

基于多重超分子作用的自修复凝胶研究进展及在油田领域应用前景

刘佳伟^{1,2}, 戴彩丽^{1,2*}, 李琳^{1,2}

(1. 山东省油田化学重点实验室(中国石油大学(华东)), 青岛 266580; 2. 非常规油气开发教育部重点实验室(中国石油大学(华东)), 青岛 266580)

摘要: 自修复凝胶作为智能材料的一种, 在受到外力破坏后能够自修复其结构与机械等性能, 在高分子材料与石油工程交叉学科的发展中具有深远意义。本文系统介绍了基于多重氢键作用、静电-氢键作用、金属配位-氢键作用、 π - π 堆积-氢键作用、类儿茶酚型多种超分子作用的自修复凝胶在近些年的研究进展, 分析了不同类型超分子作用规律及自修复特点, 探讨了自修复凝胶材料在油田钻井、压裂、储层调控等领域的潜在应用, 基于多重超分子作用设计的材料将会推动油田的智能发展。

关键词: 自修复凝胶; 超分子作用; 智能材料; 油田化学

引言

自修复凝胶起源于上世纪 80 年代先进智能材料迅猛发展时期, “自修复”概念源自生物体自愈现象的研究, 目前在生物医学、材料、力学等领域研究与应用较多^[1~3]。自修复凝胶是一类能够自发或者在某种刺激辅助下修复其机械损伤的材料, 可以分为外援型和本征型: 外援型自修复凝胶是依靠外在的修复剂进行修复; 本征型自修复凝胶是依靠自身的可逆共价键或可逆非共价键进行修复^[4], 大部分可逆共价键需要的刺激响应条件相对苛刻, 而超分子作用适应性更强, 在工程领域应用更有潜力。

笔者重点介绍了基于多重氢键型、静电-氢键型、金属配位-氢键型、 π - π 堆积-氢键型、类儿茶酚型的多重超分子作用自修复凝胶在近些年的研究进展, 结合石油领域工程应用的需求与超分子凝胶材料的自身优势, 浅谈自修复凝胶材料在钻井液、压裂液、调剖堵水剂等油田工作液中的发展前景。

1 多重超分子作用自修复凝胶研究进展

1.1 多重氢键自修复凝胶

氢键型自修复凝胶是最为常见的一种, 氢键的形式为 $N/O/F-H \cdots N/O/F$, 不同组合键能大小有所差异, 其强度具体取决于氢键供体的酸度和氢键受体的碱度^[5,6], 从而影响凝胶的自修复性能。尽管单一氢键作用强度低, 中性有机分子之间的氢键也非最强的非共价作用, 但由于其方向性和形式丰富性, 多重氢键的叠加和协同作用可获得性能出色的凝胶^[7]。2008 年, Cordier 等^[8]在 *Nature* 上报道了通过含有脲基嘧啶酮(2-Ureido-4-pyrimidone, UPy)结构单体与热响应聚合物基质结合, 形成热响应可逆的自修复凝胶; 当温度超过其玻璃化转变温度呈软凝胶态, 形变或断裂可依靠多重氢键作用完全恢复, 在热敏感元件方面具有很好的应用前景。2012 年, Cui 等^[9]采用 UPy 与不同的水溶性单体(甲基丙烯酸羟乙酯、

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 10. 002

收稿: 2021-05-15; 修回: 2022-01-28;

基金项目: 国家重点研发计划项目“油/水/固界面浸润调控智能流体提高采收率关键材料与机理研究”(项目编号 2019YFA0708700);

作者简介: 刘佳伟(1992-), 男, 博士, 研究方向为提高采收率与采油化学。E-mail: jiaweiliuupc@163. com;

* 通讯联系人: 戴彩丽, E-mail: daicli@upc. edu. cn.

