高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

耐温抗盐半互穿 PVP-in situ-PVA 水凝胶的研制与性能调控

姜祖明，赵方剑，潘斌林，刘煜，元福卿，吕琦，徐琼筠

（中国石油化工股份有限公司胜利油田勘探开发研究院，山东 东营 257015）

摘要：油田开采后期，地层深处的高温高盐环境加剧，现有聚合物驱油剂难以满足石油增产增收的使用要求。为制备满足严苛地层环境的聚合物驱油剂，采用构筑半互穿网络结构的策略，以聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）为线型聚合物，环氧氯丙烷（ECH）交联的聚乙烯醇（PVA）为交联网络，制备了耐温抗盐的半互穿 PVP-in situ-PVA 水凝胶，研究了其对温度和不同矿化度盐水的耐受性，并对其网络结构和性能进行分析。结果表明，当 ECH 和 PVP 质量分数分别为 1.7wt%和 0.67wt%时，PVP-in situ-PVA 水凝胶的压缩强度最佳，为 0.30 MPa，且 PVP 用量对 PVP-in situ-PVA 水凝胶力学性能及耐温抗盐性能有显著影响。进一步制备的粘弹性颗粒驱油剂 $PVP_{0.67}$/PVA PPG 在 90 ℃老化 20 天后模量保留率仍有 46.2%，优于未加入 PVP 的 PVP_0/PVA PPG。

关键词：聚乙烯基吡咯烷酮；聚乙烯醇；半互穿；耐温抗盐

近年来，国内外油田普遍进入三次采油阶段，粘弹性颗粒驱油剂及其构筑的非均相复合聚合物驱技术成为老油田降水增油的关键技术[1-2]。聚乙烯醇（PVA）是应用最广泛的调驱聚合物之一，其具有优异的亲水性、增粘性和耐盐性等性能可有效提高石油采收率[3-4]。然而，油田早期通过注水进行石油开采，这导致地层含水量急剧增加、地层腐蚀出现低渗孔道及不均匀性增加等问题，且开采深度增加也导致温度和矿化度增加的问题，现有 PVA 类聚合物性能受限于上述问题而陷入无法继续使用的困境，急需优化改性以拓宽其应用领域[5-6]。

对 PVA 材料性能改性的报道主要集中于引入环保型聚合物、纳米粒子和交联剂三种策略[7-8]。随着研究应用程度增加，业内发现引入交联剂能有效避免其余策略成本昂贵、制备复杂和力学性能差等问题，并基于线性 PVA 开发了地下交联冻胶和预交联凝胶等体系。其中，预交联 PVA 凝胶可规避地下交联过程中诸多负面因素的影响，具有交联时间、密度可调及凝胶弹性好等优点[9-10]。常用交联剂包括：（1）甲醛、乙二醛、戊二醛、苯酚+甲醛和线型酚醛树脂等醛类交联剂，醛基与 PVA 的羟基发生缩醛化反应，形成共价交联的醚键网络[11-14]；（2）硼酸及硼砂等无机酸/盐交联剂，硼酸与 PVA 羟基形成可逆的硼酸酯键，此反应具有 pH 敏感性[15-16]。交联剂用量一般为 PVA 的 0.1~5 wt%，通过提高交联剂用量可提高凝胶强度和耐温耐盐性能，但也导致其膨胀性能、颗粒韧性及加工性能下降，且交联剂过多会污染地底及表层环境[17-18]。

本文优选反应温度更低、污染更小的环氧氯丙烷作为交联剂，并通过构筑半互穿网络结构的策略以制备耐高温的半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶。结果表明，通过优选 ECH 和 PVP 质量分数分别为 1.7wt%和 0.67wt%时，PVP-in situ-PVA 水凝胶的压缩强度最佳，为 0.30 MPa，且 PVP 用量对 PVP-in situ-PVA 水凝

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0108
收稿日期：2025-07-26
基金项目：泰山产业领军人才项目（tscx 202306048）；中国石化新领域培育项目（P24016）；中国石化前瞻课题“自修复粘弹性颗粒驱油剂研发”（P24185-5）
通讯联系人：姜祖明，主要从事三次采油、油田化学、化学驱油、水溶性高分子合成与评价、高分子材料合成与工业化生产研究，E-mail: jzmedi@163.com

胶力学性能及耐温抗盐性能有显著影响。进一步制备的粘弹性颗粒驱油剂 PVP0.67/PVA PPG 在 90 ℃老化 20 天后模量保留率仍有 46.2%，优于未加入 PVP 的 PVP0/PVA PPG。引入 PVP 与交联 PVA 构筑半互穿网络结构的设计思路赋予传统交联 PVA 水凝胶优异的耐温抗盐性能，且实现了力学性能及简易制备方法的兼得，为后续耐温抗盐 PVA 水凝胶的开发提供了新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇（PVA，RG，1788 型，醇解度 88.0%~89.0%）、聚乙烯基吡咯烷酮（PVP，RG，M_W：45000-58000，K30，99.0%）、NaOH（RG，99.0%）购自 Adamas；环氧氯丙烷（ECH，RG，99%）购自阿拉丁；高温硅油购自德国 Wacker 化学有限公司；六水氯化镁（$MgCl_2$-$6H_2O$）、硫酸钠（Na_2SO_4）、氯化钠（NaCl）和氯化钙（$CaCl_2$）购自中国成都华夏化学试剂有限公司；去离子水（H_2O）购自成都科隆试剂有限公司。所有化学试剂使用前无需预处理。

傅里叶变换红外光谱仪，型号：Thermo Nicolet-is50，产地：美国（USA）；紫外吸收光谱仪，型号：UV3600，产地：日本（Japan）；旋转流变仪，型号：ARES G2, TA Instrument，产地：美国（USA）；冻干机，型号：Lab-1D-80，北京博医康实验仪器有限公司，产地：中国（CHINA）；Instron 拉伸试验机，型号：5567，Instron Corporation，产地：美国（USA）；恒温老化实验箱，型号：DB211SCB， 成都兴天宇设备有限公司，产地：中国（CHINA）

