thermo-responsive polymers: Applications of smart materials in drug delivery and tissue engineering[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 102: 589-605.
- [17] SUGIHARA S, KANAOKA S, AOSHIMA S. Thermosensitive random copolymers of hydrophilic and hydrophobic monomers obtained by living cationic copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(5): 1711-1719.
- [18] GONG C, SHI S, DONG P, *et al.* Synthesis and characterization of PEG-PCL-PEG thermosensitive hydrogel[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 365(1/2): 89-99.
- [19] LIU C, GONG C, PAN Y, *et al.* Synthesis and characterization of a thermosensitive hydrogel based on biodegradable amphiphilic PCL-Pluronic(L35)-PCL block copolymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 302(1/2/3): 430-438.
- [20] LUO X G (罗宣干), WANG T (王坦). Advances in *N*-isopropylacrylamide-based temperature-sensitive polymers and hydrogels[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 1996, 4: 10-15.
- [21] ZHANG S (张顺), YING Z R (应宗荣), ZHANG Y Z (张元中), *et al.* Progress in the synthesis and application of PNIPAM-based copolymers[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2016, 44(1): 231-233, 237.
- [22] LIU G, QIU Q, AN Z. Development of thermosensitive copolymers of poly[2-methoxyethyl acrylate-co-poly(ethylene glycol)methyl ether acrylate] and their nanogels synthesized by RAFT dispersion polymerization in water[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(2): 504-513.
- [23] HOU X H (侯晓晖), WANG X (王煦), WANG Y B (王玉斌). Application and prospects of polymer thickeners in water-based fracturing fluids[J]. *Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition (西南石油学院学报: 自然科学版)*, 2004, 5: 60-62, 89.
- [24] WEN J T (温建泰), LUO M W (罗明望), CHEN L X (陈璐鑫), *et al.* Synthesis and thermosensitive behavior of P(AMPS-MBA)-*g*-P(AM-DEAM) copolymer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 37(7): 35-41.
- [25] XU H (徐辉), ZHU Y W (祝仰文), SONG M (宋敏), *et al.* Study on oil displacement performance of temperature sensitive polymer[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development (油气藏评价与开发)*, 2020, 10(6): 53-57, 64.
- [26] LIU H, WANG S. Poly(*N*-isopropylacrylamide)-based thermo-responsive surfaces with controllable cell adhesion[J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57: 552-557.
- [27] NAGASE K, YAMATO M, KANAZAWA H, *et al.* Poly(*N*-isopropylacrylamide)-based thermoresponsive surfaces provide new types of biomedical applications[J]. *Biomaterials*, 2018, 153: 27-48.
- [28] TIAN Y, JU B, ZHANG S, *et al.* Thermoresponsive cellulose ether and its flocculation behavior for organic dye removal[J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 136: 1209-1217.
- [29] KLOUDA L, MIKOS A G. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008, 68(1): 34-45.
- [30] CONSTANTINOU A P, GEORGIU T K. Tuning the gelation of thermoresponsive gels[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 78: 366-375.
- [31] ASHRAF S, PARK H K, PARK H, *et al.* Snapshot of phase transition in thermoresponsive hydrogel PNIPAM: Role in drug delivery and tissue engineering[J]. *Macromolecular Research*, 2016, 24: 297-304.
- [32] LIU Y (刘阳), YIN Y L (尹玉利), HE Y (贺艳). The research and application progress of poly(*N*-isopropylacrylamide) thermosensitive hydrogels[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2019(7): 13-19.
- [33] QIU Y, PARK K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 53(3): 321-339.
- [34] KIKUCHI A, OKANO T. Pulsatile drug release control using hydrogels[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, 54(1): 53-77.
- [35] ZHANG Y Y (张圆圆), DU L N (杜丽娜), JIN Y G (金义光). Application of environmentally sensitive hydrogels in drug delivery[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica (药学报)*, 2021, 56(5): 1314-1331.
