http://pmse.scu.edu.cn

HBP-*g*-PEGDGE凝胶聚合物的制备及性能

王 雪[1]，王 俊[1]，张 娜[1]，朱秀雨[2]

（1.东北石油大学 化学化工学院，黑龙江省聚烯烃新材料重点实验室，黑龙江 大庆 163318；
2.中国石油青海油田钻采工艺研究院，甘肃 敦煌 736202）

摘要：以超支化大分子-扫帚形聚合物（HBP-NH_2）和线型二环氧化物封端的聚乙二醇（PEGDGE，M_n=600，1000，2000）为原料，采用溶液法制备了一类HBP-*g*-PEGDGE（HPD）水凝胶。利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、紫外光谱和扫描电镜等方法对产物的结构进行了表征，并对其溶胀、热稳定、流变和堵水性能进行了评价。结果表明，HPD水凝胶具有三维空间立体网状结构，且孔径随着聚乙二醇相对分子质量的增大逐渐增大。对于长链PEGDGE，较低温度、酸性pH和在没有盐的情况下均可获得较高的平衡溶胀比，水凝胶在温度为10 ℃~60 ℃、pH值为2~12范围内，表现出良好的溶胀-收缩可逆性。凝胶的热稳定性较好，随着聚乙二醇相对分子质量的增大而增强；表现出典型的弹性行为，随着聚乙二醇相对分子质量的增加，储能模量和损耗模量降低；其封堵率达到99%，封堵效果良好。

关键词：超支化大分子-扫帚形聚合物；水凝胶；溶胀行为；热稳定性；流变性能

中图分类号：TE39 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2024）04-0008-10

水凝胶是一种介于液体与固体之间具有三维网络结构的亲水性聚合物，能够吸收大量的水或生物液体，在干质量方面膨胀许多倍，并且在膨胀状态下保持大量的液体，具有良好的保湿性和生物相容性[1]。刺激响应型水凝胶是指随着环境微小的变化，如温度、pH、离子强度和电场等，其体积会发生突变做出特异性响应的水凝胶，因而在近几年里引起了人们极大的关注，在传感器、组织工程支架、药物输送系统和作为伤口敷料等众多领域[2-4]具有潜在的应用前景。Kim和Webster在20世纪80年代末首次报道了超支化聚合物（HBPs）一词，并将其定义为具有不对称支化的聚合物[5]。HBPs是树状聚合物的一个子类，具有高度支化的结构和丰富的表面活性基团，溶液或熔体黏度较低，溶解度较好，可用于生物偶联和化学修饰[6]。由于其独特的结构特点和性质，近些年来受到越来越多的关注，已广泛应用于涂料、药物输送、纳米技术、太阳能电池和水凝胶[7,8]等各种领域。聚乙二醇（PEGDGE）是一种双官能团、高水溶性化学物质，其两端都含有环氧基团，可以与亲核试剂反应，包括氨基、巯基、羟基和羧基[9]。由于其较好的溶解性、低成本且低毒性，可用于与大分子的交联和表面的修饰改性，在膜技术、制药和生物材料领域有着广泛的应用[10~12]。

在通过末端接枝反应制备水凝胶所涉及的官能团中，环氧基团-氨基的存在可使反应在温和的条件下进行。因此课题组[13]研究了树枝状大分子（以乙二胺为核）交联的聚乙二醇改性聚合物，研究发现，四臂结构的水凝胶具有较高的溶胀度，响应温度在

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0074
收稿日期：2023-06-16
基金项目：黑龙江省应用技术研究与开发计划项目(GA20A201)
通讯联系人：王俊，主要从事油田化学品研究，E-mail: wangjun1965@yeah.net

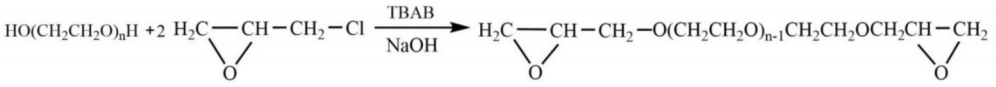


Fig. 1 Synthetic route to polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDGE-x)

40~50 ℃之间可控，课题组[14]还研究了线型聚乙二醇聚合物和树枝状大分子-星形聚合物制备的三臂星形水凝胶的物理性质。为了进一步研究支化结构水凝胶的结构与性能之间的关系，本文研究了由PEGDGE和HBP-NH_2制备的两臂扫帚型水凝胶的性能。系统地研究了两臂扫帚形水凝胶在水中的溶胀特性，通过改变聚乙二醇缩水甘油醚的相对分子质量及环境因素（pH、温度和矿化度），得到了具有不同溶胀性能的凝胶。同时在此基础上，从应用性角度出发，对HPD水凝胶的热稳定性、流变性能和堵水性能进行了研究，为油田堵水剂的研究提供了方向。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚乙二醇(PEG)：M_n=600，1000和2000，分析纯，购自天津市大茂化学试剂厂；环氧氯丙烷(ECH)：分析纯，购自天津市大茂化学试剂厂；四丁基溴化铵(Bu_4NBr)：分析纯，购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氢氧化钠(NaOH)：分析纯，购自天津市光复科技发展有限公司；氨水($NH_3\cdot H_2O$)：分析纯，购自沈阳市力诚试剂厂；冰乙酸(CH_3COOH)：分析纯，购自沈阳市华东试剂厂；甲醇(CH_3OH)：分析纯，购自天津市科密欧化学试剂有限公司；无水乙醇(C_2H_5OH)：分析纯，购自天津奥普升化工有限公司；超支化大分子($C_{18}O_2N_5H_{39}$)：M_w=357，实验室自制。

