# 天津利安隆新材料股份有限公司

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。

天津汉沽基地 TIANJIN HANGU

宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI

浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN

河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI

广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI

内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG

辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

## 全球认证

美国 FDA

欧盟 10/2011/EU

日本 JCII

全线产品 REACH

## 全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。

36/50 全球化工50强

30/57 TfS 57家

09/10 全球涂料10强


天津利安隆新材料股份有限公司

地 址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层　邮 编:300384

电 话:022-83718769　邮 箱:market@rianlon.com　公司网址:www.rianlon.com

油田化学品与油品添加剂

# 双网络上临界溶液温度型深部调剖缓膨凝胶颗粒的制备及性能

王 犁[1]，曾 燚[1]，黄 晶[2]，钱洪芳[3]，周利华[1]，武元鹏[1]

（1. 西南石油大学 新能源与材料学院，四川 成都 610500；2. 中国石油西南油气田公司 工程技术研究院，四川 成都 610500；3. 四川上之登新材料科技有限公司，四川 德阳 618300）

**摘要：**以甲基丙烯酰胺（MAAm）和 *N*,*N*-二甲基丙烯酰胺（DMAA）为单体、*N*,*N*-亚甲基双丙烯酰胺（BIS）为交联剂、2,2-二乙氧基苯乙酮（I-2959）为引发剂，通过自由基聚合和浸泡法制备了聚甲基丙烯酰胺/聚(*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺)（PMAAm/PDMAA）双网络上临界溶液温度（UCST）型水凝胶，将其用于调剖堵水。采用 SEM、FTIR、高温流变仪对水凝胶的形貌、氢键作用和温度响应性进行了表征，探究了其温度响应下的溶胀性能以及氢键供体（胺基）和氢键受体（羰基）比例对水凝胶的力学性能的影响。结果表明，当 *n*(MAAm)∶*n*(DMAA)=2∶1 时，制备的双网络 UCST 型水凝胶（PMAAm/PDMAA-2.0）具有较高的转变温度（90 ℃），拉伸强度最大可达 13.8 MPa，拉伸断裂伸长率为 100.9%，压缩应变在 80%时的压缩强度最大可达 4.0 MPa。PMAAm/PDMAA-2.0 的 UCST 响应能力主要来源于聚合物链之间氢键的缔合与解离，其能够在低温下抗溶胀，高温下吸水膨胀倍数可达 40 倍，并且拥有 0.65 MPa 的突破压力。

**关键词：**上临界溶液温度；深部调剖；缓膨颗粒；氢键缠结；双网络凝胶；油田化学品

**中图分类号：**TQ427.26 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-5214 (2025) 08-1849-08

# Preparation and properties of dual-network upper critical solution temperature-type deep profile control slow-swelling particles

WANG Li[1], ZENG Yi[1], HUANG Jing[2], QIAN Hongfang[3], ZHOU Lihua[1], WU Yuanpeng[1]

（1. *School of New Energy and Materials, Southwestern Petroleum University, Chengdu* 610500, *Sichuan, China*; 2. *Engineering Technology Research Institute, Petro China Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu* 610500, *Sichuan, China*; 3. *Sichuan Shangzhideng New Material Technology Co., Ltd., Deyang* 618300, *Sichuan, China*）

**Abstract:** A dual network upper critical solution temperature (UCST)-type hydrogel poly(methyl methacrylamide)/poly(*N*,*N*-dimethylacrylamide) (PMAAm/PDMAA) was prepared *via* free radical polymerization and soaking method using methyl methacrylamide (MAAm) and *N*,*N*-dimethylacrylamide (DMAA) as monomers, *N*,*N*-methylene bisacrylamide (BIS) as crosslinking agent and 2,2-diethoxyacetophenone (I-2959) as initiator, for application in profile control and water plugging. The morphology, hydrogen bonding interactions, and temperature-responsive properties of the hydrogel were analyzed by SEM, FTIR and high temperature rheometer. The swelling behavior in response to temperature and the influence of the ratio of hydrogen bond donors (amine groups) to hydrogen bond acceptors (carbonyl groups) on the mechanical properties of hydrogel were explored. The results showed that when the molar ratio of MAAm to DMAA was 2∶1, the prepared dual network UCST-type hydrogel (PMAAm/PDMAA-2.0) exhibited a high transition temperature (90 ℃), a tensile strength of up to 13.8 MPa, a tensile strain at break of 100.9%, and a compressive strength of 4.0 MPa at 80% compressive strain. The UCST response of PMAAm/PDMAA-2.0 was primarily attributed to the association and dissociation of

**收稿日期：**2025-01-31; **定用日期：**2025-03-11; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20250079

**基金项目：**国家自然科学基金面上项目（52173301）；四川省科技计划资助项目（2023YFG0105）；油气藏地质及开发工程国家重点实验室（西南石油大学）开放基金项目（PLN2022-48）

**作者简介：**王 犁（1988—），男，博士，讲师，E-mail：wangli@swpu.edu.cn。

hydrogen bonds between polymer chains, which led to swelling resistance at low temperatures and significant water absorption and expansion (up to 40 times its original size) at high temperatures, with a breakthrough pressure of 0.65 MPa.