1.2 实验过程

1.2.1 PVP_0/PVA 和半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶的合成：在 250 ml 三颈瓶中称取 PVA 及水，在 90 ℃以 300 r/min 搅拌溶解 4 h 得到 15 wt% PVA 溶液。称取定量 PVA 溶液（15%）、PVP、去离子水、ECH 和 NaOH 溶液于 250 mL 三颈烧瓶（具体配方如 Tab.1），并以 300 r/min 搅拌混合，搅匀后放入模具并置于 70 ℃烘箱中反应 1 h，得到 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶（0 代表未加 PVP 的对比样，x 代表 PVP 水溶液质量分数，x=0.67，1.00，1.33）。

Tab. 1 Composition of the PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels

Sample	PVA[g]	PVP(x)[wt%]	ECH[mL]	NaOH[g]	H_2O[mL]
PVP_0/PVA	9.00	0	1.50	3.42	90.00
$PVP_{0.67}$/PVA	9.00	0.67	1.50	3.42	90.00
$PVP_{1.00}$/PVA	9.00	1.00	1.50	3.42	90.00
$PVP_{1.33}$/PVA	9.00	1.33	1.50	3.42	90.00

1.2.2 粘弹性颗粒驱油剂及其盐水悬浮液的制备：将凝胶剪碎至直径约为 1 mm 颗粒，摊开后放入冻干机中处理 2 天；再将冻干后样品倒入液氮中处理 5 min 后粉碎并进行筛分，得到粘弹性颗粒驱油剂（粒径：0.106 mm~0.150 mm）。配置了不同矿化度的盐水溶液，具体配方如 Tab.2 所示。将粘弹性颗粒驱油剂与盐水配置成浓度为 0.5 wt%的悬浮液，搅拌 4 h 至溶胀平衡后进行测试。

Tab. 2 Composition of brine solutions with different degrees of mineralization

Mineralization(mg/L)	H_2O(mL)	NaCl(g)	$CaCl_2$(g)	$MgCl_2•6H_2O$(g)	Na_2SO_4(g)
30000.00	1000.00	27.31	1.11	3.83	0
32868.00	1000.00	29.92	1.22	3.70	0
50000.00	1000.00	42.76	2.83	8.92	0

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：采用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR，Thermo Nicolet-is50，USA）表征 PVP、PVP_0/PVA 水凝胶与 PVP_x/PVA 水凝胶组成。室温测试，参数设置如下：扫描范围 4000~400 cm^{-1}，次数 32 次，分辨率 0.5 cm^{-1}。

1.3.2 紫外-近红光-可见光光谱分析：采用紫外吸收光谱仪（UV-vis，UV3600，Lambda 950，Japan）表征样品透明度。测试样品包括 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶及前驱液。室温测试，参数设置如下：波长范围 200~800 nm，扫描分辨率 0.1 nm。

1.3.3 流变学测试：采用旋转流变仪（ARES G2，TA Instrument，USA）表征前驱液及 PVP_x/PVA 水凝胶流变性能。样品厚度为 1 mm，法向应力在 0.5~1 N 之间。涂覆高温硅油以防止失水。

振荡时间扫描：在前驱液中加入交联剂 ECH，搅拌均匀后滴加到测试平台上，测试频率为 1 Hz，控制应力为 0.1 Pa，流变仪自动记录凝胶化过程中相关信息参数变化。

应变扫描：室温测试，应变范围为 0.01-2000%，频率为 1 Hz。

频率扫描：室温测试，法向力为 1 N，振幅为 0.1%，频率范围为 0.01~100 rad/s。

应力松弛：法向力为 1 N，固定应变为 0.1%，记录应力随时间的变化。

1.3.4 溶胀性能测试：样品通过冻干机（Lab-1D-80，北京博医康实验仪器有限公司，CHINA）冻干，用过量蒸馏水溶胀，记录样品质量随时间变化。交联密度和交联点间分子量$\overline{M_c}$通过基于 Flory 和 Rehner 平衡溶胀理论的 Flory–Rehner 方程计算[19-20]。膨胀率（SR）由以下公式确定：SR=（M_{eq}-M_0）/M_0，其中 M_0 为初始完全冻干水凝胶重量， M_{eq} 为完全溶胀水凝胶重量，称重测试三次并取平均值。基于 Flory 和 Rehner 平衡溶胀理论的 Flory–Rehner 方程：

$$-[\ln(1-\phi)+\phi+\chi\phi^2]=V_0 n\left[\phi^{1/3}-\phi/2\right] \quad (1)$$

$$-[\ln(1-\phi)+\phi+\chi\phi^2]\cdot\overline{M_c}=V_0\rho(1-2/\Phi)\phi_0^{2/3}\phi^{1/3} \quad (2)$$

式中：ϕ是溶胀凝胶中聚合物体积分数；ϕ_0是初始凝胶中聚合物的体积分数；ρ是水凝胶密度；V_0 是水的摩尔体积（18.054 cm^3/mol）；n 是交联密度；χ是聚乙烯醇和水的 Flory-Huggins 参数，在室温下 χ=0.44[21]。聚合物的体积分数可以通过式(3)~(5)来获得：

$$\phi_s = \left(\omega_s \times \nu_s \div \nu_p\right) \div \left(1 - \omega_s \times \left(1 - \nu_s \div \nu_p\right)\right) \quad (3)$$

$$\omega_s = M_s \div \left(M_s + M_p\right) \quad (4)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_s \quad (5)$$

其中 v_s=1.0021 cm^3/g, v_p=0.681 cm^3/g, ω_s 是水的质量分数，M_s 是水的质量（$M_s = M_{eq} - M_0$），M_p 是聚合物的质量（即干胶质量 M_0），ϕ_p 是聚合物的体积分数（即方程（1）和（2）中的ϕ）。

1.3.5 力学性能测试：采用 Instron 拉伸试验机（5567，Instron Corporation，USA）表征 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶的力学性能。压缩试验在高度为 15 mm、直径为 13 mm 的圆柱形试样上进行，压缩速度为 5 mm/min。测试前，试样表面涂覆硅油以防止水分蒸发。

1.3.6 老化性能测试：采用恒温老化实验箱（DB211SCB，成都兴天宇设备有限公司，CHINA）表征 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶及粘弹性颗粒驱油剂的耐高温性能。PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶在 130℃老化实验箱中老化，每天拍照记录；粘弹性颗粒驱油剂与 30000 mg/L 盐水配置成 0.5 wt%的盐水悬浮液，在 90℃老化实验箱中老化，每两天测量其模量及黏度。