- [36] XUAN S Y (宣少燕), ZHU Y (朱月), ZHANG L (张林), *et al.* Controlled release and cytobiology of recombinant human parathyroid hormone 1-34 mediated by hyaluronic acid thermo-sensitive

- hydrogels[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica* (药学报), 2022, 57(3): 809-817.
- [37] ZHANG H (张衡), YANG F (杨帆), REN R P (任瑞鹏), *et al.* Progress on the synthesis of covalent organic framework materials and their application in enzyme immobilization[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2023, 51(7): 37-42.
- [38] CHEN Y W (陈雅维), ZHENG H J (郑慧杰), CAO Y T (曹倚婷), *et al.* Advances in enzyme immobilization based on hierarchical porous metal-organic frameworks[J]. *Chinese Journal of Biotechnology* (生物工程学报), 2023, 39(3): 30-41.
- [39] CHEN Y X (陈雅鑫), YUAN H (袁航), LIU G Z (刘冠章), *et al.* Advances in enzyme self-immobilization mediated by protein nanocages[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2023, 74(7): 2773-2782.
- [40] CIRILLO G, NICOLETTA F P, CURCIO M, *et al.* Enzyme immobilization on smart polymers: Catalysis on demand[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 83: 62-69.
- [41] HUANG J X (黄婧欣), ZENG C C (曾楚楚), GUO M (郭明). Preparation of the novel temperature-sensitive semi-interpenetrating porous hydrogel and the use in terms of immobilized enzyme[J]. *Materials Reports* (材料导报), 2017, 31(21): 158-163.
- [42] TOKUYAMA H, IWAMA T. Temperature-swing solid-phase extraction of heavy metals on a poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel[J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 13104-13108.
- [43] TAN Y (谭杨), YANG X N (杨笑妮), XIN Y (辛艺), *et al.* Preparation of thermosensitive keratin/PNIPAM hydrogel and its adsorption property and mechanism for heavy metal ions[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析实验室), 2022, 41(6): 685-690.
- [44] HUANG X (黄鑫), XIE S B (谢水波), WANG S Y (王水云), *et al.* Adsorption performance of temperature-sensitive composite hydrogel for U(VI) in water[J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2022, 51(9): 1618-1624.
- [45] LI T F (李铁风), LI G R (李国瑞), LIANG Y M (梁艺鸣), *et al.* Review of materials and structures in soft robotics[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics* (力学学报), 2016, 48(4): 756-766.
- [46] JIA M W (贾梦伟), ZHANG J (张婕), ZHOU S F (周顺风), *et al.* Asymmetric structure design of environmentally responsive hydrogels for intelligent biomimetic applications[J]. *Materials Reports* (材料导报), 2022, 36(12): 175-183.
- [47] XU L, FU Y, WAGNER R J, *et al.* Thermosensitive P(AAc-co-NIPAm) hydrogels display enhanced toughness and self-healing via ion-ligand interactions[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(19): 2200320.
- [48] WEI J G (魏金光), CHEN Y F (陈宇飞), DU C G (杜春贵), *et al.* Research progress in the applications of thermosensitive hydrogels in antibacterial field[J]. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2015, 12: 38-46.
- [49] WU T (吴婷), JIANG C Y (蒋彩云), LIU J X (刘家勋), *et al.* Research progress on preparation and application of thermo-sensitive monolithic columns[J]. *Chemical Research and Application* (化学研究与应用), 2019, 31(11): 1849-1857.
- [50] STRANDMAN S, ZHU X. Thermo-responsive block copolymers with multiple phase transition temperatures in aqueous solutions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 42: 154-176.
- [51] ZHANG Z L (张子路), XU L (徐亮), ZANG C Y (臧春雨), *et al.* Controlled synthesis and temperature sensitivity of *N,N*-diethylacrylamide and *N,N*-dimethylacrylamide block copolymers[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2019, 50(4): 384-392.