**Key words:** upper critical solution temperature; deep profile control; slow-swelling particles; hydrogen bonding entanglement; double network gels; oil field chemicals

随着中国经济和社会的快速发展，能源需求不断攀升，能源对外依存度持续维持高位，严重威胁国家的能源安全[1-3]。中国老油田储量和产量占比较大，仍是储量、产量和效益的“压舱石”，但其平均采收率仅为 30%左右。因此，开展提高老油田采收率研究意义重大[4-5]。

老油田由于长期注水采油，油藏含水量逐步提升，注水井与生产井之间出现高渗透的优势通道，导致大量的低渗区油藏未被有效开发[6]。目前，常用的调剖剂，如聚丙烯酰胺类聚合物形成的强冻胶、弱冻胶[7-10]，因其易被地层水稀释且机械强度低，所以主要在近井地带发挥作用，难以在深部地层中产生持久影响。为了进一步提升深部调剖效果，研究者们通过预交联聚合物开发了体膨颗粒[11-12]、聚合物凝胶微球[13-16]等材料，尽管这些材料具有一定深部调剖能力，但其水化膨胀速率与温度呈正相关，无法在低温环境下有效抑制膨胀，难以满足现阶段深部调剖的要求。鉴于此，亟需开发能够有效深入地层的新型调剖剂。地层温度作为一种自然因素，提供了潜在的调节手段。温敏性凝胶，尤其是上临界溶液温度（UCST）型凝胶，能够根据温度变化而调节亲水性，近年受到了广泛关注。UCST 型凝胶在特定的高温下能够转为亲水状态并吸水膨胀，而在低温下则保持疏水状态，这一特性使得 UCST 型凝胶在深部调驱堵剂的应用中具有明显优势，能够有效响应地层温度的变化，进而优化油气开采中的调剖效果。LI 等[17]利用戊二醛交联改性聚乙二醇，制备的凝胶颗粒表现出 UCST 性质，在高温下表现出较强的膨胀能力，而低温下则保持抑制。LE 等[18]采用不同 UCST 转变温度的聚甲基丙烯酸甲酯和聚(2-甲基丙烯酸羟乙酯)制备了双热敏纳米凝胶颗粒，其能够在特定温度下实现多级溶胀。但大多数现有的 UCST 型凝胶的转变温度<60 ℃，难以满足地层温度的需求。

本文拟基于聚合物链强氢键作用[19-20]构建双层网络结构凝胶，依次通过自由基聚合与浸泡法，利用甲基丙烯酰胺（MAAm）和 *N*,*N*-二甲基丙烯酰胺（DMAA）作为单体，制备聚甲基丙烯酰胺/聚(*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺)（PMAAm/PDMAA）双网络 UCST 型调剖剂。探究其温度响应下的溶胀性质及氢键供体（胺基）和氢键受体（羰基）比例对水凝胶机械性能的影响。以期为高效且可控的深部调剖材料制备提供技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MAAm、DMAA、*N*,*N*-亚甲基双丙烯酰胺( BIS )，2,2-二乙氧基苯乙酮（I-2959），分析纯，成都科隆化学试剂有限公司。

EVO MA15 型扫描电子显微镜（SEM），德国 Carl Zeiss 公司；HAAKE MARSⅢ型高温流变仪、Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），美国 Thermo Fisher Scientific 公司；VERTEX 80v 全真空型傅里叶变换红外光谱仪（*In-situ* FTIR），德国 Bruker 公司；AG-X PLUS 50KN 型万能试验机，日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 PMAAm 凝胶的制备

将 0.85 g（0.01 mol）MAAm 溶于 2 mL 去离子水中，40 ℃搅拌下加入用量（以 MAAm 的质量计，下同）0.4%交联剂 BIS、用量 1%的光引发剂 I-2959，然后在 40 ℃下搅拌 60 min，得到 PMAAm 水凝胶前驱体溶液，将其倒入 20 mm×20 mm×5 mm 的模具中，在 365 nm 的紫外灯下距离 20 cm 的位置光照 2 h，得到 PMAAm 凝胶。

#### 1.2.2 PDMAA 凝胶的制备

将 0.50 g（0.005 mol）DMAA、用量（以 DMAA 的质量计，下同）0.4%交联剂 BIS 和用量 1%光引发剂 I-2959 一并加入到 2 mL 去离子水中，40 ℃下搅拌 60 min 后，得到 PDMAA 凝胶前驱体溶液，将其倒入 30 mm×20 mm×5 mm 模具中，在 365 nm 的紫外灯下距离 20 cm 的位置光照 2 h，得到 PDMAA 凝胶。

#### 1.2.3 双网络 UCST 型调剖剂的制备

将 2.00 g（0.02 mol）DMAA、用量（以 DMAA 的质量计，下同）0.4%交联剂 BIS 和用量 1%光引发剂 I-2959 一并加入到 8 mL 去离子水中，40 ℃下搅 60 min 后，得到 PDMAA 凝胶前驱体溶液，备用。

将 1.2.1 节制备的 PMAAm 凝胶置于装有备用 PDMAA 凝胶前驱体溶液的培养皿中，在 30 ℃下浸

泡 48 h；然后，将混合物在 365 nm 的紫外灯下距离 20 cm 的位置光照 2 h，得到块状双网络 UCST 型调剖剂（PMAAm/PDMAA）。通过改变 1.2.1 节中 MAAm 物质的量，根据上述制备过程，得到一系列 PMAAm/PDMAA，将由 PMAAm 与 PDMAA 浓度比值为 1.0、1.5、2.0、2.5 制备的 PMAAm/PDMAA 分别记为 PMAAm/PDMAA-1.0、PMAAm/PDMAA-1.5、PMAAm/PDMAA-2.0、PMAAm/PDMAA-2.5。

PMAAm/PDMAA 的制备过程示意图如图 1 所示，具体配方见表 1。

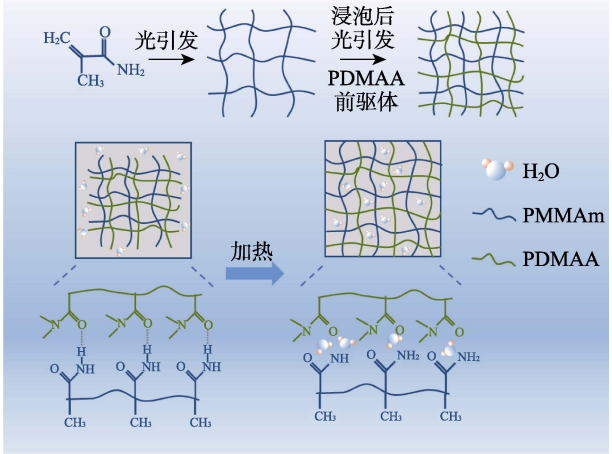



图 1　PMAAm/PDMAA 的制备过程示意图

Fig. 1　Schematic diagram of preparation process of PMAAm/PDMAA

表 1　PMAAm/PDMAA 的配方

Table 1　Formula of PMAAm/PDMAA

| 样品名称 | MAAm/mol | $V_1$/mL | DMAA/mol | $V_2$/mL |
|---|---|---|---|---|
| PMAAm/PDMAA-1.0 | 0.0050 | 2 | 0.02 | 8 |
| PMAAm/PDMAA-1.5 | 0.0750 | 2 | 0.02 | 8 |
| PMAAm/PDMAA-2.0 | 0.0100 | 2 | 0.02 | 8 |
| PMAAm/PDMAA-2.5 | 0.0125 | 2 | 0.02 | 8 |