2 结果与讨论

2.1 半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶的表征

选用环氧氯丙烷（ECH）作为交联剂，其交联机理如 Fig.1 所示。反应过程如 Fig.2 所示，将 ECH、PVP、NaOH 溶于 PVA 溶液中按 Tab.1 比例配备得到均匀的反应前驱液，将前驱液倒入反应容器后于 70 ℃烘箱中反应 1 h，由醇解度为 88%~89%的 PVA 与 ECH 在碱性环境下进行开环-闭环-开环反应后与聚乙烯醇形成醚键以构筑交联网络，命名为半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶（x 代表整个体系中 PVP 溶于水的质量百分数，x=0.67，1.00，1.33），同时采用相同方法制备了不含 PVP 的 PVP_0/PVA 水凝胶作为对比样。

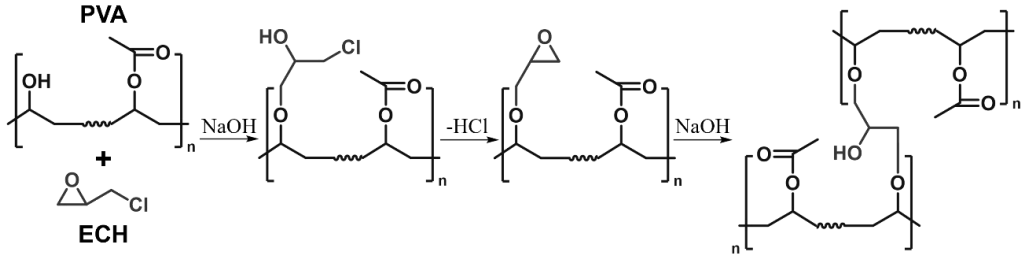


Fig. 1 Schematic diagram of epichlorohydrin cross-linked polyvinyl alcohol (88%~89% alcoholysis)

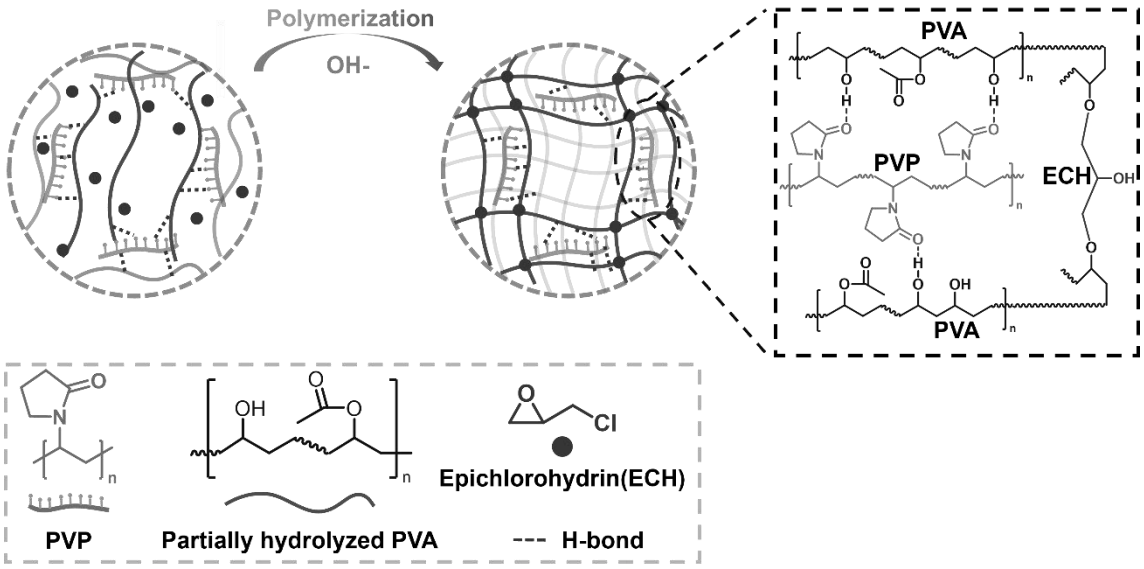


Fig. 2 Schematic illustration for the fabrication of PVP_x/PVA hydrogels. x represents the mass percent of PVP dissolved in water in the whole system, and x=0.67, 1.00, 1.33, respectively

反应过程中发生了如 Fig.3(a)所示的转变现象，即均匀的 PVA 前驱体呈现白色粘稠状而制备所得凝胶则为无色透明状固体，而不含 ECH 的 PVP_0/PVA 和 $PVP_{1.00}$/PVA 反应前驱液如 Fig.3(b)所示，二者均为无色透明的粘稠状液体。通过紫外测试也证明了这一点，结果如 Fig.3(c)所示，PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 前驱液透过率均小于 10%，而 PVP_0/PVA 及 PVP_x/PVA 水凝胶透过率均约为 90%，这主要是微溶于水的 ECH 通过机械搅拌在高粘度的前驱液中分布，而 PVP 溶解也会导致 ECH 水溶性变差。因此，ECH 的分散均匀程度由前驱液透明程度直接体现。