傅里叶变换红外光谱仪：Vector 22型，瑞士Bruker公司；核磁共振波谱仪：INOV-400MHz型，美国Varian公司；扫描电子显微镜：Inspect F50型，美国FEI公司；冷冻干燥机：Scientz-18N/A型，宁波新芝生物科技股份有限公司；热重分析仪：HTG-1型，北京恒久实验设备有限公司；混合流变仪：DHR-2型，美国TA公司。

1.2　制备过程

1.2.1　PEGDGE-x的合成：将50 g聚乙二醇-1000加入带有搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中，50 ℃搅拌至聚乙二醇充分溶解，然后在搅拌下向反应液中依次加入0.65 g四丁基溴化铵、15 mL环氧氯丙烷，继续搅拌10 min后升温至55 ℃；加入4 g氢氧化钠，反应4 h后趁热过滤，留取滤液，再进行减压蒸馏，得到浅黄色产物，即为PEGDGE-1000，产率为95%。参照PEGDGE-1000的合成方法，其他条件不变，以聚乙二醇-600和聚乙二醇-2000为原料合成出PEGDGE-600和PEGDGE-2000。反应路线见Fig.1。FT-IR(KBr): 3500 cm^{-1}(w), 2800~3000 cm^{-1}(s, b), 1105~1150 cm^{-1}(s), 1245 cm^{-1}(s), 943 cm^{-1}(s), 846 cm^{-1}(s)。^{1}H-NMR($CDCl_3$, TMS, δ): 2.60(CH_2, 环氧环), 2.79(CH_2, 环氧环), 3.16(CH, 环氧环), 3.41(CH_2—O, 与环氧基相连), 3.78(CH_2—O, 与环氧基相连), 3.63(CH_2CH_2O, 氧乙烯)。

1.2.2　HPD水凝胶的合成：分别将HBP-NH_2和PEGDGE-600，PEGDGE-1000，PEGDGE-2000按照1:3的配比加入到去离子水中，超声10 min得到混匀的水溶液，然后将其转移到玻璃试管中密封，在45 ℃反应72 h。反应结束后，取出水凝胶，将其切割成2 mm厚的圆盘状小块，并放入25 ℃的蒸馏水中，每24 h更换1次蒸馏水，连续更换5次，以去除未反应的低聚物。膨胀的圆盘在干燥箱里干燥至恒量，收齐备用。反应路线见Fig.2。FT-IR(KBr): 3400~3500 cm^{-1}(w，b)，2845 cm^{-1}(sh)，1638 cm^{-1}(m)，1097 cm^{-1}(s)。UV-Vis(λ_{max}): 280 nm。SEM：三维网络结构。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱（FT-IR）表征：利用红外光谱仪对合成的系列PEGDGE-x和凝胶聚合物进行结构表征。采用KBr压片法，仪器型号为Vector 22，瑞士Bruker公司制造，测试范围在500~4000 cm^{-1}。

1.3.2　核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）表征：在室温使用美国Varian公司NOVA 400 MHz型核磁共振波谱仪表征PEGDGE-x。用四甲基硅烷（TMS）作为内标物，测试溶剂为氘代氯仿（$CDCl_3$）。

1.3.3　紫外可见光谱（UV-Vis）分析：通过使用UV-1800型紫外-可见分光光度计，以甲醇为溶剂，对制

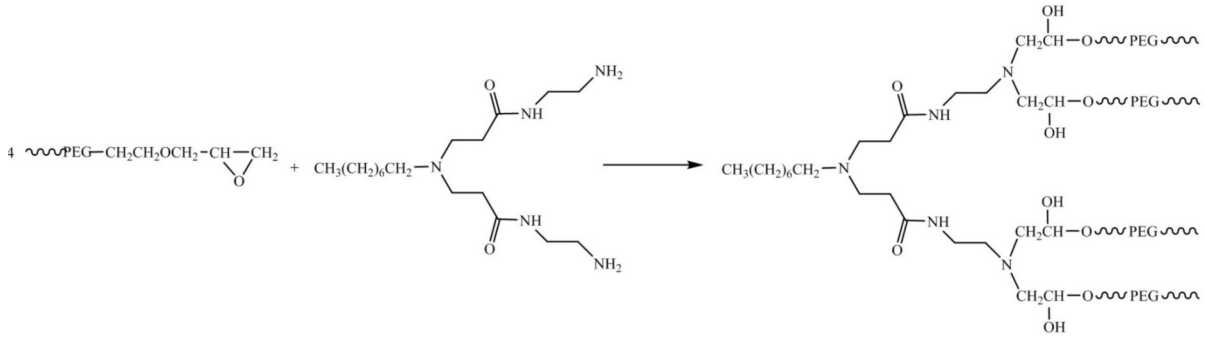


Fig. 2 Synthetic route of HPD hydrogels

备的凝胶聚合物进行紫外光谱的测定。在室温检测，扫描范围为200~600 nm。

1.3.4 形貌表征：通过使用美国FEI公司Inspect F50型扫描电子显微镜（SEM）对所合成的系列超支化水凝胶进行了微观形态分析。测试的凝胶样品在－60 ℃经冷冻干燥处理，经过冷冻干燥后，水凝胶中的水被升华，留下了所在处的孔隙结构，可以表明水凝胶内部的网络情况。取少量冻干后的水凝胶样品直接贴在导电胶上，并在其表面喷金，持续60 s，在加速电压10.0 kV下观测聚合物的微观结构。