- [52] KONO K, OZAWA T, YOSHIDA T, *et al.* Highly temperature-sensitive liposomes based on a thermosensitive block copolymer for tumor-specific chemotherapy[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(27): 7096-7105.
- [53] CHEN X, LIU F. Synthesis and phase behavior of a linear amphiphilic multiblock copolymer[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(23): 19319-19327.
- [54] ZHAI W T (翟文韬), WU J (武杰), YU Y Q (于跃芹). Preparation and self-assembly of thermosensitive fluorinated block polymer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 2021, 37(3): 10-16.
- [55] ZHANG M (张萌), WANG S S (王绍森), XIN Y H (辛宇豪), *et al.* Preparation and drug delivery properties of thermo/pH dual responsive copolymer composite micelles of MPEG-*b*-PCL/PNVCL-*b*-PCL[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2020, 41(12): 2822-2831.
- [56] SHU H R (舒浩然), LI W J (李伟杰), GUO K (郭坤), *et al.* Preparation of magnetic nanoparticles and their biomedical applications[J]. *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 2020, 36(6): 145-150, 161.
- [57] MA C (马超), LIU Q (刘侨), YE D Z (叶德展), *et al.* Progress in the synthesis of *N*-alkyl acrylamide temperature sensitive polymer[J]. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2014(7): 18-23.
- [58] LYU J B (吕菊波), JI X C (纪秀翠), ZHANG Y H (张亚会), *et al.* Progress in preparation and application of P(*N*-isopropylacrylamide)[J]. *Chemistry* (化学通报), 2018, 81(3): 195-202.
- [59] LIU G Q (刘国强), LI X L (李小龙), XIONG S D (熊圣东), *et al.* Preparation and research on micellization behavior of thermo-sensitive fluorine-containing amphiphilic graft copolymer[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2012, 33(3): 624-629.
- [60] ZHAI S, WANG B, FENG C, *et al.* Thermoresponsive PPEGMEA-*g*-PPEGEMA well-defined double hydrophilic graft copolymer synthesized by successive SET-LRP and ATRP[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(3): 647-655.
- [61] LIU J Q (刘今强), ZHANG F (张芳), SHAO J Z (邵建中), *et al.* Graft copolymerization of cotton fibers with *N*-isopropylacrylamide and temperature sensitivity of the products[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, 12: 1266-1273.
- [62] WU J D (吴金丹), ZHONG Q (钟齐), WANG J P (王际平). Progress on thermo-responsive smart textile material[J]. *Materials China* (中国材料进展), 2014, 33(11): 649-660, 689.
- [63] LIU Z D (刘孜典), TANG X L (唐晓亮), PAN S (潘生), *et al.* Preparation of temperature-sensitive cotton fabrics initiated grafting by atmospheric pressure plasma[J]. *Journal of Donghua University: Natural Science* (东华大学学报: 自然科学版), 2020, 46(6): 1002-1007.
- [64] ZHONG H Y (钟海艺), LUO J W (罗健伟), LI J C (李俊潮), *et al.* Preparation and adsorption properties of 6,7-dihydroxycoumarin thermosensitive surface molecularly imprinted polymer[J]. *Chemical Reagents* (化学试剂), 2023, 45(3): 61-66.
- [65] ZHANG B (张彬), ZHANG L H (张丽华). Research progress on functionalized application of star polymers[J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2014, 34(10): 58-63.
- [66] ZHANG Y (张宇), LI Y (李杨), LI C (李灿), *et al.* Recent developments of the dendrigraft polymers[J]. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2011(9): 81-91.
- [67] LIANG J M (梁嘉美), FENG A C (冯岸超), YUAN J Y (袁金颖). Synthesis and controllable drug release of stimuli-responsive star polymer[J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2015, 27(5): 522-531.
- [68] ZHANG X C (张夏聪), LI W (李文), ZHANG A F (张阿方). Thermoresponsive dendritic polymers[J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2012, 24(9): 1765-1775.
- [69] ALOORKAR N, KULKARNI A, PATIL R, *et al.* Star polymers: An overview[J]. *Int J Pharm Sci Nanotechnol*, 2012, 5: 1675-1684.