注：$V_1$ 和 $V_2$ 分别代表加入到 MAAm 和 DMAA 中的去离子水的体积。

### 1.3　表征方法与性能测试

凝胶进行 SEM、FTIR、*In-situ* FTIR 测试前，需液氮脆断，冷冻干燥 72 h。

SEM 测试：样品喷金，低位二次电子（LEI）模式，工作电流 20 μA，电子加速电压 20.0 kV。FTIR 测试：KBr 压片法，波数范围 4000~500 $cm^{-1}$，分辨率 4 $cm^{-1}$，扫描次数 32 次。*In-situ* FTIR 测试：将样品研磨至粉末状态，30~150 ℃范围内升温，升温速率 5 ℃/min，每升温 30 ℃保温 10 min，对其氢键缔合进行表征，以单束光模式进行采集，分辨率 4 $cm^{-1}$，波数范围 4000~1200 $cm^{-1}$，光谱仪使用有液氮冷却的 MCT-B 检测器。

流变性能测试：将引发后的 PMAAm/PDMAA-2.0 固定于流变仪测试平台上，对其分别在 1%的应变下进行 40~100 ℃的温度扫描以及 100~0.1 Hz 的频率扫描，测量其损耗模量（$G''$）和储能模量（$G'$）与温度和频率的关系。

溶胀性能测试：取引发后的凝胶样品 1 g（$m_0$，g）完全浸入到 10 mL 去离子水中进行密封，在不同温度的加热条件下溶胀，记录不同时间（$t$，min）的凝胶质量（$m_t$，g）以及不同温度下最终达到溶胀平衡的质量（$m_{max}$，g），称重前去除凝胶表面水分，每组凝胶重复 3 次实验取算数平均值。根据式（1）、（2）计算其溶胀率（$R$，%）和平衡溶胀率（$R_e$，%）。

$$R/\% = (m_t - m_0)/m_0 \times 100 \quad (1)$$

$$R_e/\% = (m_{max} - m_0)/m_0 \times 100 \quad (2)$$

单轴拉伸实验：将引发后的凝胶切为 60 mm×5 mm×2 mm 的长方体。拉伸过程中保持载荷为 200 N，拉伸速率 10 mm/min，直到凝胶断裂。每个样品至少测 3 次，结果取算数平均值。

压缩实验：将引发后的凝胶制成 $\Phi$10 mm×20 mm 的圆柱体，保持压缩速率 2 mm/min，直到凝胶出现破裂或应变达到 80%后停止压缩。每个样品至少测 3 次，结果取算数平均值。

### 1.4　封堵模拟实验

使用 $\Phi$25.4 mm×50 mm、缝开度 2.0 mm、缝宽 10 mm 的不锈钢金属岩心，模拟地层温度条件。将凝胶切为<1 mm 的颗粒在 70 ℃下干燥 24 h 后置入于岩心裂缝中，待裂缝内凝胶颗粒溶胀平衡后，以 0.5 mL/min 流速开展实验，并记录压力表数据变化，待观测至压力稳定后，结束实验，确定调剖剂突破压力。实验装置示意图如图 2 所示。