1.3.5 水凝胶的热稳定性分析：采用热重分析仪对水凝胶样品进行分析测试。测试条件为在恒定氮气气流下进行，通气速率为50 mL/min，在30~700 ℃的温度范围内，升温速率为15 ℃/min。

1.3.6 水凝胶的流变性能分析：采用混合流变仪对水凝胶样品的动态流变性能进行测试。在1 rad/s恒定频率下，0.1%~100%的应变范围内对水凝胶进行应变扫频测试。在0.5%的固定应变下，0.1~100 rad/s的频率范围内对水凝胶进行频率扫描测试，室温进行。

1.3.7 水凝胶的平衡溶胀动力学分析：将充分干燥的凝胶样品置于设定温度的去离子水中，每隔一定时间取出，用滤纸吸干表面的水，迅速称量湿凝胶质量，按式(1)计算

$$SR = \frac{m_s - m_d}{m_d} \tag{1}$$

式中：SR——平衡溶胀比，%；m_s——设定温度下达到溶胀平衡后湿凝胶的质量，g；m_d——干凝胶的质量，g。

1.3.8 水凝胶的堵水性能分析：按照1.2.2节配比配制堵剂500 mL，堵剂配制在室温进行，磁力搅拌器搅拌1 h以上，使堵剂充分溶解。测试实验仪器密封性，以合适的注入速度注入未成胶的堵剂体系，注入体系1 PV，记录注入压力的变化。岩心样品放置在45 ℃恒温箱中养护48 h，将养护后岩心进行水驱，驱替过程中排量为0.5 mL/min，记录突破压力，计算突破压力梯度、堵后的渗透率和封堵率。

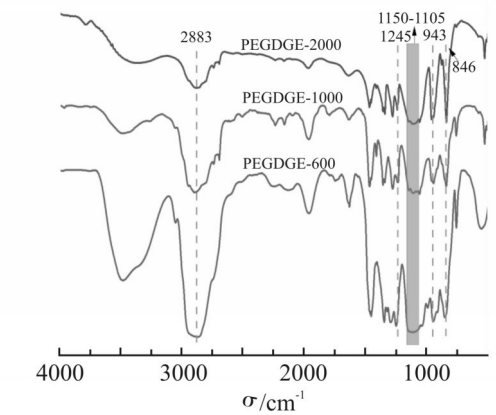


Fig. 3 Infrared spectra of PEGDGE-x

2 结果与讨论

2.1 PEGDGE-x的结构表征

以聚乙二醇和环氧氯丙烷为原料，通过反应合成了不同相对分子质量的聚乙二醇缩水甘油醚。PEGDGE-x用红外光谱和核磁共振氢谱进行了表征。红外光谱如下Fig.3所示，在1105~1150 cm^{-1}出现脂肪族醚C—O—C的特征吸收带，在1245 cm^{-1}，943 cm^{-1}和846 cm^{-1}处出现了三元环环氧基的特征吸峰。在核磁共振氢谱图中，δ2.60和δ2.79处出现环氧环的亚甲基上氢质子的特征峰；δ3.16处出现环氧环的次甲基上氢质子的特征峰；δ3.41和δ3.78处出现与环氧基相连的亚甲基上氢质子的特征峰；δ3.63处出现氧乙烯的氢质子特征峰，证实了聚醚的合成。

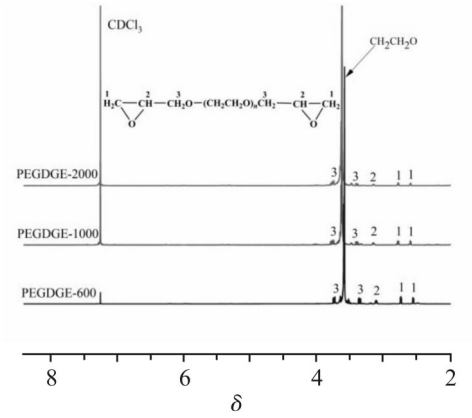


Fig. 4 Nuclear magnetic resonance hydrogen spectra of PEGDGE-x

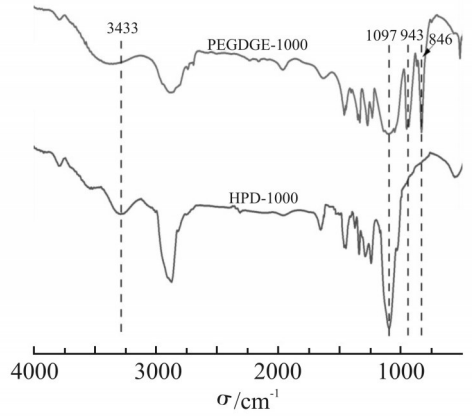


Fig. 5 Infrared spectra of HPD hydrogels

2.2　HPD水凝胶的结构表征

用红外光谱、紫外光谱和扫描电镜分别对HPD水凝胶进行了表征。红外光谱如Fig.5所示，3400~3500 cm^{-1}处宽的吸收带为少量未反应彻底的氨基和羟基，1097 cm^{-1}处为C—N键的伸缩振动峰，三元环环氧基的特征吸收峰消失，表明HBP-NH_2与PEGDGE-x发生了开环反应。

Fig.6为HBP-NH_2，PEGDGE-1000与HPD-1000的紫外-可见吸收光谱图。从Fig.6可以看出，HBP-NH_2在223 nm处出现了C=O的n→Π*跃迁的R带。与HBP-NH_2的紫外谱图相比，HPD-1000紫外谱图中的C=O键n→Π*跃迁的R带发生了红移，在280 nm处出现了特征吸收谱带，进一步表明HBP-NH_2与PEGDGE-1000进行交联发生了开环反应，成功制备得到了HPD水凝胶。