甲基丙烯酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、*N*-异丙基丙烯酰胺和 *N,N'*-二甲基丙烯酰胺)共聚形成凝胶,UPy 在水环境中能够形成自互补的多重氢键,快速自修复凝胶。随后,具备四重氢键的脲基嘧啶酮及其衍生物成为自修复凝胶制备中常用功能单体。2014 年,林殷雷等^[10]在聚氨酯大分子链末端、中间以及侧链不同位置分别修饰 UPy,制备的一系列聚氨酯凝胶均可在室温条件实现自修复,其中 UPy 修饰于中间的凝胶修复率更高,韧性更优异,拉伸强度可达 71 kPa,断裂伸长率可达 1367%。此外,甲基丙烯酸脲基嘧啶酮单体、脲基嘧啶酮二异氰酸酯-羟乙基亚甲基丙烯酸酯、葡聚糖脲基嘧啶酮、聚乙二醇脲基嘧啶酮等功能化单体在制备具有温度响应性及应变破坏后自修复性的智能材料中得到广泛应用^[11~14]。2014 年,Hong 等^[15]采用聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)制备一种稳定性极高的自修复凝胶,PVA 晶粒尺寸与结晶度是凝胶力学性能重要影响因素,凝胶中 PVA 含量为 25%是自固化分界点,当 PVA 含量达到此含量时,晶粒尺寸变小,聚合物分子链运动更自由,氢键更容易形成,自修复性更强。2020 年,Seidi 等^[16]介绍了聚乙烯醇、瓜胶、淀粉、半乳甘露聚糖等多元醇与硼砂交联剂形成的功能凝胶,评价不同 pH 环境、金属及碳基纳米材料等添加剂对凝胶黏弹性模量、修复性能的影响。杨瑞雨^[17]以 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,通过氧化还原体系水溶液共聚形成凝胶,调节丙烯酰胺与丙烯酸摩尔比例,研究凝胶的力学性能,在一定范围内,随着丙烯酸含量增加,凝胶的机械性能有所增加,断裂伸长率可达 65%,拉伸强度可达 46.1 kPa,但整体性能较弱,以少量多羟基的单宁酸作为添加剂,多重氢键强化后的凝胶,断裂伸长率可达 140%,拉伸强度可达 55.8 kPa,且经过多次切断-修复实验后,修复效率可保持 90%。

1.2 静电-氢键自修复凝胶

静电作用是离子键的本质,属于长程作用力,没有方向性,主要受阴/阳离子半径与电性的影响。甜菜碱两性离子由于其结构优势常被引入到自修复凝胶,2013 年,Kostina 等^[18,19]采用黏土纳米颗粒、甲基丙烯酸 2-羟乙基酯与丙烯酰胺羧基甜菜碱制备了自修复可抗污凝胶,室温 5min 可以自修复,随着羧基甜菜碱单体含量增加,自修复时间会缩短,断裂伸长率最高可达 1800%,其抗污性能也会随之增加,纳米颗粒含量增加会使凝胶的交联点增多,机械性能增强,杨氏模量值在 4~80 kPa 范围。Haraguchi 等^[20]采用单一的丙烯酰胺基磺基甜菜碱合成聚合物,当温度高于上临界溶解温度(upper critical solution temperature,UCST),聚合物水溶液和相应的凝胶表现出热敏相转变现象;反之,温度降低至 UCST 以下,凝胶从透明变为不透明,详细探究了聚合物浓度、分子量、交联密度、盐溶液等对凝胶相转变的影响,为磺基甜菜碱类聚合物凝胶相转变行为提供了指导。

2014 年,Jiang 等^[21]采用丙烯酰胺基羧基甜菜碱单体聚合制备双重静电型凝胶,在 1%与 1000%流变应变切换下黏弹性模量在 100 s 可以恢复到初始状态,剪切破坏修复前后拉伸性能无明显差异。聚合物网络中引入化学交联剂可显著提高凝胶的机械强度,但几乎没有降低自修复效率,这是由于两性离子单体的超亲水柔性长链的移动在凝胶网络中未受到束缚,依然可以桥接破坏的凝胶边界。2015 年,Liu 等^[22]以丙烯酰胺与磺基甜菜碱(3-[*N,N*-二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]铵]丙烷-1-磺酸内盐)为单体制备凝胶,研究四种不同摩尔比下凝胶的黏弹性。凝胶中丙烯酰胺含量越高,其黏性模量与弹性模量值也更大,说明丙烯酰胺的氢键对黏弹性模量有贡献,当两者单体摩尔比为 0.5 时,凝胶表现出较好的黏弹性与力学性能,流变剪切后自修复的效果最佳,甜菜碱单体含量增加会提升凝胶自修复效率,主要由于甜菜碱分子链中的季铵阳离子/磺酸阴离子与另外一条链中的阴/阳离子形成双重静电引力对凝胶修复性起着重要作用。2016 年,Gong 等^[23,24]以阳离子单体 3-(甲基丙烯酰胺基)丙基三甲基氯化铵和氯甲烷季铵化的 *N,N*-二甲氨基丙烯酸乙酯分别与阴离子单体对苯乙烯磺酸钠组合,制备两种电解质凝胶,其具备坚韧机械性能与自修复性能;他们采用阴离子单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸替换对苯乙烯磺酸钠发现,其依然具有很好自修复效果,但机械性能不及结构体积相对较大且疏水的对苯乙烯磺酸钠组合,说明季铵盐阳离子与磺酸根阴离子之间的静电作用是自修复的主要原因,氢键作用与疏水作用对凝胶性能也有影响。此外,探讨了不同温度、时间、化学交联密度等对自修复动力学的影响,研究表明高于凝胶软化温度,韧性更好,更利于聚合物链接触,而低温、高共价交联密度会大幅限制切面接触与聚合物