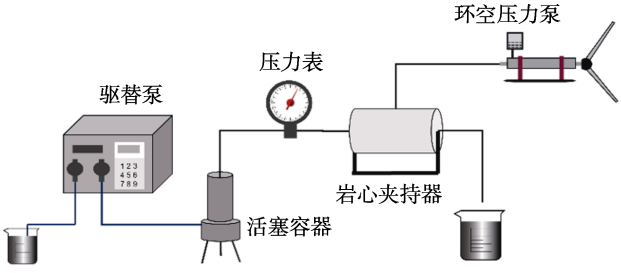



图 2　封堵模拟装置示意图

Fig. 2　Schematic diagram of plugging simulator

## 2　结果与讨论

### 2.1　样品的表征

#### 2.1.1　FTIR 分析

图 3 为冻干 PMAAm/PDMAA-2.0、PDMAA 凝胶和 PMAAm 凝胶样品的 FTIR 谱图。

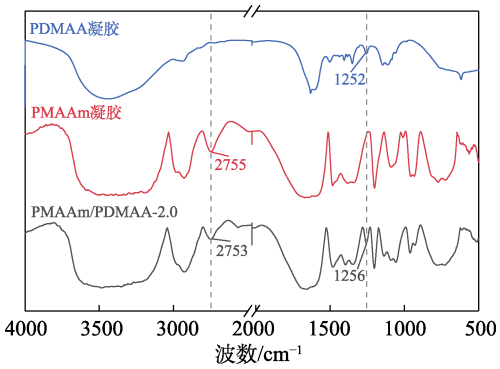


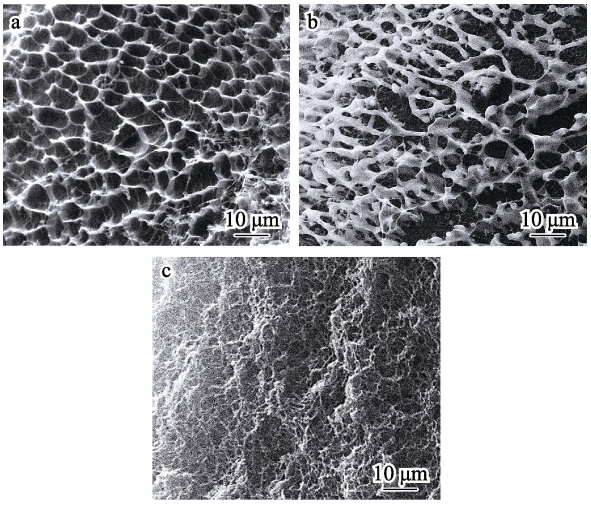

图 3　样品的 FTIR 谱图

Fig. 3　FTIR spectra of samples

从图 3 可以看出，3500~3300 $cm^{-1}$ 处为—$NH_2$ 的 N—H 伸缩振动吸收峰，该吸收峰宽且强，表明可能存在氢键作用；2753 $cm^{-1}$ 处为—$CH_2$ 的 C—H 伸缩振动吸收峰；1256 $cm^{-1}$ 处为酰胺的 N—C 键的伸缩振动吸收峰。结果表明，PMAAm/PDMAA-2.0 包含 PDMAA 和 PMAAm 的特征吸收峰，证实双网络凝胶的成功合成。

2.1.2　SEM 分析

图 4 为冻干 PMAAm 凝胶、PDMAA 凝胶和 PMAAm/PDMAA-2.0 样品的断面 SEM 图。




a—PMAAm 凝胶；b—PDMAA 凝胶；c—PMAAm/PDMAA-2.0

图 4　样品的断面 SEM 图

Fig. 4　Cross-section SEM images of samples

从图 4 可以看出，冻干 PMAAm 凝胶形貌呈现为典型的单层普通交联凝胶网络的蜂窝状孔隙结构（图 4a）；冻干 PDMAA 凝胶则表现为部分突起的类似孔隙结构（图 4b）；而冻干 PMAAm/PDMAA-2.0 为极其致密的结构，其孔隙更加细小（图 4c）。这可能是因为，PMAAm/PDMAA-2.0 的双网络结构形成过程中，氢键作用导致网络更加紧密。

## 2.2　UCST 特性分析

图 5 为不同温度下 PMAAm/PDMAA 的平衡溶胀后的照片及平衡溶胀率。

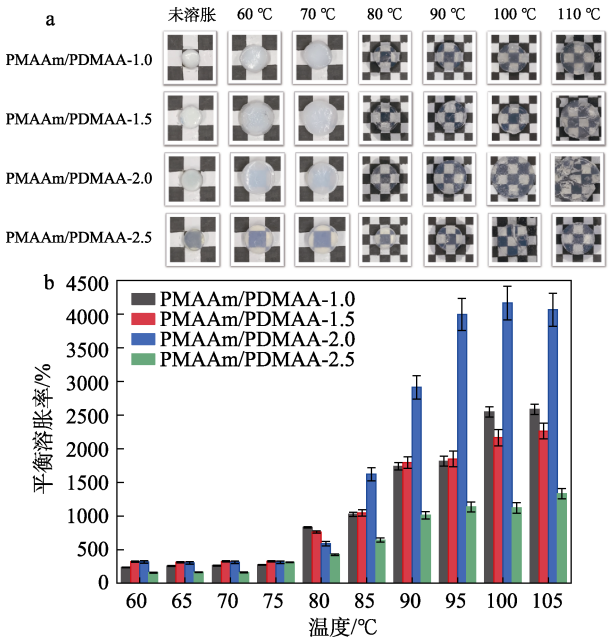



图 5　PMAAm/PDMAA 在不同温度下平衡溶胀后的照片（a）及其平衡溶胀率（b）

Fig. 5　Photos of PMAAm/PDMAA after reaching equilibrium swelling (a) and equilibrium swelling ratio (b) at different temperatures

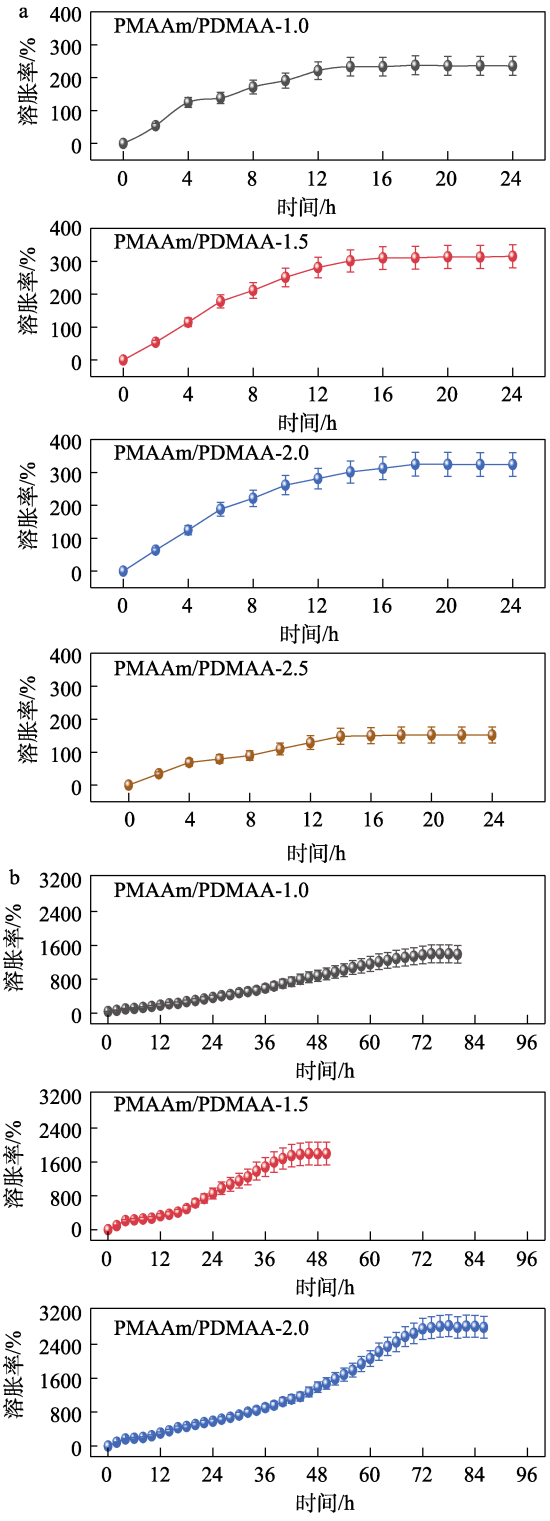
从图 5a 可以看出，低温（≤75 ℃）条件下，PMAAm/PDMAA 呈不透明乳白色；而高温（≥80 ℃）条件下，凝胶则变为透明。这在一定程度上反映了双网络 UCST 凝胶亲疏水状态的变化。