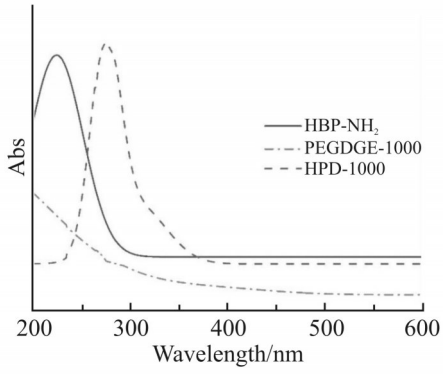


Fig. 6 Ultraviolet curves of HPD hydrogels

将达到溶胀平衡状态时的HPD水凝胶进行冷冻干燥后制得测试样品，其微观形貌如Fig.7所示，内部具有规则的孔道，呈现出典型的空间立体网状结构。随着聚乙二醇二缩水甘油醚的相对分子质量减小，水凝胶内部的孔壁厚度和交联密度逐渐增加，孔隙变深，孔径逐渐减小，网络更加致密。这种独特的网状结构，有效增加了水凝胶的比表面积，促进水分子的扩散，为溶液渗透提供充足的场所，从而提高了水凝胶的平衡溶胀比，使其具有良好的溶胀性能。

2.3　HPD水凝胶的溶胀性能

由Fig.8(a)可知，随着溶胀时间的延长，水凝胶的溶胀度呈现先增大后趋于平稳的变化趋势，当溶胀时间为12 h时，系列水凝胶的溶胀度趋于平稳。这是因为溶胀初期，高分子链处于卷曲状态，随着溶剂分子向凝胶孔道的不断扩散，分子链逐渐松弛、舒

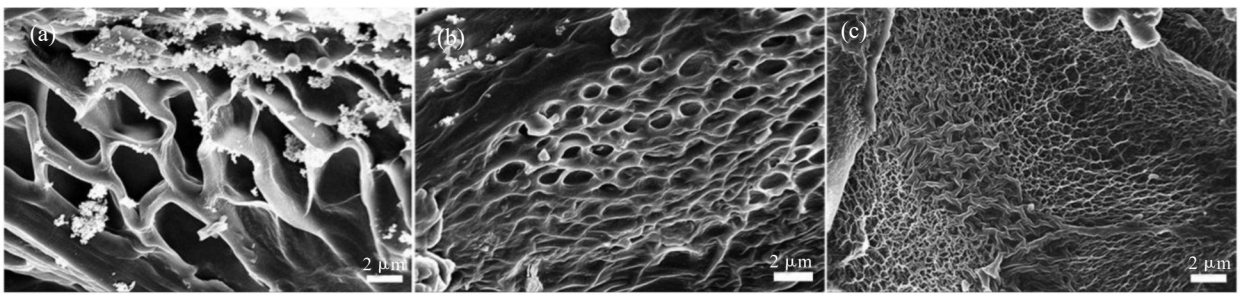


Fig. 7 Scanning electron micrographs of HPD hydrogels
(a): M_n=2000; (b): M_n=1000;(c): M_n=600

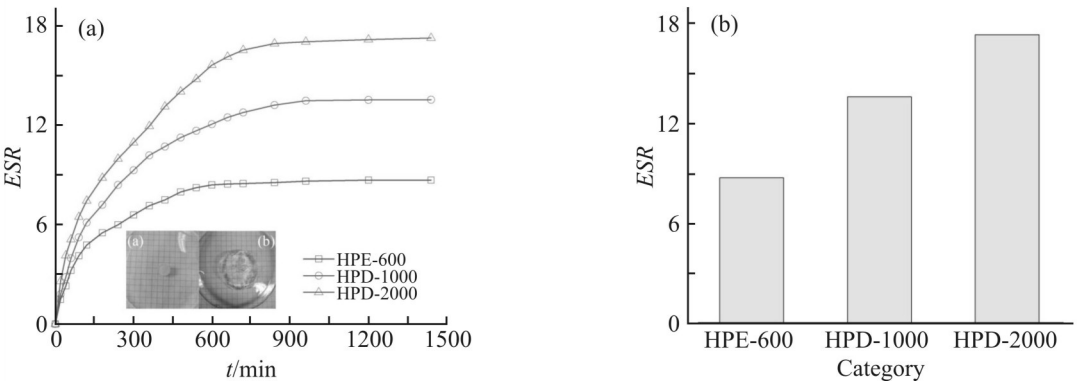


Fig. 8 Swelling curve of (a) HPD hydrogels and (b) maximum swelling at equilibrium

展，当水凝胶孔道的吸水量达到饱和后，PEGDGE支链在水中充分伸展，此时溶胀度趋于稳定，不再随时间的延长而增大。此外，由Fig.8(b)还可以看出，随着PEGDGE相对分子质量的增加，水凝胶的溶胀度增大，产生这一现象的原因为，相对分子质量的增加导致水凝胶内部的交联密度降低，结构较为疏松，可以吸收更多的自由水，并引起更大的体积溶胀。

2.4 HPD水凝胶的环境刺激响应性

2.4.1 *矿化度刺激响应性*：由Fig.9可知，在纯水中HPD-1000水凝胶溶胀度最大，随着矿化度逐渐增大，水凝胶的溶胀度逐渐减小。这是因为水凝胶内外盐离子浓度差越大，越有利于溶液中的盐离子进入水凝胶，高盐度可以增加溶液的极性，从而提高疏水缔合物的效果。当矿化度为24000 mg/L时，水凝胶的溶胀度最低。因此，高矿化度下水凝胶的溶胀度小，且水凝胶具有一定的矿化度响应性。