链分子链重组,导致较差的自修复效果。

1.3 金属配位-氢键自修复凝胶

硬酸与硬碱之间主要是离子作用,软酸与软碱有很强的共价作用,而硬酸与软碱、软酸与硬碱、临界酸与临界碱间可形成弱而可逆的配位作用,金属配位作用的结合平衡常数通常受金属原子种类、配体类型等多种因素影响,在含有结合配体基团的材料中引入金属离子形成可逆的配位作用,能够实现材料的自修复^[25~27]。2011 年,Weder 等^[28]在 Nature 报道了基于金属配位的超分子聚合物可以在紫外光下修复损伤部位,随后大量基于金属配位的自修复材料被研究,目前广泛使用的配体有:羧酸盐、双膦酸盐、硫醇盐、席夫碱、组氨酸、吡啶、亚氨基二乙酸酯等。2014 年,Seiffert 等^[29]采用吡啶类基团修饰叠氮的线性聚醇链,加入金属铁离子(Fe^{2+}),通过多重氢键和金属配位作用共同交联形成稳定凝胶。加乙酸会破坏氢键,不影响金属配位作用,加入乙二醇四乙酸/过氧化氢会破坏金属络合,加入强酸可同时破坏两种作用使凝胶降解。2016 年,李鹏^[30]采用壳聚糖与金属离子(Cu^{2+} 、 Ag^{+})制备了力学性能优异的凝胶,当金属离子浓度较低时,氢键与分子链缠绕对力学强度具有较大贡献,金属离子浓度增加,配位作用对力学强度占主导因素,其中铜离子配位作用更强,显现出更高的力学强度。2019 年,Zeng 等^[31]采用组氨酸-锌离子(Zn^{2+})构筑凝胶,研究表明通过增加结合位点的配位数,可以大幅提高凝胶的机械强度,而不会牺牲其可拉伸性和自修复性能,通过调节肽和 Zn^{2+} 的浓度,凝胶可以实现一系列苛刻的机械性能,包括 7~123 kPa 的杨氏模量,434%~781%的断裂应变,630~1350 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的韧性等。2020 年,Das 等^[32]研制了一种由聚 4-苯乙烯磺酸盐-甲基尿嘧啶咪唑盐、明胶和铁离子(Fe^{3+})组成的凝胶,金属配位作用与氢键作用的可逆性使凝胶具有自修复性与强黏附性且能快速恢复导电性。其中 Fe^{3+} 浓度对改善压缩强度等机械性能起着重要作用,凝胶的断裂伸长率可达 1500%,水下最大黏附应力可达 40.9 ± 1.5 kPa。同年,Yu 等^[33]采用由丙烯酰胺与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚的聚合物与金属锆离子(Zr^{4+})形成配位作用为主的自修复凝胶,解决了传统聚电解质凝胶吸水膨胀高或折叠状态下强度弱且难以增韧的难题,其断裂应力与弹性模量高达 10^4 kPa,通过同类磺酸盐单体与不同金属离子配位制备凝胶,结果表明,磺酸盐与 Zr^{4+} 配位作用具有普适性,而 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子不能有效增强凝胶韧性。