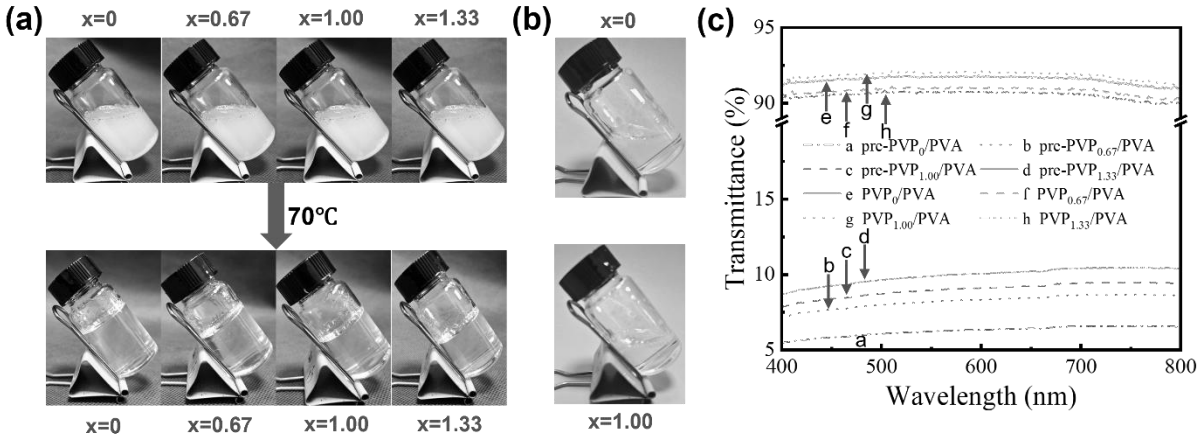


Fig. 3 Analysis of transparency transition during gelation of PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels: (a) diagrams of PVP_0/PVA precursors, PVP_x/PVA precursors, PVP_0/PVA hydrogels and PVP_x/PVA hydrogels, respectively; (b) diagrams of PVP_0/PVA precursors and $PVP_{1.00}$/PVA precursors without ECH; (c) UV-vis spectra of PVP_0/PVA precursors, PVP_x/PVA precursors, PVP_0/PVA hydrogels and PVP_x/PVA hydrogels, respectively. The PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels were obtained by reacting at 70 °C for 1h

通过傅里叶变换红外光谱仪检测了 PVP、PVP_0/PVA 及 PVP_x/PVA 水凝胶化学结构，结果如 Fig.4(a)和局部放大图 Fig.4(b)所示。PVP 吡咯烷酮基团中-C-N-伸缩振动峰为 1290 cm^{-1}，可作为特征峰值以表征 PVP 的存在。区别于 PVP_0/PVA 水凝胶，PVP_x/PVA 水凝胶红外光谱均在 1295 cm^{-1} 出现特征峰，与 PVP 红外光谱 1290 cm^{-1} 处-C-N-伸缩振动峰相对应，表明 PVP 的成功引入。

通过溶胀测试表征了 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶结构，并计算了其网络交联密度及交联点间分子量$\overline{M_c}$，结果如 Tab.3 所示。结果表明，PVP_0/PVA 水凝胶平衡溶胀比为 5.90 g/g，交联密度为 158.87 mol/m^3；随着 PVP 用量的增加，半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶的平衡溶胀比不断增加，从 5.67 g/g 增加到 5.95 g/g；交联密度不断减小，从 177.03 mol/m^3 减少到 151.98 mol/m^3；交联点间分子量$\overline{M_c}$不断增加，从 6778 g/mol 增加到 7743 g/mol。此外，$PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶交联密度比 PVP_0/PVA 水凝胶小。PVP 作为一类两亲性聚合物，通常可用作疏水组分的助分散剂，在用量较少时，其可提高交联剂 ECH 在水溶液中的分散效果并提高其与聚乙烯醇的交联效果，但 PVP 用量过多时，即 $PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶中 PVA 侧基-OH 基团与 PVP 通过氢键作用结合，减少了被 ECH 交联剂通过开环反应交联的比例。

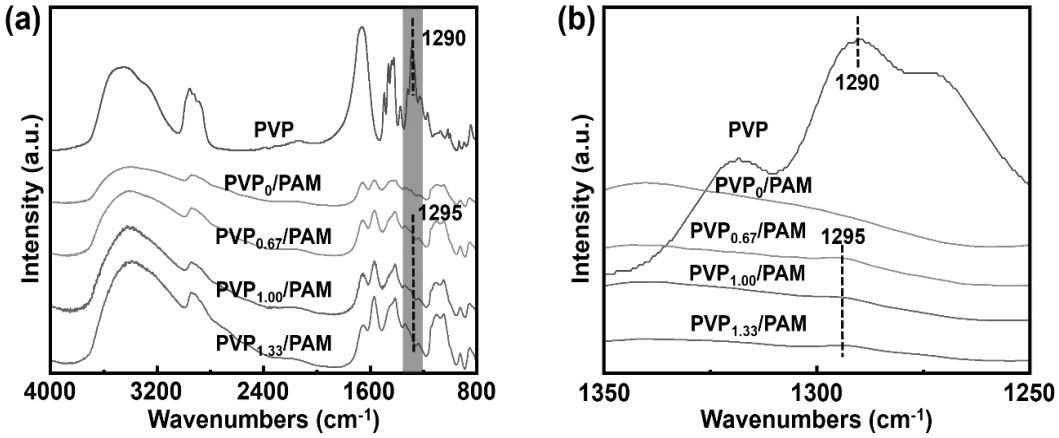


Fig. 4 Analysis of chemical structures of PVP, PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels: (a) FT-IR spectra of PVP, PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels; (b) the partial enlargement between 1250 cm^{-1} and 1350 cm^{-1}

Tab. 3 Swelling properties of PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels

Sample code	Dried hydrogel weight M_0 (g)	Swollen hydrogel weight M_{eq} (g)	Swelling ratio SR (g/g)	Cross-linking density (mol/m^3)	M_c (g/mol)
PVP_0/PVA	0.29 ± 0.01	1.71 ± 0.02	5.90	158.87	7550
$PVP_{0.67}$/PVA	0.24 ± 0.01	1.36 ± 0.11	5.67	177.03	6780
$PVP_{1.00}$/PVA	0.24 ± 0.04	1.39 ± 0.03	5.79	166.85	7190
$PVP_{1.33}$/PVA	0.22 ± 0.03	1.31 ± 0.09	5.95	151.98	7740

2.2 半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶网络结构分析

研究了 PVP 对半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶网络的影响。通过反应温度（70 ℃）下时间扫描测试研究 PVP 对水凝胶网络成型过程的影响，结果如 Fig.5 所示。PVP_0/PVA 水凝胶凝胶化时间为 60 s(Fig.5(a))，这主要是 ECH 在碱性条件下交联 PVA 过程十分迅速，而 PVP_x/PVA 水凝胶凝胶化时间相较于 PVP_0/PVA 水凝胶都大幅缩短，随 PVP 用量增加出现先减少再增加趋势，且 $PVP_{1.00}$/PVA 水凝胶成型最快，凝胶化时间仅为 20 s(Fig.5(c))，而 $PVP_{0.67}$/PVA 水凝胶凝胶化时间为 30.342 s(Fig.5(b))，而 $PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶凝胶化时间为 40 s(Fig.5(d))。结果表明，PVP 加入后会缩短凝胶化时间，这可能是 PVP 引入后提高了 ECH 在水溶液中的分散效果，进一步减少了 ECH 在碱性溶液中交联聚乙烯醇的时间，而更快速的凝胶化意味着交联网络成型过程提前。