从图 5b 可以看出，低温（≤75 ℃）条件下，PMAAm/PDMAA 平衡溶胀率仅约为 300%；而在高温（≥80 ℃）条件下，其平衡溶胀率出现快速上升，最高可达到 4000%左右。这是因为，双网络 UCST 凝胶的氢键供体（胺基）和氢键受体（羰基）分别位于不同的聚合物链上。低温下，聚合物链之间形成的多个氢键占据了亲水位点，抑制了水分子进入，从而使 PMAAm/PDMAA 表现为疏水性，处于 UCST 转变温度以下的两相状态（聚合物与水分相分离），抑制了水化膨胀；而高温下，氢键断裂，亲水位点暴露，水分子可以进入凝胶内部，PMAAm/PDMAA 表现为亲水性，处于 UCST 转变温度以上的一相状态（聚合物与水结合），促进了水化膨胀。因此，PMAAm/PDMAA 具有 UCST 特性。从图 5b 还可以看出，氢键的数量对 UCST 转变温度和平衡溶胀率具有显著影响。PMAAm/PDMAA-2.0 的转变温度范围为 80~95 ℃，平衡溶胀率由 300%增至 4000%以上，变化差异最大，且转变温度较高。这可能是因为，当氢键供体与氢键受体的物质的量比接近 2∶1 时，

聚合物链之间形成的氢键数量最多，导致疏水作用最强，从而使 UCST 转变温度较高，平衡溶胀率差异大，高温下吸水膨胀倍数可达 40 倍。而当氢键供体与氢键受体的物质的量之比过高或过低时，UCST 转变温度和平衡溶胀率均出现不同程度的下降。综上所述，PMAAm/PDMAA-2.0 具有最佳的 UCST 特性。

### 2.3　低温抑制和高温缓膨性能分析

图 6 为 PMAAm/PDMAA 在 60 和 100 ℃的溶胀率曲线。



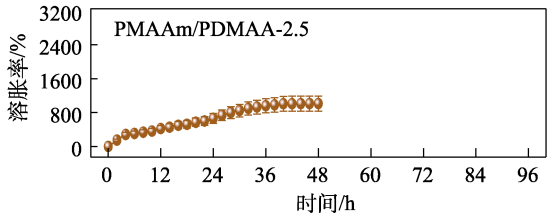




图 6　PMAAm/PDMAA 在 60 ℃（a）和 100 ℃（b）不同时间的溶胀率

Fig. 6　Swelling rate of PMAAm/PDMAA at 60 ℃ (a) and 100 ℃ (b) for different times

根据凝胶在不同温度下的溶胀率与时间的关系，可以有效判断其在调剖过程中是否能够进入地层深部。从图 6a 可以看出，60 ℃时，4 种 PMAAm/PDMAA 的溶胀速率相当，24 h 的溶胀率仅为 100%~400%。这是因为，PMAAm/PDMAA 在低温表现出一定的疏水性。低温下的溶胀率远低于常规凝胶的溶胀率[21]。

从图 6b 可以看出，100 ℃时，由于氢键的温度响应特性，4 种 PMAAm/PDMAA 能够有效地从疏水状态转变为亲水状态，促进水化膨胀。然而，溶胀速率受氢键网络致密程度的影响。氢键网络致密程度较弱的凝胶表现出较快的膨胀速率。PMMAm/PDMAA-1.5 和 PMMAm/PDMAA-2.5 在溶胀 40 h 后接近溶胀平衡；而 PMAAm/ PDMAA-1.0 和 PMAAm/PDMAA-2.0 需要更长的时间才能达到完全溶胀，这是因为，PMAAM/PDMAA-1.0 和 PMAAM/PDMAA-2.0 的氢键网络缠结较紧密，氢键断裂所需的时间较长和能量较大，因此，完全断裂需要更长的时间。PMAAm/PDMAA-2.0 的平衡溶胀时间最长约为 80 h，平衡溶胀率接近 3000%。因此，PMAAm/PDMAA-2.0 表现出最佳的缓膨性能。

### 2.4　机理分析

图 7 为 PMAAm/PDMAA-2.0 在 30~150 ℃的 *In-situ* FTIR 谱图。

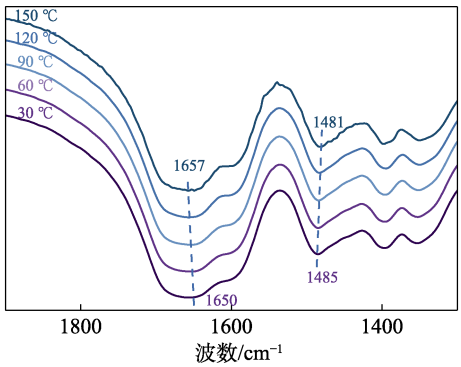



图 7　PMAAm/PDMAA-2.0 在 30~150 ℃范围内的 *In-situ* FTIR 谱图

Fig. 7　*In-situ* FTIR spectra of PMAAm/PDMAA-2.0 at 30~150 ℃

从图 7 可以看出，随着温度的升高，酰胺基团的 C═O 键拉伸振动吸收峰（1650 $cm^{-1}$）逐渐向更高波数（1657 $cm^{-1}$）移动，发生蓝移，而 N—H 弯曲振动吸收峰（1485 $cm^{-1}$）则向较低波数（1481 $cm^{-1}$）发生红移。表明 N—H 与 C═O 之间存在氢键相互作用，并随着温度的升高逐渐解离[22]，证实 PMAAm/PDMAA-2.0 的温度响应能力主要来源于聚合物链之间氢键的缔合与解离。