- [70] MATYJASZEWSKI K, MILLER P J, PYUN J, *et al.* Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional initiators[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6526-6535.
- [71] GAO H, MATYJASZEWSKI K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(4): 317-350.
- [72] LI J (李娟), SU X Y (苏新艳), LI W (李文), *et al.* Preparation and characterization of temperature-sensitive star dendritic polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2017, 12(2): 367-374.

- [73] VOIT B I, LEDERER A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures synthetic strategies and major characterization aspects[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5924-5973.
- [74] TEERTSTRA S J, GAUTHIER M. Dendrigraft polymers: Macromolecular engineering on a mesoscopic scale[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(4): 277-327.
- [75] KIMURA M, KATO M, MUTO T, *et al.* Temperature-sensitive dendritic hosts: Synthesis, characterization, and control of catalytic activity[J]. Macromolecules, 2000, 33(4): 1117-1119.
- [76] CHENG Y W, CHUANG W H, WANG K S, *et al.* Thermoresponsive SERS nanocapsules constructed by linear-dendritic poly(urea/malonamide) for tunable biomolecule detection[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 4(1): 240-249.
- [77] ZHANG X X (张鑫鑫), LIANG B W (梁博文), ZHANG X L (张晓龙), *et al.* Research progress of intelligent drilling equipment and technology[J]. Coal Geology & Exploration (煤田地质与勘探), 2023, 51(9): 20-30.
- [78] JIANG G C (蒋官澄), DONG T F (董腾飞), CUI K X (崔凯潇), *et al.* Research status and development directions of intelligent drilling fluid technologies[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2022, 49(3): 577-585.
- [79] WANG S F (王少锋), WU Y M (吴毓萌), ZHOU Z L (周子龙). Development and prospect of drilling and mechanized excavation of rock under complex deep underground/sea/space conditions[J]. Journal of Central South University: Science and Technology (中南大学学报: 自然科学版), 2023, 54(3): 819-836.
- [80] VAN OORT E, LEE J, FRIEDHEIM J, *et al.* New flat-rheology synthetic-based mud for improved deepwater drilling[C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2004: SPE-90987-MS.
- [81] ZHAO X, QIU Z, HUANG W, *et al.* Mechanism and method for controlling low-temperature rheology of water-based drilling fluids in deepwater drilling[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 154: 405-416.
- [82] XU J F (徐加放), DING T J (丁廷稷), ZHANG R (张瑞), *et al.* Development and performance evaluation of thermo-sensitive polymer for low-temperature rheology control of water-based drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2018, 39(5): 597-603.
- [83] LYU K H (吕开河), WANG Z Y (王中义), HUANG X B (黄贤斌), *et al.* A temperature sensitive polymer flow pattern modifier for water base drilling fluids for deep water drilling[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2021, 38(1): 14-20.
- [84] DING T J (丁廷稷), WANG R H (王瑞和), XU J F (徐加放), *et al.* Synthesis and evaluation of a temperature-sensitive copolymer P(NVCL-co-DMAM) for its application in controlling low-temperature rheology of water-based drilling fluid[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science (中国石油大学学报: 自然科学版), 2021, 45(6): 87-94.
- [85] CHEN G, HOFFMAN A S. Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH[J]. Nature, 1995, 373(6509): 49-52.
- [86] CHEN L (陈亮), YOU F C (由福昌), ZHOU S S (周书胜), *et al.* Preparation and performance evaluation of solid-free constant rheological drilling fluid with reservoir protection for deep-water drilling[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2023, 40(1): 1-6.
- [87] CHENG L, YANG G, ZHANG S, *et al.* Preparation and action mechanism of temperature sensitive *N*-isopropylacrylamide/nanosilica hybrid as rheological modifier for water-based drilling fluid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 219: 111096.