1.4 π - π 堆积-氢键自修复凝胶

π - π 堆积作用发生在芳香环之间,芳香体系中不同电子云之间的吸引力形成了 π - π 堆积。2009 年,Burattini 等^[34,35]合成了低分子量的含杂环聚二酰亚胺和苡封端的聚硅氧烷聚合物体系,相对于其单个组分而言,超分子聚合物体系的机械性能明显增强,利用封端的 π 电子缺陷基团与 π 电子富集的芳族主链分子 π - π 堆积相互作用实现驱动溶质互溶形成新网络,在温度响应下断裂材料可修复。2016 年,Dong 等^[36]基于壳聚糖-苯胺-苯胺四聚体和二苯甲醛封端的聚乙二醇制备了自修复可导电可注射型凝胶,在应变为 1%~300%循环剪切后,黏弹性模量稳定,几乎没有损耗破坏,且对生物组织具有良好的黏附性与相容性。近些年,碳纳米管、石墨烯及其衍生物也被用于制备自修复凝胶^[37,38],2013 年,Liu 等^[39]通过不同浓度的氧化石墨烯溶液与丙烯酰胺混合,在交联剂与引发剂条件下聚合制备出纳米氧化石墨烯的复合凝胶,石墨烯片层间的 π - π 作用、聚合物链间酰胺基形成氢键及大分子链的物理缠绕共同作用提高凝胶的自修复性能,拉伸强度可达 350 kPa,断裂伸长率高达 4900%。2019 年,Liang 等^[40,41]采用透明质酸接枝多巴与还原氧化石墨烯,制备了高溶胀、可降解以及与人类皮肤相似的自修复凝胶,连续振荡应变测试表明,在 2000%高应变剪切后,凝胶网络被破坏,储能模量大幅度下降;在低应变时,模量开始恢复,表明凝胶重新交联,4 个循环后,几乎接近原始的黏弹性模量。2020 年,Li 等^[42]采用二苯并-24-冠-8 等单体与四臂季戊四醇反应得到一系列低分子量、以 π - π 堆积为主的超分子结构黏合剂,在刚性苯环与柔性聚醚结合的结果设计中,通过分子模拟与实验优选出黏附性能最优的大分子。除了外力破坏后可修复外,这种材料还克服了常规黏合剂材料在湿润表面的黏附难题,在水下盐环境中具有长期稳定的黏合性能。

1.5 类儿茶酚型自修复凝胶

海洋生物贻贝可以通过分泌足丝蛋白牢固地黏附到各种水下材料的表面,同时其足丝还具有优异的

自修复性,如图1所示。大量研究发现^[43~48],3,4-二羟基-L-苯丙氨酸(3,4-dihydroxy-L-phenylalanine, DOPA)的儿茶酚结构起到了关键作用,其中该结构具备的多种超分子作用如图1所示。

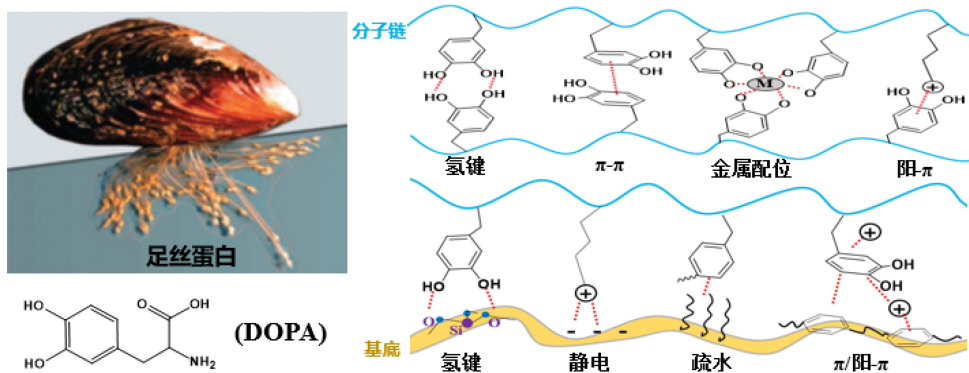


图1 贻贝蛋白及儿茶酚结构的超分子作用类型

Figure 1 Mussel protein and supramolecular interaction types of catechol structure