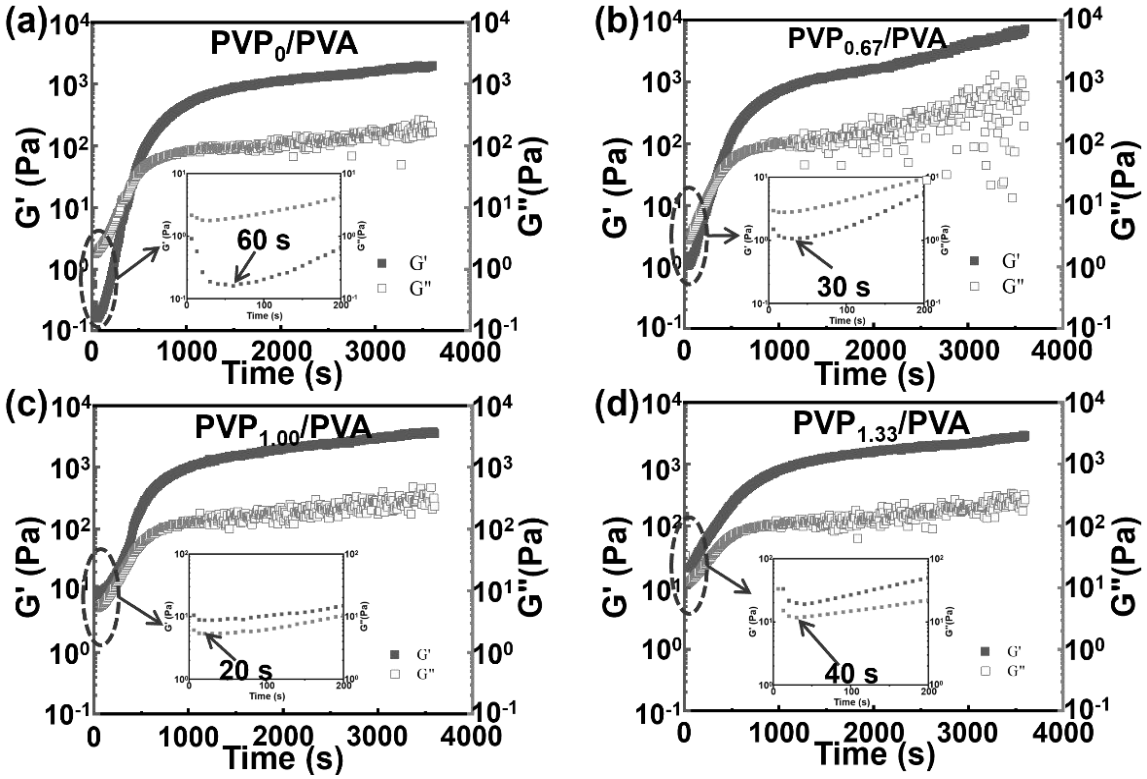


Fig. 5 Analysis of the effect of the amount of substance of PVP on the gelation process of PVP_x/PVA hydrogels. Oscillation time scanning tests for (a) PVP_0/PVA hydrogels, (b) $PVP_{0.67}$/PVA hydrogels, (c) $PVP_{1.00}$/PVA hydrogels and (d) $PVP_{1.33}$/PVA hydrogels. The inserted figures show a localized zoomed-in view of 0~200 s

通过频率扫描测试研究了 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶网络的粘弹性，结果如 Fig.6 所示。水凝胶储能模量(Fig.6(a))、损耗模量(Fig.6(b))及损耗因子(Fig.6(c))均不同，其中，水凝胶储能模量 G'都高于损耗模量 G"，说明四组样品在宽频率范围内都是弹性主导；且随 PVP 含量增加，PVP_x/PVA 水凝胶 G'不断降低且 $PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶 G'小于 PVP_0/PVA 水凝胶，变化趋势与溶胀实验结果相对应，即随着 PVP 用量的增加，半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶的交联密度不断减小，$PVP_{0.67}$/PVA 及 $PVP_{1.00}$/PVA 水凝胶交联密度比 PVP_0/PVA 水凝胶大而 $PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶交联密度比 PVP_0/PVA 水凝胶小。此外，水凝胶 G'表现出频

率依赖性，说明其网络表现出粘弹性行为，而对于化学交联水凝胶，其储能模量（G'）在低频区是一个平台区，或者与ω无关；对于物理交联水凝胶，储能模量表现出幂律型的频率依赖关系：G'~ ω^2。显然，PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶中同时存在化学交联和物理交联。进一步地，对频率扫描测试结果中的特性黏度[η*]及角频率ω进行换算拟合,得到线性的 log η*-log ω曲线(Fig.6(d))及其对应斜率（Tab.4）。理想完全弹性网络拟合斜率为-1[22],即交联网络中不存在缺陷,所有的分子链均贡献于网络弹性。对于 PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶而言，其斜率绝对值都在 0.979 以上，说明水凝胶中支化链、游离分子链及环状链比例较少，且 PVP 用量对其网络均匀程度影响较小。