- [88] SUN J S (孙金声), LEI S F (雷少飞), BAI Y R (白英睿), *et al.* Research progress and application prospect of functional adhesive materials in the field of oil and gas drilling and production[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2023, 50(1): 183-189.
- [89] WANG W J (王伟吉), QIU Z S (邱正松), ZHONG H Y (钟汉毅), *et al.* Preparation and properties of thermosensitive poly(NIPAm-co-AA)/nano-SiO₂ composite blocking agent for shale gas reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2015, 36(3): 378-384.
- [90] BAI X, YONG X, LUO Y, *et al.* Synthesis and application of temperature-sensitive polymer as a novel plugging agent for water-based drilling fluids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28): e52524.
- [91] LEI M, HUANG W, TONG Y, *et al.* Synthesis and characterization of chitosan-based graft copolymers with temperature-switchable and self-adaptive plugging performance for drilling in microporous formation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 366: 120246.
- [92] LAI N, FAN W, ZHANG X, *et al.* Temperature-sensitive polymer based nano-SiO₂ composite multi-component synergistic improvement of shale stability in water-based drilling fluids[J]. Geoenergy Science and Engineering, 2023, 224: 211498.
- [93] GUO X S (郭旭升), HU D F (胡东风), LI Y P (李宇平), *et al.* Theoretical progress and key technologies of onshore ultra-deep oil/gas exploration[J]. Engineering, 2019, 5(3): 233-258.
- [94] PAN Y D (潘谊党), YU P Z (于培志), MA J Y (马京缘). Progresses in research on settling of weighting materials in high density drilling fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2019, 36(1): 1-9.
- [95] PAN Y (潘一), XU M L (徐明磊), ZHAN Q R (詹倩茹), *et al.* Preparation and properties of *N*-isopropylacrylamide-based smart bentonite[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(10): 2057-2063, 2071.
- [96] CHEN L X (陈璐鑫), ZHUO L Y (卓绿燕), TCHAMENI A P, *et al.* Synthesis and solution properties of temperature-sensitive polymer/nano-SiO₂ composite *N*-AMPA[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2023, 40(1): 12-18.
- [97] QIU Z S (邱正松), MAO H (毛惠), XIE B Q (谢彬强), *et al.* Synthesis and field application of high temperature resistant viscosifying agent for drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2015, 36(1): 106-113.
- [98] GUO M (郭淼). Development of organic clay and temperature sensitive SiO₂ for drilling fluid and research on rheological properties[D]. Zhengzhou: Henan University (河南大学), 2020.
- [99] SUN J S (孙金声), YANG J B (杨景斌), BAI Y R (白英睿), *et al.* Formation mechanism of supramolecular gel and its application status and prospect in the field of oil and gas drilling and production engineering[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2022, 43(9): 1334-1350.
- [100] YANG J, BAI Y, SUN J, *et al.* Recent advances of thermosetting resin and its application prospect in oil and gas drilling and production engineering[J]. Geoenergy Science and Engineering, 2023(230): 212222.
- [101] YANG J B, SUN J S, BAI Y R, *et al.* Review of the application of environmentally responsive gels in drilling and oil recovery engineering: Synthetic materials, mechanism, and application prospect[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 215: 110581.
- [102] ZHANG K (张坤), WANG L L (王磊磊), SU J (苏君), *et al.* Laboratory study on temperature sensitive gel lost circulation material[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2020, 37(6): 753-756.
- [103] LEI S F, SUN J, BAI Y, *et al.* Plugging performance and mechanism of temperature-responsive adhesive lost circulation material[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 217: 110771.
- [104] TANG L H (汤龙皓), WANG Y L (王彦玲), ZHANG C B (张传保), *et al.* Preparation and evaluation of thermosensitive plugging materials based on shape memory polymers[J]. Petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术), 2022, 50(5): 70-75.
- [105] FENG J (冯杰), ZANG X Y (臧晓宇), QIU Z S (邱正松), *et al.* Characteristic study of thermosensitive shape memory lost circulation materials[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2022, 39(5): 545-549.