2011年,Holten-Andersen等^[49~51]提出贻贝蛋白中儿茶酚基团与金属离子配位作用的自修复机理,基于此机理采用含有儿茶酚基团的化合物与铁离子(Fe^{3+})通过调节体系pH值制备了自修复凝胶,其弹性模量与共价交联凝胶的接近。2015年,Li等^[52,53]提出了基于儿茶酚基团间氢键与 π - π 堆积双重超分子作用的自修复策略,采用儿茶酚功能化聚合物在未引入金属离子条件下制备出自修复性能优异的凝胶,不仅可以实现快速修复,还具备抗生物污染能力。2018年,Gao等^[54]基于儿茶酚的金属配位与氢键作用,同时引入具有疏水缔合作用的长链表面活性剂制备凝胶,结果表明疏水作用的引入可以减少自修复时间,疏水链节通过滑移和解缠绕实现能量耗散,还可以提升凝胶的机械性能,拉伸强度可达30 kPa,断裂伸长率可达2000%。2019年,Nam等^[55]采用含儿茶酚结构的大分子单体单宁酸、聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone,PVP)两组分混合制备了高机械韧性与强黏附性的自修复凝胶,研究了PVP分子量、单宁酸浓度等因素对自修复与黏附的影响,单宁酸会增加凝胶物理稳定性,对玻璃基底的黏附强度是单一PVP的44倍。此外,近些年关于类儿茶酚结构湿黏附机理也有重大突破,2015年,Butler等^[56]在*Science*上报道了贻贝蛋白中儿茶酚和赖氨酸之间协同作用促进湿黏附的机理,通过纳米力学实验证实贻贝蛋白上的氨基结构预先排斥表面的水化盐离子,为儿茶酚结构的附着提供极为有利的条件。2017年,Gebbie等^[57]研究表明,阳离子- π 相互作用驱动生物分子的自组装和内聚在贻贝蛋白中也充分体现,简单的芳香族和含丰富赖氨酸的肽表现出可逆的强分子间内聚性能,可与贻贝黏附蛋白相媲美。2019年,Gong等^[58]基于仿生贻贝蛋白结构,设计含有相邻阳离子-芳香族序列的聚合物,制备的凝胶不仅具有自修复能力还可以在海水产生强黏附,其黏附机理类似于贻贝蛋白中阳离子赖氨酸-儿茶酚间协同作用。2020年,Wilker等^[59]采用聚儿茶酚分别与丙烯酸、丙烯酸甲酯、苯乙烯合成三种聚合物对比黏附性能,还探究加入乙二醇、乙二醇二甲醚调节剂对黏合力学的影响,结果表明引入的乙二醇在聚合物链之间产生氢键起到强化作用,在保持强度的同时增加了延展性与韧性。

2 自修复凝胶在油田领域应用前景及展望

井壁稳定性是钻井过程中最困扰的问题之一,一旦发生井壁坍塌等事故会严重威胁钻井安全,影响后续施工进度。自修复凝胶在钻井液的研究已有相关报道^[60~63],在页岩储层的钻井过程中,钻井液极易造成页岩水化膨胀,由于岩石润湿性的影响不可避免,常规钻井液只能一定程度通过抑制页岩水化膨胀来减轻井壁失稳。随钻加固井壁是一项探索的新技术,需要克服润湿环境下表面难黏附与随钻过程中机械破坏的问题,通过接枝或聚合仿生超分子结构制备聚合物形成固壁型弱凝胶,或者选取含有黏附基团的天然大分子添加在钻井基浆中,降低自由水侵入,抑制页岩岩屑遇水后分散剥离,在随钻的动态环境中

“保护壳”遭到破坏后,周围黏土/钻井液混合物以及后续钻井液在内聚力与强黏附影响下会再次黏附到之前形成的外壳上,达到自修复的目的,固化井壁提高钻井液的防塌性能,其主要机理是类儿茶酚、多羟基杂环等超分子结构可以通过多重氢键增强流体自身黏聚性,还可以在湿岩石表面通过氢键、金属配位等作用形成牢固的稳定层。此外,还可以考虑岩石岩性与带电性,在聚合物中引入离子型单体或凝胶中添加离子型大分子,通过静电作用强化超分子弱凝胶的吸附,实现井壁的稳定。