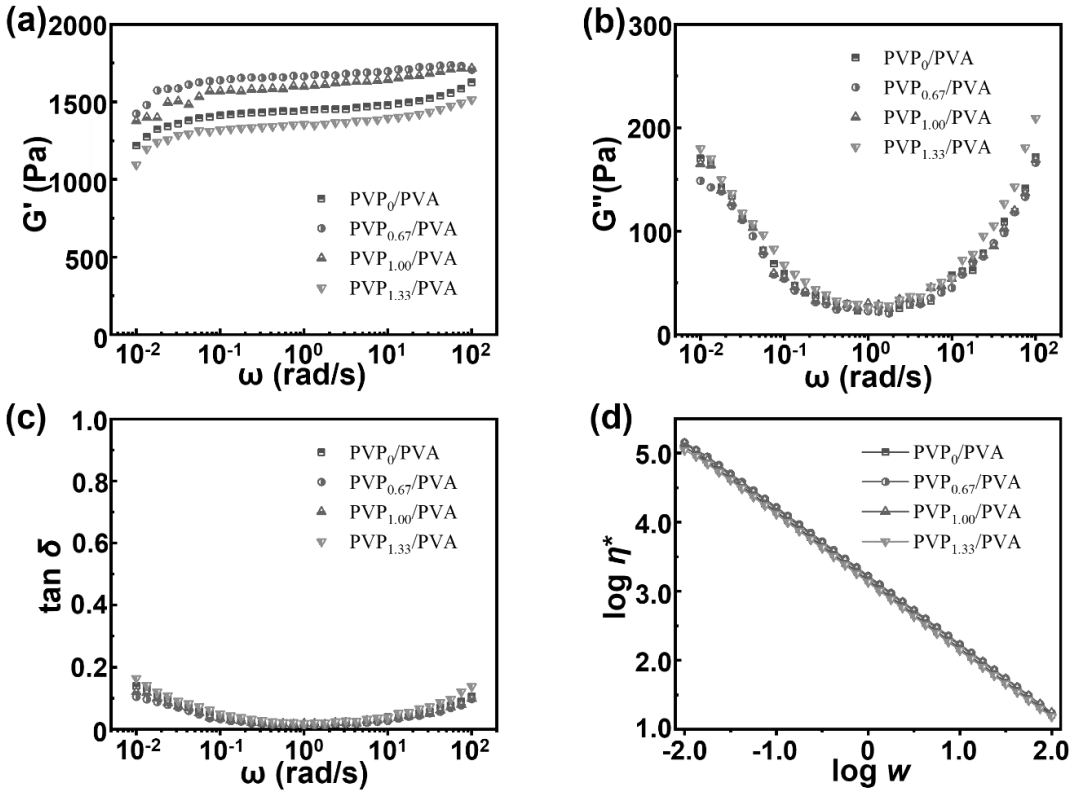


Fig. 6 Network analysis of PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels: (a) energy storage modulus G'; (b) loss modulus G''; (c) loss factor tan δ as a function of the strain frequency. (d) Complex viscosity (η*) as a function of the strain frequency

Tab. 4 Slope of the lg η*-lg w line for PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels

Sample	Slope of the curve
PVP_0/PVA	-0.98113
$PVP_{0.67}$/PVA	-0.98705
$PVP_{1.00}$/PVA	-0.98155
$PVP_{1.33}$/PVA	-0.97947

2.3 半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶的力学性能

通过在 ECH 交联 PVA 中引入线性 PVP 的设计策略，成功制备了半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶，通过单轴压缩测试研究其力学性能，结果如 Fig.7(a)及 Fig.7(b)所示。半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶的压缩性能随着 PVP 用量的增加而降低，在体系内 PVP 浓度为 0.67 wt%时，即 $PVP_{0.67}$/PVA 水凝胶的压缩强度最高，为 0.30 MPa(Fig.7(a))，但 PVP 浓度为 1.33 wt%，即 $PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶的压缩强度为 0.113 MPa，也优于 PVP_0/PVA 水凝胶的 0.10 MPa。结果表明，PVP_x/PVA 水凝胶力学性能优于 PVP_0/PVA 水凝胶，且其力学性能受 PVP 用量的影响(Fig.7(b))。

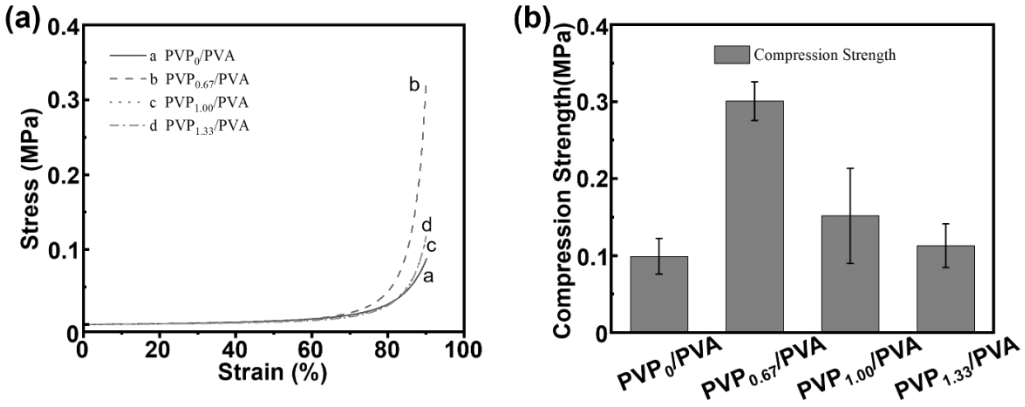


Fig. 7 Mechanical properties of PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels: (a) compression stress-strain curves; (b) corresponding compression strength