### 2.5　流变性能分析

图 8 为 PMAAm/PDMAA-2.0 在不同频率和温度下的损耗模量和储能模量。

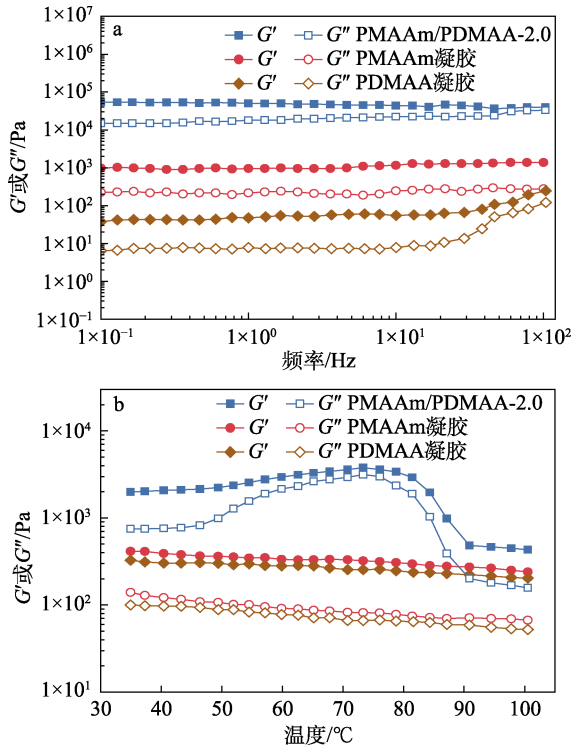



图 8　PMAAm/PDMAA-2.0 在不同频率（a）和温度（b）下的损耗模量和储能模量

Fig. 8　Loss modulus and energy storage modulus of PMAAm/PDMAA-2.0 at different frequencies (a) and temperatures (b)

从图 8a 可以看出，扫描频率在 0.1~100 Hz 时，$G' > G''$，表明 PMAAm/PDMAA-2.0 表现为弹性体。因此，如果将凝胶胶注入注水井，其在吸水后仍能保持良好的弹性，从而有效地将堵剂输送至不规则孔道，达到更深层的位置进行堵水，将有利于深部调驱。

从图 8b 可以看出，凝胶在升温过程中的氢键作用发生变化。在升温过程中，$G'$和 $G''$均在约 75 ℃时出现明显下降，但始终保持 $G' > G''$的弹性体状态。这是因为，温度作用下氢键网络断裂，减少了氢键网络的能量耗散，导致 $G'$和 $G''$下降。结果表明，氢键网络对凝胶的流变性能有重要影响，可以使凝胶在进入更深层和高压地层时仍保持较强的弹性和抗压性能，从而有助于深层调剖。

### 2.6　压缩和拉伸性能分析

图 9 为 PMAAm/PDMAA-2.0 和 PMAAm 凝胶的压缩性能。

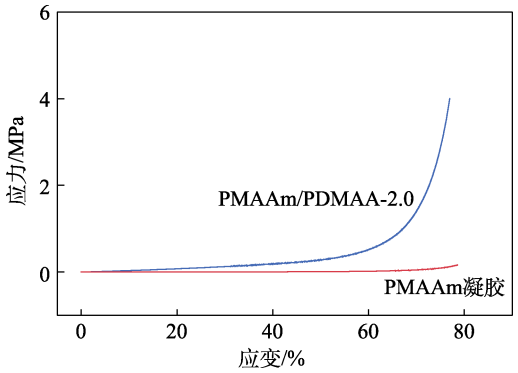



图 9　PMAAm/PDMAA-2.0 和 PMAAm 凝胶的压缩性能

Fig. 9　Compression performance of PMAAm/PDMAA-2.0 and PMAAm

从图 9 可以看出，PMAAm/PDMAA-2.0 的溶胀性能优异，其压缩应变在 80%时压缩应力最大可达 4.0 MPa，为 PMAAm 凝胶的 23 倍。这是因为，PMAAm 和 PDMAA 双层网络缠结和氢键缔合的协同作用增强了 PMAAm/PDMAA-2.0 的交联程度，极大提升了其抗压能力。这也表明，PMAAm/PDMAA-2.0 凝胶能够在地层中承受一定的冲击。

图 10 为 PMAAm/PDMAA-2.0 和 PMAAm 凝胶的拉伸性能。

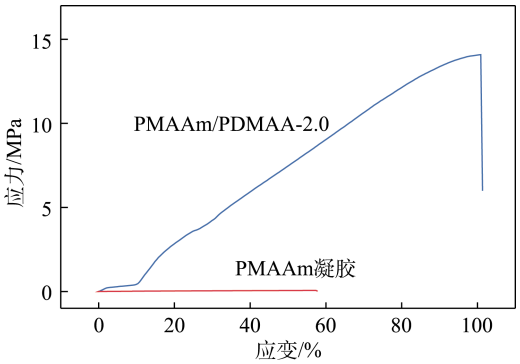



图 10　PMAAm/PDMAA-2.0 和 PMAAm 凝胶的拉伸性能

Fig. 10　Tensile performance of PMAAm/PDMAA-2.0 and PMAAm

从图 10 可以看出，PMAAm/PDMAA-2.0 的最大拉伸应力可达 13.8 MPa，是 PMAAm 凝胶（0.064 MPa）的 216 倍，拉伸断裂伸长率为 100.9%。这是因为，双网络中，PMAAm 网络与 PDMAA 网络相互缠结，并且氢键作用使缠结更加紧密。部分水分子由于亲

水基团被聚合物链占用而被排挤在外，外力作用下能量主要是由缠结紧密的高分子链耗散。达到一定程度后，凝胶表现为类似塑料的高应力、低应变拉伸曲线，呈现玻璃态的特性。这意味着，PMAAm/PDMAA-2.0 在注入油田过程中不会轻易被破坏，能够有效在指定温度的地层中进行控水作业。