2.4.2 *温度刺激响应性*：通常水凝胶的溶胀特性可以用温度响应来描述，这是通过测试水凝胶的溶胀度来确定的。温度对系列HPD水凝胶溶胀度的影响结果如Fig.10所示。

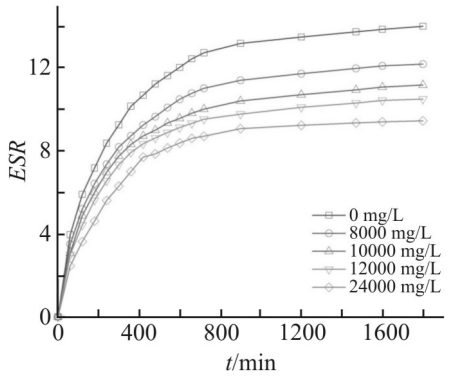


Fig. 9 Solvation profiles of HPD- 1000 hydrogels in solutions of different mineralisation

由Fig.10(a)可知，水凝胶的溶胀度随着温度的升高逐渐减小。当温度较低时，主要是网络中高分子链上的亲水基团与水分子之间的氢键相互作用，导致整个凝胶网络表现出良好的亲水性，能够大量吸水溶胀。随着温度的升高，一方面，水和PEGDGE

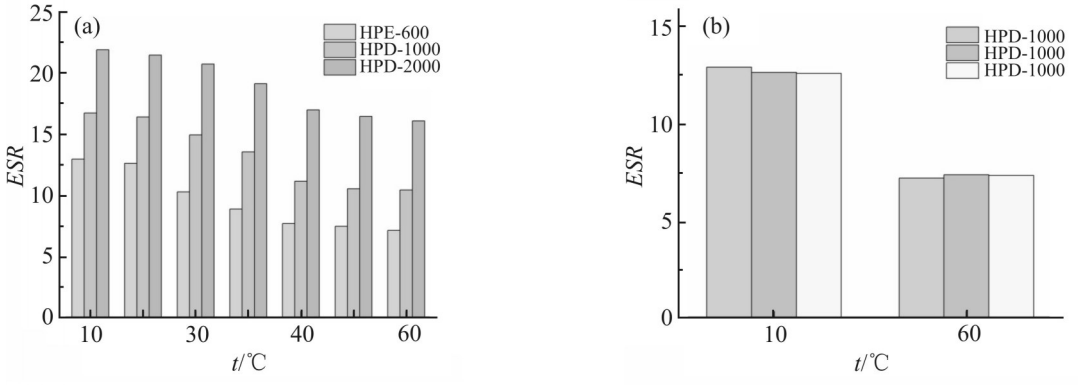


Fig. 10 Swelling ratios of (a) HPD hydrogels at various temperatures and (b) change in solubility

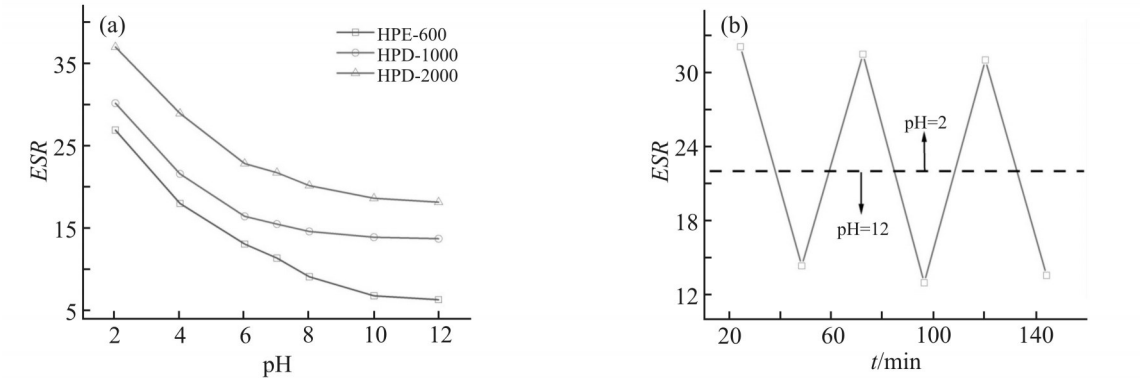


Fig. 11 Swelling ratios of (a) HPD hydrogels at various pH and (b) swelling inversion reversibility

之间的氢键作用力减弱，水合结构被逐渐破坏，高分子链开始蜷曲收缩，所以水凝胶的溶胀度下降；另一方面，高分子量PEGDGE链上存在着较多的—CH_2—CH_2—基团，表现出一定的疏水性，水分子不容易进入水凝胶网络，导致溶胀度降低。因而在较低温度下水凝胶具有较好的溶胀性能。此外，PEGDGE中间体的相对分子质量对水凝胶的交联密度有较大的影响，随着PEGDGE相对分子质量的增加其溶胀度增加，这是因为PEGDGE相对分子质量越大，交联点之间高分子链越长，聚合物网络结构相对疏松，这样可以吸收更多的自由水，导致较大体积的溶胀。水凝胶在10 ℃或60 ℃蒸馏水中交替浸泡的溶胀度变化如Fig.10(b)所示。说明该凝胶对温度的改变具有一定的响应性，水凝胶表现出低温溶胀、高温收缩的特征，且其溶胀-收缩行为过程可逆，其溶胀度基本上呈现周期性变化。