2.4 半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶及其粘弹性颗粒驱油剂的耐高温性能

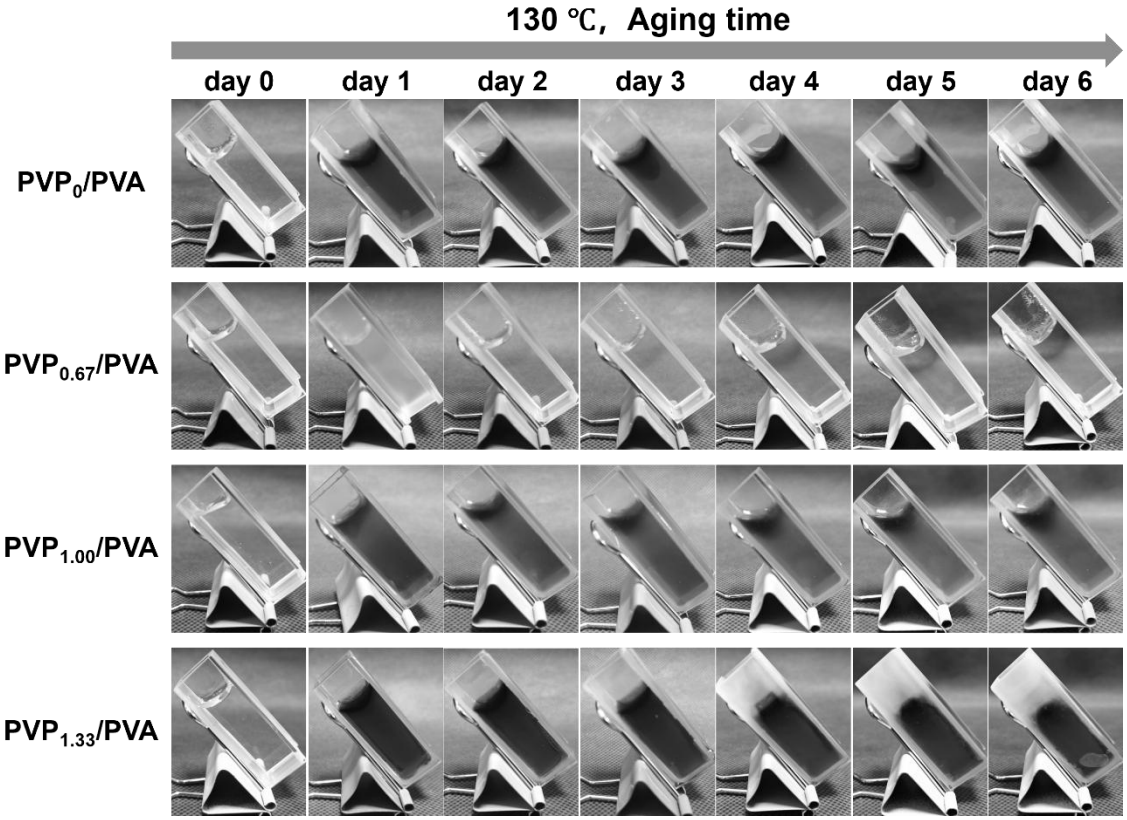


Fig. 8 High-temperature resistance properties of PVP_0/PVA and PVP_x/PVA hydrogels. 130 ℃ Constant temperature aging

oven, sampling and taking photos every day

通过 PVP_x/PVA 本体凝胶在 130 ℃下的高温老化实验，研究其耐温性能，结果如 Fig.8 所示。PVP_0/PVA 和 PVP_x/PVA 水凝胶初始均为无色透明固体，而在 130 ℃下老化一天后，PVP_0/PVA、$PVP_{1.00}$/PVA 和 $PVP_{1.33}$/PVA 水凝胶均变为棕色不透明状固体，而 $PVP_{0.67}$/PVA 水凝胶仍是无色透明状态，老化 6 天后仍维持大部分凝胶为无色透明状态，仅有表层出现颜色及透明状态改变。老化测试结果表明，在 PVP 用量合适时，PVP_x/PVA 水凝胶高温老化进程被大幅延后。因此，$PVP_{0.67}$/PVA 水凝胶力学性能和耐高温性能在几组样品中最好，说明少量 PVP 可通过半互穿网络结构设计实现 PVA 水凝胶良好力学性能和耐高温性能的兼顾。

进一步制备了 PVP_0/PVA 和 $PVP_{0.67}$/PVA 粘弹性颗粒驱油剂，并将粘弹性颗粒驱油剂配置成 0.5 wt% 的盐水悬浮液，放置在 90 ℃恒温老化箱中并在不同老化时间取出后，通过流变仪中的时间扫描和峰值保持模式分别测试粘弹性颗粒驱油剂盐水悬浮液的储能模量（G′），结果如 Fig.9 所示。显然，$PVP_{0.67}$/PVA 粘弹性颗粒驱油剂的耐温抗盐性能优于 PVP_0/PVA，前者模量保留率在老化 20 天后仍有 46.2%，优于 PVP_0/PVA 粘弹性颗粒驱油剂的 42.9%。结果表明，通过引入 PVP 构筑半互穿网络结构可实现 PVA 水凝胶耐高温性能提高。

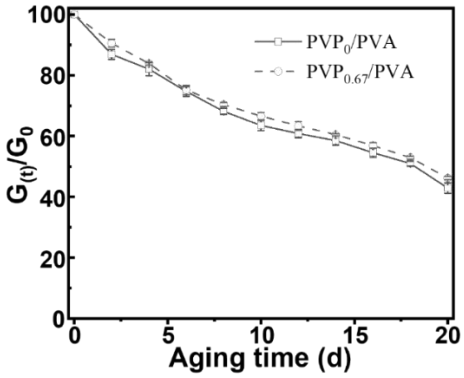


Fig. 9 High-temperature resistance properties of saline suspension of PVP_0/PVA-PPG and PVP_x/PVA-PPG. Changes in G′ and viscosity of PVP_0/PVA-PPG and PVP_x/PVA-PPG brine suspensions for different aging time, respectively. 90 ℃ Constant temperature aging oven, regular sampling and testing at room temperature

3 结论

本文采用 PVA 水凝胶体系制备了耐高温耐盐性能优异的半互穿 PVP_x/PVA 水凝胶。结果表明，通过优选 ECH 和 PVP 质量分数分别为 1.7wt%和 0.67wt%时，PVP-in situ-PVA 水凝胶的压缩强度最佳，为 0.30 MPa，且 PVP 用量对 PVP-in situ-PVA 水凝胶力学性能及耐温抗盐性能有显著影响。进一步制备的粘弹性颗粒驱油剂 $PVP_{0.67}$/PVA PPG 在 90 ℃老化 20 天后模量保留率仍有 46.2%，优于未加入 PVP 的 PVP_0/PVA PPG。PVP 通过氢键作用与 PVA 侧链-OH 基团结合后，影响交联剂 ECH 与羟基反应过程从而影响 PVP_x/PVA 水凝胶性能，因此 $PVP_{0.67}$/PVA 水凝胶力学性能和耐高温性能最佳，但 PVP 用量过多会导致水凝胶交联密度下降从而导致其耐高温性能及力学性能的下降。引入 PVP 与交联 PVA 构筑半互穿网络结

构的设计思路赋予传统交联 PVA 水凝胶优异的耐温抗盐性能，且实现了力学性能及简易制备方法的兼得，为后续耐温抗盐 PVA 水凝胶的开发提供了新思路。。

参考文献：

[1] 苏智青, 姜祖明, 黄光速. 部分交联聚丙烯酰胺的合成机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 53-56.
Su Z Q, Jiang Z M, Huang G S. Mechanism of forming partially crosslinked polyacrylamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(5): 53-56.