水力压裂是增产的重要手段,压裂液性能决定着压裂效果。在高温/深层水力压裂过程中,对压裂液黏度稳定性要求较高,常规未化学交联的压裂液黏度低,携砂差,交联程度高的压裂液黏度与摩阻大,导致泵送困难,同时化学交联的水基压裂液面临着连续剪切结构破坏的问题,压裂液在泵入过程中黏度与黏弹性会骤降,导致压裂过程中携砂、造缝、铺砂等效果大幅降低;通过引入超分子物理交联来取代压裂液中部分共价交联,高速泵送剪切破坏物理交联结构,当剪切速率降低时,超分子作用快速实现再次物理交联起到维持压裂液黏度的关键作用。疏水缔合聚合物相关研究就是疏水超分子作用强化压裂液性能的体现^[64,65],但单一疏水作用有限,可以在聚合物中引入强氢键、 π - π 作用的单体等构筑多重超分子作用交联与延迟共价交联相结合的水凝胶压裂液,通过优化能量损耗最大程度地维持压裂液性能。

调剖堵水工艺是解决油田开采中、后期高含水问题的高效措施,储层深部调控能有效改善吸水剖面,扩大波及系数,但现有的水凝胶类、颗粒类调堵剂很难兼顾运移深度与封堵强度的要求,基于凝胶颗粒的优势,在聚合物或添加剂的结构中可以引入多羟基芳环结构制备自修复性水凝胶,将自修复水凝胶制备成小颗粒,通过化学结构设计可以实现在无盐或低盐的水相中分散,颗粒进入运移到储层深部,在高盐与盐环境老化后开始沉降黏聚黏附形成不规则小块凝胶,其调控效果优于常规颗粒的物理堆积与滞留作用。颗粒自修复成小块凝胶主要是依靠颗粒材料特性以及储层温度矿化度等条件实现的,在储层深部具备较弱水流场、较高矿化度与温度环境,使颗粒间静电斥力消失、分散性变差,利于颗粒表面聚合物分子链伸展。此外,地层水中金属离子也有助于阳离子- π 作用、金属配位作用,促进水凝胶颗粒聚集生长成较大的块状结构;另一方面,氢键作用及少量的阳离子单体与岩石壁面的静电作用有利于块状结构在壁面吸附,实现耐冲刷长效调控的效果。

3 结语

近些年自修复凝胶智能材料在理论设计与制备、测试方法与性能等方面取得很大进展,为新的体系研发提供了广阔的思路。在油田化学领域,基于多重超分子作用的相关工作液研究已逐步成为重点方向之一,促进石油与材料交叉学科的快速发展。但工程应用环境相比室内研究的条件要苛刻复杂,在未来研究中,需要合理利用环境因素来设计提升自修复凝胶实用性,进一步简化制备工艺,研发成本合适、油田领域实用的自修复凝胶体系。

参考文献:

- [1] 陈晓丹, 蒋国霞. 高分子通报, 2017, (8): 39~47.
- [2] 杨珏莹, 陈煜, 赵琳, 张子涵, 杨威, 刘媛, 彭克林, 王雅伦. 材料导报, 2020, 34(5): 137~145.
- [3] 李海燕, 张丽冰, 王俊. 化工进展, 2012, 31(7): 1549~1554.
- [4] Yang Y, Urban M W. Chem Soc Rev, 2013, 42(17): 7446~7467.
- [5] 吕亚非. 高分子通报, 2005, (3): 100~108.
- [6] 王毓江, 唐黎明. 化学进展, 2006, 18(Z1): 308~315.
- [7] 燕良, 唐黎明, 王毓江. 高分子学报, 2006, (5): 736~739.
- [8] Cordier P, Tournilhac F, Ziakovic C S, Leibler L. Nature, 2008, 451(7181): 977~980.
- [9] Cui J X, Campo A D. Chem Commun, 2012, 48(74): 9302~9304.
- [10] 林殷雷. 新型自愈合高分子水凝胶的设计、制备与性能研究. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [11] Zhang G Z, Ngai T, Deng Y H, Wang C Y. Macromol Chem Phys, 2016, 217(19): 2172~2181.