2.4.3 pH刺激响应性：水凝胶含有叔胺基，在环境的pH值发生变化时，能可逆发生质子化和去质子化，赋予水凝胶pH响应性。pH对系列HPD水凝胶溶胀度的影响结果如Fig.11所示。

由Fig.11(a)可知，水凝胶的溶胀度随pH的升高而减小。这是因为在酸性介质中氨基容易被质子化[15]，主要以NH_4^+的形式存在，增加了分子链的亲水性，同时质子化后的凝胶网络带正电荷而相互排斥，使分子链构象舒展，高分子线团扩张，导致溶胀度较高；随着pH值的增大，在碱性介质中质子化程度降低，氨基以NH_3的形式存在，静电排斥力消失，亲水性下降，分子链收缩，其溶胀度随之降低。此外，相同pH介质中的干凝胶的平衡溶胀度呈现随PEGDGE相对分子质量的增大而增大的规律，这是因为高分子链越长，交联密度越小，聚合物网络结构越疏松、网格间隙越大，这样可以吸收更多的自由水，相应的溶胀性能也会随之增大。水凝胶在pH为2或12的缓冲溶液中交替浸泡的溶胀度变化曲线如Fig.11(b)所示。曲线呈现出一种“∨”的趋势，说明该凝胶对pH值的改变具有一定的响应性，且其溶胀-收缩行为过程可逆，基本呈现周期性变化。此外，水凝胶表现出酸性环境中溶胀、碱性环境中收缩的特征。

2.5 HPD水凝胶的热稳定性

热重实验可测定物质的热稳定性。本文用热重分析仪测试了系列超支化水凝胶的热稳定性，实验结果见Fig.12。

如Fig.12(a)所示，由热失重曲线分析可以看出，系列HPD水凝胶的失重趋势基本相同，因为它们都是以PEG分子链为主体的聚合物。在300 ℃之前有轻微的热失重，损失了约5%的质量，对应的是凝胶中部分结合水的挥发（在TG测试前已干燥，大部分水分已被除去）。当温度在350 ℃以上时，样品的质量分数开始急剧下降，在350~445 ℃内失重约70%，这主要是由于凝胶中大分子链的无规断裂分解而导致的质量损失。从总的热失重曲线来看，真正的分子结构发生改变的开始温度约为350 ℃。当升温到700 ℃时，3个水凝胶的最终剩余量分别为15.1%，11.2%和6.7%。将3种凝胶的热失重曲线进行比较，从总体上来看，HPD-2000水凝胶的热稳定性较高。这是由于聚乙二醇本身的热稳定性随着链长的增加而增加[16]，因此凝胶也遵循同样的趋势。由Fig.12(b)

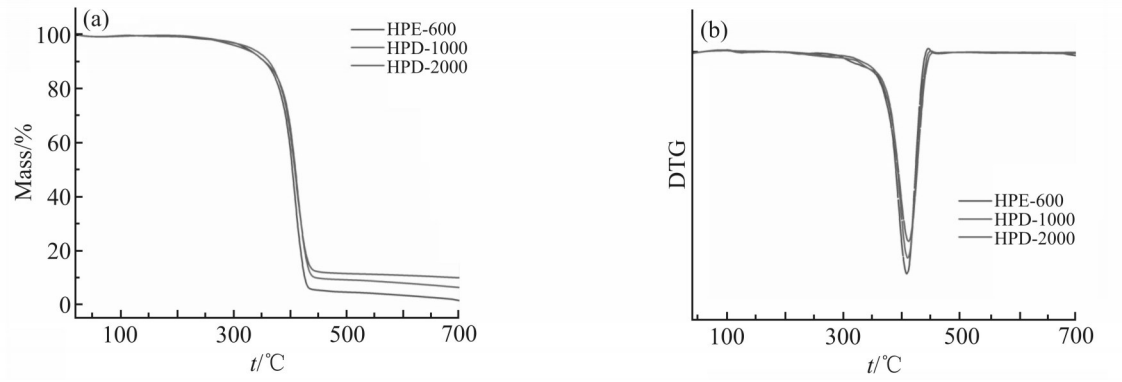


Fig. 12 (a) Thermogravimetric and (b) differential thermogravimetric analysis of HPD hydrogels

中可以看出，系列HPD凝胶样品的微分热重曲线（DTG）的峰值温度基本一致，但HPD-600的热失重峰更大，这可能归因于其三维网络结构联结力的不同。测试结果表明，超支化水凝胶具有良好的热稳定性。

2.6 HPD水凝胶的流变学性能

为了进一步说明水凝胶的结构与宏观力学行为的关系，在25 ℃对这3种水凝胶的动态流变学性能进行测试。

2.6.1 *凝胶的应变扫描结果*：由Fig.13可知，在应力作用范围内，弹性模量（G'）维持在一个较为稳定的值，并且始终大于黏性模量（G''），这说明在此范围内水凝胶三维网状结构得以稳定保持，且具有典型的弹性（类固体）性质。此外，PEGDGE相对分子质量较小的水凝胶体系的应变相对更大一些。当$G'>G''$时，材料表现出固体性质；当$G''>G'$时，材料表现出液体性质。凝胶的G'和G''与频率无关，证明了水凝胶的稳定性[17]。