### 2.7　岩心封堵模拟结果分析

图 11 为 PMAAm/PDMAA-2.0 岩心驱替实验的突破压力与孔隙体积倍数关系。

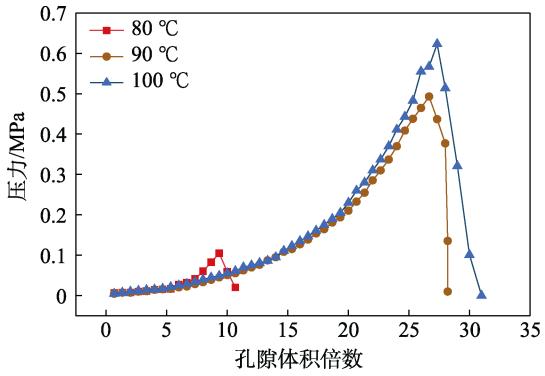



图 11　PMAAm/PDMAA-2.0 岩心驱替使验的突破压力与孔隙体积倍数关系

Fig. 11　Relationship between breakthrough pressure and pore volume multiple caused by PMAAm/PDMAA-2.0 core displacement

从图 11 可以看出，80 ℃时，突破压力仅为 0.13 MPa。这是因为，80 ℃未完全达到 UCST 转变温度（90 ℃），此时凝胶主要表现为疏水性的不溶胀行为，导致封堵性能较弱，这也表明，在未达到转变温度前，PMAAm/PDMAA-2.0 能够较好地在地层中移动。当温度大于 UCST 转变温度后，PMAAm/PDMAA-2.0 转变为亲水状态，并在水化膨胀平衡后形成有效封堵，突破压力提高至 0.50~0.65 MPa，表明 PMAAm/PDMAA-2.0 在地层中能够有效进行深部调剖。

## 3　结论

本文设计并制备了具有双网络结构的温度敏感 PMAAm/PDMAA 凝胶，用于调剖堵水。

（1）PMAAm/PDMAA-2.0 具有最佳的 UCST 特性，转变温度范围为 80~95 ℃，平衡溶胀率由 300% 增至 4000%以上，变化差异最大，且转变温度较高。PMAAM/PDMAA-2.0 的温度响应能力主要来源于聚合物链之间氢键的缔合与解离。

（2）PMAAm/PDMAA-2.0 表现出最佳的缓膨性能，其平衡溶胀时间约为 80 h，平衡溶胀率接近 3000%。

（3）扫描频率在 0.1~100 Hz 时，温度在 30~100 ℃，储能模量始终大于损耗模量，表明 PMAAm/PDMAA-2.0 为弹性体。

（4）PMAAm/PDMAA-2.0 溶胀性能和拉伸性能优异，其压缩应力最大可达 4.0 MPa，最大拉伸应力可达 13.8 MPa。

（5）在环境温度>90 ℃后，PMAAm/PDMAA-2.0 转变为亲水状态，并在水化膨胀平衡后形成有效封堵，突破压力提高至 0.50~0.65 MPa，具备地层深部调剖能力。

本文可以为温敏性调剖剂的设计提供思路，并为老油田的提高采收率提供技术支持。

### 参考文献：

[1] SUN X S (孙贤胜), QI Y Y (戚永颖), SUN N (孙娜), *et al*. Global energy transition: A twisting path changes and constants in 2023 global oil and gas markets[J]. International Petroleum Economics (国际石油经济), 2024, 32(1): 17-24.

[2] MA Y S (马永生), LI M W (黎茂稳), CAI X Y (蔡勋育), *et al*. Mechanisms and exploitation of deep marine petroleum accumulations in China: Advances, technological bottlenecks and basic scientific problems[J]. Oil & Gas Geology (石油与天然气地质), 2020, 41(4): 655-672.

[3] LU X R (陆晓如), ZHANG Y C (张永超), ZHANG H Y (章海英), *et al*. Ensure the energy supply[J]. China Petrochem (中国石油石化), 2024, 24: 16-21.

[4] ZHAO F (赵峰). Research and application of deep regulation and flooding combined with water injection to enhance oil recovery[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality (中国石油和化工标准与质量), 2024, 44(1): 10-12.

[5] YUAN S Y (袁士义), HAN H S (韩海水), WANG H Z (王红庄), *et al*. Research progress and potential of new enhanced oil recovery methods in oilfield development[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2024, 51(4): 841-854.

[6] WANG W (王维). Research and application of enhanced oil recovery technology in water injection oilfield[J]. Petrochemical Industry Technology (石化技术), 2023, 30(10): 180-182.

[7] FU M L (付美龙), LUO Y (罗跃), HE J H (何建华), *et al*. The sealing performance of polyacrylamide gel in the dual medium of fracture pore[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率), 2008, 15(3): 70-72, 75.

[8] FENG Y Z (冯耀忠). Water plugging with modified polyacrylamide[J]. Oil Drilling & Production Technology (石油钻采工艺), 1992, 5: 86, 92.

[9] SUN W (孙卫), YANG S Z (杨生柱). Experiment on plugging mechanism of polyacrylamidewater plugging agent[J]. Oil & Gas Geology (石油与天然气地质), 2002, 23(4): 332-335.

[10] LI J S (李金锁), CHEN D C (陈定昌), GAO C W (高崇文). Application of polyacrylamide to water plugging in oil wells[J]. Chemistry (化学通报), 1982, 4: 43-47.

[11] TANG S (唐山), SUN L P (孙丽萍), PU W F (蒲万芬), *et al*. Research of swellable particle gel for in-depth profile control[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2012, 41(5): 771-773.

[12] LI X (李翔), LI Z M (李兆敏), WANG J X (王杰祥), *et al*. Synthesis and evaluation of new micron particle profile controlagent[C]// International Conference on Oil and Gas Field Exploration and Development (油气田勘探与开发国际会议), 2022.

[13] ZHANG Z (张祯), LIU S M (刘社明), ZHANG C H (张春晖), *et al*. Exploratory study on the whole process of profile control andflooding with nano polymer microspheres[J]. Petrochemical Industry Application (石油化工应用), 2024, 43(6): 43-46, 66.