- [12] Chen J S, Peng Q Y, Thundat T, Zeng H B. *Chem Mater*, 2019, 31(12): 4553~4563.
- [13] Saunders L, Peter X. *Macromol Biosci*, 2019, 19(1): 1800313.
- [14] Dankers P Y W, Hermans T M, Baughman T W. *Adv Mater*, 2012, 24(20): 2703~2709.
- [15] Hong H Q, Liao H Y, Chen S J, Zhang H Y. *Mater Lett*, 2014, 122(5): 227~229.
- [16] Seidi F, Jin Y C, Han J Q, Saeb M R, Akbari A, Hosseini, S H, Shabanian M, Xiao H N. *Chem Rec*, 2020, 20(10): 1~22.
- [17] 杨瑞雨. 基于氢键的自修复聚合物材料制备及特性研究. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [18] Kostina N Y, Sharifi S, Pereira A D L S, Michálek J, Grijpma D W, Rodriguez-Emmenegger C R. *J Mater Chem*, 2013, 1(41): 5644~5650.
- [19] Kostina N Y, Rodriguez-Emmenegger C, Houska M, Brynda E, Michálek J. *Biomacromolecules*, 2012, 13(12): 4164~4170.
- [20] Ning J, Kubota K, Li G, Haraguchi K. *React Funct Polym*, 2013, 73(7): 969~978.
- [21] Bai T, Liu S, Sun F, Sinclair A, Zhang L, Shao Q, Jiang S Y. *Biomaterials*, 2014, 35(13): 3926~3933.
- [22] Liu H, Xiong C M, Tao Z, Fan Y J, Tang X F, Yang H Y. *RSC Adv*, 2015, 5(42): 33083~3308.
- [23] Ihsan A B, Sun T L, Kurokawa T, Karobi S N, Gong J P. *Macromolecules*, 2016, 49(11): 4245~4252.
- [24] Li X, Cui K, Sun T L, Gong J P. *Proc Nati Acad Sci USA*, 2020, 117(14): 7606~7612.
- [25] Li C H, Zuo J L. *Adv Mater*, 2020, 32(27): 1903762.
- [26] Shi L Y, Ding P H, Wang Y Z, Zhang Y, Ossipov D, Hilborn J. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40(7): 1800837.
- [27] 付维贵, 毛云云, 薛莹莹, 杨雪松, 梅淑贞, 孙宝山. *天津工业大学学报*, 2019, 38(3): 28~34.
- [28] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J R, Duncan A J, Beyer F, Fiore G, Rowan S J, Weder C. *Nature*, 2011, 472: 334~337.
- [29] Rossow T, Habicht A, Seiffert S. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6473~6482.
- [30] 李鹏. 基于金属离子配位的壳聚糖水凝胶的制备及性能研究. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [31] Zeng L, Song M M, Gu J, Xu Z Y, Xue B, Li Y, Cao Y. *Biomimetics*, 2019, 4(2): 36~45.
- [32] Das S, Martin P, Vasilyev G, Nandi R, Amdursky N, Zussman E. *Macromolecules*, 2020, 53: 11130~11141.
- [33] Yu H C, Zheng S Y, Fang L T, Wu Z L, Zheng Q. *Adv Mater*, 2020, 32: 2005171.
- [34] Burattini S, Colquhoun H M, Greenland B W, Hayes W. *Faraday Discuss*, 2009, 143(3): 251~264.
- [35] Burattini S, Colquhoun H M, Fox J D, Hayes W, Mackay M E, Rowan S J. *Chem Commun*, 2009, 44(44): 6717~6719.
- [36] Dong R N, Xin Z, Guo B L, Ma P X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(27): 17138~17150.
- [37] Zhang Q, Liu L B, Pan C G, Li D. *J Mater Sci*, 2018, 53(1): 27~46.
- [38] Cong H P, Wang P, Yu S H. *Chem Mater*, 2013, 25(16): 3357~3362.
- [39] Liu J Q, Song G S, He C C, Wang H L. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(12): 1002~1007.
- [40] Liang Y P, Zhao X, Hu T L. *Small*, 2019, 15(12): 1900046.
- [41] Xu J J, Wang G Y, Wu Y F, Ren X Y, Gao G H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(28): 25613~25623.
- [42] Li X, Deng Y, Lai J L, Zhao G, Dong S Y. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(11): 5371~5379.
- [43] Krogsgaard M, Nue V, Birkedal H. *Chem-Eur J*, 2016, 22(3): 844~857.
- [44] Sedo J, Saiz-Poseu J, Busque F. *Adv Mater*, 2013, 25(5): 653~701.
- [45] Wilker J J. *Nat Mater*, 2014, 13(9): 849~850.
- [46] Shao H, Stewart R J. *Adv Mater*, 2010, 22(6): 729~733.
- [47] Narkar A R, Barker B, Clisch M, Jiang J F, Lee B P. *Chem Mater*, 2016, 28(15): 5432~5439.
- [48] Hofman A H, Van-Hees I A, Yang J, Kamperman M. *Adv Mater*, 2018, 30(19): 1704640.
- [49] Holten-Andersen N, Harrington M J, Birkedal H, Waite J H. *Proc Nati Acad Sci USA*, 2011, 108 (7): 2651~2655.
- [50] Yavvari P S, Srivastava A. *J Mater Chem B*, 2015, 3(5): 899~910.
- [51] Zeng H B, Hwang D S, Israelachvili J N, Waite L H. *Proc Nati Acad Sci USA*, 2010, 107(29): 12850~12853.
- [52] Li L, Yan B, Yang J, Chen L Y, Zeng H B. *Adv Mater*, 2015, 27 (7): 1294~1299.
- [53] Li L, Yan B, Yang J, Huang W J, Chen L Y. Zeng H B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(11): 9221~9225.
- [54] Gao Z J, Duan L J, Yang Y Q, Hu W, Gao G H. *Appl Surf Sci*, 2018, 427(1): 74~82.
- [55] Nam H G, Nam M G, Yoo P J, Kim J H. *Soft Matter*, 2019, 15(4): 785~791.
- [56] Maier G P, Rapp M V, Waite J H, Israelachvili J N, Butler A. *Science*, 2015, 349(6248): 628~632.
- [57] Gebbie M A, Wei W, Schrader A M, Cristiani T S, Dobbs H A, Israelachvili J N. *Nat Chem*, 2017, 9(7): 473~479.
- [58] Fan H L, Wang J H, Tao Z, Huang J C, Rao P, Kurokawa T, Gong J P. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1~8.
- [59] Mazzotta M G, Putnam A A, North M A, Wilker J J. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(10): 4762~4768.
- [60] 宣扬, 蒋官澄, 李颖颖, 耿浩男, 王金树. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4): 497~501.