[2] 凌卿, 常振, 王浩颐, 等.海上稠油油田“弱凝胶+驱油剂”交替调驱技术研究与应用[J].精细石油化工, 2025, 42(1): 35-39.
Ling Q, Chang Z, Wang H Y, et al. Research and application of alternating sweep technology using "weak gel + oil displacement agent" in offshore heavy oil fields[J]. Speciality Petrochemicals, 2025, 42(1): 35-39.

[3] 彭博一, 于培志, 蔡靖儒, 等.高温油藏聚合物凝胶的研究与应用[J].应用化工, 2022, 51(10): 2965-2969.
Peng B Y, Yu P Z, Cai J R, et al. Research and application of high-temperature reservoir polymer gels[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(10): 2965-2969.

[4] 谢文艳, 李睿智, 李亦晨. 高强度聚乙烯醇凝胶及其制备方法与应用: 中国, 110643056B[P]. 2022-05-24.

[5] Ma R, Su G, Nie Y, et al. Preparation and performance evaluation of environmentally friendly foam hydrogel based on polyvinyl alcohol/organic titanium crosslinking agent[J]. Gels, 2025, 11: 181.

[6] Dong S, He L, Li L, et al. Investigation of polyvinyl alcohol–phenolic aldehyde–polyacrylamide gel for the application in saline oil reservoirs for profile modification[J]. Energy & Fuels, 2023, 37: 13710-13720.

[7] Abral H, Atmajaya A, Mahardika M, et al. Effect of ultrasonication duration of polyvinyl alcohol (PVA) gel on characterizations of PVA film[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9: 2477-2486.

[8] Alipoori S, Torkzadeh M M, Mazinani S, et al. Performance-tuning of PVA-based gel electrolytes by acid/PVA ratio and PVA molecular weight[J]. SN Applied Sciences, 2021, 3: 1-13.

[9] Rajabi M S, Moradi R, Andrade L O. Chemically crosslinked polyvinyl alcohol for water shut-off and conformance control treatments during oil production: the effect of silica nanoparticles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53382.

[10] Chen H, Wei P, Qi Y, et al. Water-induced cellulose nanofibers/poly (vinyl alcohol) hydrogels regulated by hydrogen bonding for in situ water shutoff[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 39883-39895.

[11] Dong S, Li L, Wu Y, et al. Preparation and study of polyvinyl alcohol gel structures with acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid for application in saline oil reservoirs for profile modification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 14788-14799.

[12] Sun C, Cao F, Xu Y, et al. Fabrication of boron nitride reinforced carboxymethyl modified lignin-based re-crosslinkable hydrogel with excellent heat dissipation ability[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150720.

[13] Kumar A, Mahto V, Choubey A K. Synthesis and characterization of cross-linked hydrogels using polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone and their blend for water shut-off treatments[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 301: 112472.

[14] Kang W, Kang X, Lashari Z A, et al. Progress of polymer gels for conformance control in oilfield[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 289: 102363.

[15] Wan X, Xie Q, Song H, et al. Borax-crosslinked hydrogel electrolyte membranes for quasi-solid state aqueous energy storage

devices[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 655: 120606.

[16] Li L, Guo J, Kang C, et al. Reinforcement of nanocomposite hydrogel with dialdehyde cellulose nanofibrils via physical and double network crosslinking synergies[J]. Polymers, 2023, 15: 1765.

[17] Chen H, Wei P, Xie Y, et al. Acrylic-grafted nanocellulose hybrid double-network hydrogel with super-high toughness for water shutoff treatments[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, 197: 136-147.

[18] Radoor S, Karayil J, Jayakumar A, et al. Recent advances in cellulose-and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 323: 121339.

[19] Flory P J, Rehner Jr J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11: 521-526.

[20] Mahmudi N, Şen M, Rendevski S, et al. Radiation synthesis of low swelling acrylamide based hydrogels and determination of average molecular weight between cross-links[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007, 265: 375-378.

[21] Horkay F. Experimental studies on the statistical thermodynamic theory of swelling on chemically cross-linked polymer gels, IV: Investigation of the additivity of chemical potential components[J]. Acta Chimica Hungarica, 1987, 124: 279-288.

[22] Gedde U L F. Polymer physics[M]. Springer Science & Business Media, 1995.

Development and Performance Modulation of High-Temperature and Salt-Resistant Semi-Interpenetrating PVP-In Situ-PVA Hydrogel

Zuming Jiang, Fangjian Zhao, Binlin Pan, Yu Liu, Fuqing Yuan, Qi Lü, Qiongjun Xu

(Exploration and Development Research Institute of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015, China)

ABSTRACT: In the later stages of oilfield production, the high-temperature, high-salinity environment deep within the formation intensifies, making it difficult for existing polymer oil displacement agents to meet the requirements for increasing oil production and revenue. To develop polymer oil recovery agents capable of withstanding these harsh reservoir conditions, a strategy was adopted to construct a semi-interpenetrating network structure. Polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as the linear polymer, and polyvinyl alcohol (PVA) crosslinked with epichlorohydrin (ECH) served as the crosslinking network, resulting in a temperature- and salt-resistant semi-interpenetrating PVP-in situ-PVA hydrogel. The hydrogel's tolerance to temperature and brine of varying salinities was investigated, and its network structure and properties were analyzed. The results indicate that when the mass fractions of ECH and PVP are optimized to 1.7 wt% and 0.67 wt%, respectively, the PVP-in situ-PVA hydrogel exhibits the highest compressive strength of 0.30 MPa. Furthermore, the PVP content significantly influences the mechanical properties and thermal and salt resistance of the PVP-in situ-PVA hydrogel. The viscoelastic particle oil displacement agent $PVP_{0.67}$/PVA PPG prepared in this study retains 46.2% of its modulus after aging at 90 °C for 20 d, outperforming the PVP_0/PVA PPG without PVP.

Keywords: polyvinylpyrrolidone; poly(vinyl alcohol); semi-interpenetration; temperature and salt resistance