[14] YUAN C (苑成), GUO R W (郭睿威), CHEN H (陈行), *et al*. The

delayed-swelling PAM microsphere and its swelling kinetics[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(8): 933-938.
[15] YU X R (于小荣), PU W F (蒲万芬), CHEN D J (陈大钧), *et al*. Preparation and characterization of labile crosslinked polymer microspheres KFW[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(1): 87-92.
[16] LIU X (刘祥), DU R R (杜荣荣), DENG K D (邓凯迪), *et al*. Preparation and performance evaluation of cross-linked polyacrylamide nanoparticles[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(11): 1301-1306, 1311.
[17] LI L, GUO J X, KANG C H. LCST-UCST transition property of a novel retarding swelling and thermosensitive particle gel[J]. Materials, 2023, 16(7): 2761.
[18] LE S M, BAE Y C. Swelling behaviors of doubly thermosensitive core-shell nanoparticle gels[J]. Macromolecules, 2014, 47(23): 8394-8403.
[19] HUA L Q, XIE M Q, JIAN Y K, *et al*. Multiple-responsive and amphibious hydrogel actuator based on asymmetric UCST-type volume phase transition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(46): 43641-43648.
[20] PI M H, QIN S H, WEN S H, *et al*. Rapid gelation of tough and anti-swelling hydrogels under mild conditions for underwater communication[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(1): 15.
[21] BHADAM R, MITRA U K. Synthesis and studies on water swelling behaviour of polyacrylamide hydrogels[J]. Macromolecular Symposia, 2016, 369(1): 30-34.
[22] YU J, WANG K, FAN C C, *et al*. An ultrasoft self-fused supramolecular polymer hydrogel for completely preventing postoperative tissue adhesion[J]. Advanced Materials, 2021, 33(16): 2008395.

（上接第 1715 页）

[65] CHEN X F, HUANG Y, ZHANG K C, *et al*. Novel hierarchical flowers-like $Sn_3O_4$ firstly used as anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 690: 765-770.
[66] JIA H Y, CAO X X, PAN A Q, *et al*. Vertically oriented $Sn_3O_4$ nanoflakes directly grown on carbon fiber cloth for high-performance lithium storage[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(6): 1468-1474.
[67] CHENG F Y, CHEN J. Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 9841-9848.
[68] ZHAO Y B, MANTHIRAM A. High-capacity, high-rate Bi-Sb alloy anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(8): 3096-3101.
[69] CHOTHE U P, AMBALKAR A A, UGALE C K, *et al*. Cumulative effects of doping on $Sn_3O_4$ structure and electrode performance for rechargeable sodium-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(45): 21812-21822.
[70] CHEN S Q, LI L, GE Q J, *et al*. $Sn_3O_4$ nanosheets with N-doped carbon coating for high performance lithium storage[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 76: 109651.

（上接第 1744 页）

[5] ZHANG X, WANG F, WANG L, *et al*. Brilliant structurally colored films with invariable stop-band and enhanced mechanical robustness inspired by the cobbled road[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22585-22592.
[6] ZHANG Y F, DONG B Q, CHEN A, *et al*. Using cuttlefish ink as an additive to produce non-iridescent structural colors of high color visibility[J]. Advanced Materials, 2015, 27(32): 4719-4724.
[7] VARGUN E, SANKIR M, ARAN B, *et al*. Synthesis and characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and methyl methacrylate (MMA) copolymer used as biomaterial[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2010, 47(3): 235-240.
[8] HUANG X Y, BRITTAIN W J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization[J]. Macromolecules, 2001, 34(10): 3255-3260.
[9] ZHOU C L, CHEN Z D, YANG H, *et al*. Nature-inspired strategy toward superhydrophobic fabrics for versatile oil/water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 9184-9194.
[10] XING L L, WANG B L, ZHANG Y M, *et al*. Universal fabrication of superhydrophobic and UV resistant cotton fabric with polyphenols[J]. Cellulose, 2021, 28: 11645-11663.
[11] QIN R T, DU L, LI H Y, *et al*. Reasonable multi-functionality of cotton fabric with superior flame retardancy and antibacterial ability using ammonium diphosphate as cross-linker[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149848.
[12] TAN Y X, FANG K J, CHEN W C, *et al*. Fabrication of a superhydrophobic cotton fabric with efficient antibacterial properties and asymmetric wettability *via* synergistic effect of quaternized chitosan/$TiO_2$/Ag[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 209: 118034.
[13] FANG Y C, CHEN L X, ZHANG Y L, *et al*. Construction of $Cu_2O$ single crystal nanospheres coating with brilliant structural color and excellent antibacterial properties[J]. Optical Materials, 2023, 138: 113724.
[14] LIU R L (刘瑞来), DING X H (丁晓红), ZHAO J Y (赵璟云), *et al*. Preparation and property of superhydrophobic and photocatalytic polydimethylsilane/nano-$TiO_2$ self-cleaning coating[J]. Journal of the Chinese Ceramics Society (硅酸盐学报), 2022, 50(5): 1275-1282.
[15] ZENG Q, DING C, LI Q S, *et al*. Rapid fabrication of robust, washable, self-healing superhydrophobic fabrics with non-iridescent structural color by facile spray coating[J]. RSC Advances, 2017, 7(14): 8443-8452.
[16] SHI X D, CAO X X, DOU R M, *et al*. Structural color modified fabrics with excellent antibacterial property[J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2021, 38(5): 404-411.
[17] WANG R H (王瑞华), LI Y B (李一博), ZHAO Z J (赵志军). Influencing factors of natural pomegranate peel pigment on the color characteristics of cotton fabric dyeing[J]. Knitting Industries (针织工业), 2023(5): 41-45.
[18] ZHAO H (赵虎). Study on the process and properties of high-elastic state P(EA-*co*-St) microspheres forming photonic crystals[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 2023.
[19] TIAN S J (田苏杰). Study on the preparation and product based performance of cotton hemp blended yarnon cotton spinning system[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2023.
[20] WANG Y S (王一淑). Preparation, characterization and antibacterial property of PUA coatings embedded new quaternary phosphonium monomers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2020.