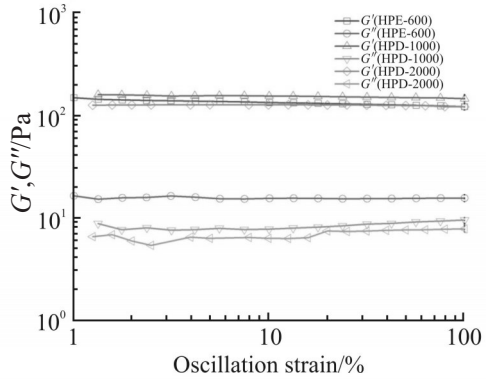


Fig. 13 Test curves of modulus of hydrogels as a function of strain scan

2.6.2 *凝胶的频率扫描结果*：由Fig.14可知，随着频率的增加，G'增加，但不存在突变，在较小的外力作用下仍能保持稳定，表明该水凝胶具有较好的力学性能；复合黏度（η^*）逐渐减小，这种黏度的变化表现了水凝胶具有剪切变稀的性质。此外，PEGDGE相

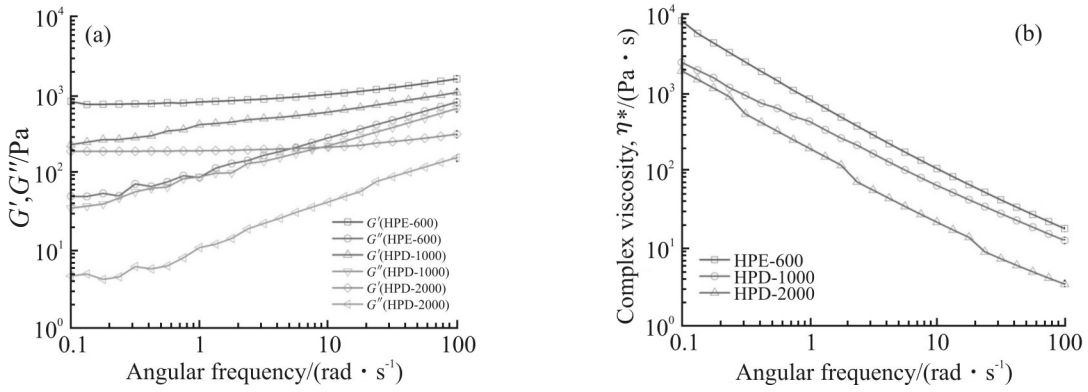


Fig. 14 Test curves of (a)modulus and (b)complex viscosity of hydrogels as a function of frequency sweep

Tab. 1 Plugging effect of plugging agents on cores of different permeability

Core number	Porosity/%	Water measurement permeability/mD		Breaking the pressure gradient/(MPa·m^{-1})	Blocking rate/%
		Before plugging /K_{w1}	After plugging /K_{w2}		
170201C-7	29.93	1904.24	0.115	146.68	99.99
170201C-8	32.42	2268.36	0.243	99.11	99.98

对分子质量小的水凝胶体系的G'较大，η^*更高，意味着缠结程度增大，具有更高的力学强度。在测试频率范围内，3种水凝胶都表现出G'始终大于G''，在一定的时间段内凝胶对变形的弹性响应普遍占主导地位，这表明25 ℃时在给定的频率范围内水凝胶的交联密度较高，始终能保持住它的交联结构，具有优异的剪切稳定性[18]。因此，结合上文所述应变扫描的测试结果，凝胶体系表现出一种类似固体的行为，可以归类为弹性材料。

2.7 HPD水凝胶的堵水性能

以1.3.8节封堵评价方法对水凝胶封堵性进行评价，结果见Tab.1。

由Tab.1可知，水凝胶对不同渗透率岩心的封堵效果良好，封堵前后岩心渗透率 明显下降，封堵率均大于99.9%，堵水效果较好。而相关文献中[19,20]制得的凝胶堵剂其封堵率大于95%，与其相比，本文的凝胶同样具有较好的封堵效果。此外，与已报道的功能水凝胶相比，制备的凝胶溶胀度高，具有良好的环境刺激响应性，包括矿化度、温度和pH，其中pH响应范围较广，并表现出明显的开关行为。

3 结论

本文以HBP-NH_2和PEGDGE为原料，采用溶液法制备了具有较好力学性能和一定环境响应性的HPD水凝胶。采用红外光谱、核磁共振氢谱和紫外光谱对产物进行了表征，表明成功制备了产品，扫描电镜显示水凝胶具有三维空间立体网状结构，通过改变PEGDGE链长，可以得到不同孔径的网络结构，形成具有不同溶胀率的水凝胶。对于长链的PEGDGE、较低温度、酸性环境和在没有盐的情况下可获得较高的溶胀率。同时，该水凝胶热稳定性良好，G'始终大于G''，表现为典型的弹性行为，封堵率可达99%以上，为油田堵水剂的研究提供了可能，具有潜在的应用前景。

参考文献：

[1] Kasai R D, Radhika D, Archana S, *et al.* A review on hydrogels classification and recent developments in biomedical applications [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2023, 72: 1059-1069.

[2] Zhao H, Liu M, Zhang Y, *et al.* Nanocomposite hydrogels for tissue engineering applications[J]. Nanoscale, 2020, 12: 14976-14995.

[3] Song X, Zhang Z, Zhu J, *et al.* Thermoresponsive hydrogel induced by dual supramolecular assemblies and its controlled release property for enhanced anticancer drug delivery[J]. Biomacromolecules, 2020, 21: 1516-1527.

[4] Zhang Y, Yuan B, Zhang Y, *et al.* Biomimetic lignin/poly (ionic liquids) composite hydrogel dressing with excellent mechanical strength, self- healing properties, and reusability[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125984.