[61] 汤志川, 邱正松, 钟汉毅, 郭保雨, 王旭东, 郑杨. 钻井液与完井液, 2019, 36(5): 534~541.

[62] 蒋官澄, 贺垠博, 崔物格, 杨丽丽, 叶晨曦. 石油勘探与开发, 2019, 46(2): 385~390.

[63] 孙金声, 赵震, 白英睿, 吕开河, 王金堂, 王韧, 王晨烨, 戴立瑶. 石油学报, 2020, 41(12): 1706~1718.

[64] 刘宽, 罗平亚, 丁小惠, 郭拥军, 王翔, 林代洪. 油田化学, 2017, 34(3): 433~437.

[65] 赵庆美, 赵林, 汤琪, 马超. 油田化学, 2016, 33(4): 596~600.

Research Progress on Self-repairing Gel of Multiple Supramolecular and Its Application Prospect in Oil Field

LIU Jia-wei^{1,2}, DAI Cai-li^{1,2*}, LI Lin^{1,2}

(1. *Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry, Department of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*; 2. *Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development (China University of Petroleum (East China)), Ministry of Education, Qingdao 266580, China*)

Abstract: Self-repairing gel, as an intelligent material, can self-repair its structure and mechanical properties after being damaged by the outside world, which has far-reaching significance in the development of the interdisciplinary development of polymer materials and petroleum engineering. This paper systematically introduced the research progress of self-healing gels in recent years, based on multiple hydrogen bonding, electrostatic-hydrogen bonding, metal coordination-hydrogen bonding, π - π stacking-hydrogen bonding, and catechol-like supramolecular interactions. The interaction laws and self-healing characteristics of different types of supramolecules have been analyzed, and the potential applications of self-healing gel materials in oilfield drilling, fracturing, reservoir control has been discussed. Materials designed based on multiple supramolecular interactions will promote the intelligent development of oilfields.

Key words: Self-repairing gel; Supramolecular interaction; Smart materials; Oilfield chemistry