[5] Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes[J]. Macromolecules, 1992, 25: 5561-5572.

[6] Ling C, Guo L. Recent developments and applications of hyperbranched polymers as flame retardants[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 169: 105842.

[7] Liang X, Li X, Gao X, *et al*. Fabrication of unimolecular micelle-based nanomedicines from hyperbranched polymers containing both terminal and internal reactive groups[J]. Polymer, 2020, 202: 122716.

[8] Luo X, Liu Y, Qin R, *et al.* Tissue-nanoengineered hyperbranched polymer based multifunctional hydrogels as flexible “wounped treatment- health monitoring” bioelectronic implant[J]. Applied Materials Today, 2022, 29: 101576.

[9] Zerbinati N, Esposito C, Cipolla G, *et al.* Chemical and

mechanical characterization of hyaluronic acid hydrogel cross-linked with polyethylen glycol and its use in dermatology[J]. Dermatologic Therapy, 2020, 33: e13747.

[10] Zandraa O, Ngwabebhoh F A, Patwa R, *et al.* Development of dual crosslinked mumio- based hydrogel dressing for wound healing application: physico-chemistry and antimicrobial activity [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2021, 607: 120952.

[11] Chisca S, Marchesi T, Falca G, *et al.* Organic solvent and thermal resistant polytriazole membranes with enhanced mechanical properties cast from solutions in non-toxic solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 597: 117634.

[12] Nguyen N T, Milani A H, Jennings J, *et al*. Highly compressive and stretchable poly (ethylene glycol) based hydrogels synthesised using pH- responsive nanogels without free- radical chemistry[J]. Nanoscale, 2019, 11: 7921-7930.

[13] Liu X, Qu G, Yu Q, *et al.* Synthesis of poly (ethylene glycol) grafted polyamidoamine dendrimer hydrogels and their temperature and pH sensitive properties[J]. Polymer Science, Series B, 2020, 62: 400-410.

[14] 曲广娜. 星型智能水凝胶的制备与性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2021.

Qu G N. Preparation and properties of star- shaped smart hydrogels[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2021.

[15] 曾小平, 刘璨, 郝玉鹏, 等. 聚丙烯酰胺/聚甲基丙烯酸 (2-甲基氨基) 乙酯高强度双网络水凝胶的制备及 pH 响应性[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 87-92.

Zeng X P, Liu C, Hao Y P, *et al.* Preparation and pH responsiveness of polyacrylamide/polymethyl methacrylate (2-methylamino) ethyl ester high strength double network hydrogels [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 87-92.

[16] Erdem A, Ngwabebhoh F A, Yildiz U. Synthesis, characterization and swelling investigations of novel polyetheramine- based hydrogels[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74: 873-893.

[17] 鲁程程, 于振坤, 杨园园, 等. 聚丙烯酸-Al~(3+)/壳聚糖复合双网络水凝胶的制备与性能[J]. 复合材料报, 2022, 39(12): 5901-5911.

Lu C C, Yu Z K, Yang Y Y, *et al*. Preparation and properties of polyacrylic acid- Al~(3 +)/ chitosan composite double- network hydrogel[J]. Composite Materials Report, 2022, 39(12): 5901-5911.

[18] Bhattacharya S, Shunmugam R. Unraveling the effect of PEG chain length on the physical properties and toxicant removal capacities of cross- linked network synthesized by Thiol-Norbornene photoclick chemistry[J]. ACS Omega, 2020, 5: 2800-2810.

[19] 李志臻, 杨旭, 王中泽, 等. 一种抗温抗盐交联聚合物堵水剂的合成及性能评价[J]. 应用化工, 2014, 43(7): 1288-1293.

Li Z Z, Yang X, Wang Z Z, *et al.* Synthesis and performance Evaluation of a temperature- resistant and salt- resistant crosslinked polymer water plugging agent[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(7): 1288-1293.

[20] 刘洋. 新型抗温抗盐选择性堵水剂研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.

Liu Y. Study on a new type of temperature- resistant and salt-resistant selective water plugging agent[D]. Chengdu: Southwest University of Petroleum, 2017.

Preparation and Properties of HBP-*g*-PEGDGE Gel Polymer

Xue Wang[1], Jun Wang[1], Na Zhang[1], Xiuyu Zhu[2]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang Key Laboratory of New Polyolefin Materials, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Research Institute of Drilling and Production Technology, Qinghai Oilfield, Petrochina, Dunhuang 736202, China*)

ABSTRACT: A class of HBP- *g*- PEGDGE (HPD) hydrogel were prepared by solution method using hyperbranched macromolecular-broom polymer (HBP-NH_2) and linear diepoxide terminated polyethylene glycol (PEGDGE, M_n =600, 1000, 2000) as raw materials. The structure of the product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy, ultraviolet spectrum, and scanning electron microscopy, and its swelling, thermal stability, rheology, and water-plugging properties were evaluated. The results show that the HPD hydrogel has a three-dimensional network structure, and the pore size gradually increases with the increase of molecular weight of PEG. For long-chain PEGDGE, lower temperature, acidic pH, and higher equilibrium swelling ratios in the absence of salt, the hydrogels show good swell-shrinkage reversibility at temperatures ranging from 10 ℃ to 60 ℃ and pH values ranging from 2 to 12. The thermal stability of the gels is good and increased with the increase of molecular weight of PEG. With the increase of molecular weight of PEG, the storage and loss modulus decrease. The closure rate is 99%, and the closure effect is good.

Keywords: hyperbranched macromolecule- broom polymer; hydrogels; swelling behaviour; thermal stability; rheological properties