

自愈合水凝胶在石油工程中的应用进展

刘佳音^{1,2}, 李一宁^{1,2}, 魏志毅^{1,2}, 张金泽^{1,2}, 张玲可儿^{1,2}, 范海明^{1,2*}

[1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 山东省油田化学重点实验室, 山东 青岛 266580]

摘要: 与传统的水凝胶相比, 自愈合水凝胶(简称自愈合凝胶)具有良好的自愈合性能和生物相容性, 是生物、医学、材料等领域的理想材料。近年来, 其作为新型调剖堵水材料已用于石油工程领域。如何实现此领域应用的水凝胶同时拥有优异的自愈合性能和力学性能仍是一项重大挑战。该文介绍了自愈合凝胶的作用机制, 在总结应用于油气开发领域的自愈合凝胶类型的基础上, 重点综述了不同阶段自愈合凝胶的自愈合性能评价方法, 包括只能通过定性手段评价愈合时间的目测观察法、挑挂法、强度代码法和可定量评价自愈合性能的愈合效率法和流变法, 分析了影响自愈合性能的因素, 包括内部因素(动态键、溶胀比和粒径)和外部因素(温度和 pH); 最后, 对自愈合凝胶在油气开发的应用前景进行了展望, 并对深入研究预制凝胶颗粒的自愈合性能评价手段和拓展探索自愈合凝胶其他性能(黏附性和降解性等)提出了建议。

关键词: 自愈合水凝胶; 自愈合性能评价; 影响因素; 油气开发; 调剖堵水

中图分类号: TE39; TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)06-1174-12

Application advances of self-healing gels in petroleum engineering

LIU Jiayin^{1,2}, LI Yining^{1,2}, WEI Zhiyi^{1,2}, ZHANG Jinze^{1,2}, ZHANG Lingkeer^{1,2}, FAN Haiming^{1,2*}

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; 2. Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Compared with traditional hydrogels, self-healing hydrogels, with good self-healing properties and biocompatibility, are ideal materials in the fields of biology, medicine and materials. In recent years, they have been used as new profile control and water plugging materials in the field of petroleum engineering. However, how to achieve both excellent self-healing and mechanical properties of the hydrogels applied in this field is still a major challenge. In this review, the functional mechanism of self-healing gel was introduced. The evaluation methods of self-healing gels at different stages, including visual observation method, hanging method, strength code method, healing efficiency method and rheological method which could only evaluate the self-healing time quantitatively, was specifically discussed based on the summary of the types of self-healing gels applied in the field of oil and gas development. The self-healing influencing factors were further analyzed, such as internal factors (dynamic bond, swelling ratio and particle size) and external factors (temperature and pH). Finally, the application prospects of self-healing gel in oil and gas production were speculated. Some suggestions were put forward to further study the evaluation methods of self-healing properties of prefabricated gel particles and explore other properties (adhesion and degradability, etc.) of self-healing gels.

Key words: self-healing hydrogels; self-healing properties evaluation; influencing factors; oil and gas development; profile control water plugging

收稿日期: 2024-05-13; 定用日期: 2024-06-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240393

基金项目: 国家自然科学基金项目(51574267); 山东省油田化学重点实验室开放基金项目; 中央高校基本科研业务费资助项目(19CX05006A); 山东省自然科学基金项目(ZR2021ME007)

作者简介: 刘佳音(2002—), 女, 硕士生, E-mail: jiayinliu23@163.com. 联系人: 范海明(1982—), 男, 博士, 教授, E-mail: HaimingFan@126.com.

水凝胶是一种由高分子聚合物通过物理或化学交联形成的具有三维网状结构的特殊材料^[1], 具有良好的弹性^[2]、拉伸性^[3]以及生物相容性^[4]等, 被广泛应用于各个领域。然而, 大部分水凝胶在受到环境刺激后, 结构会被严重破坏, 导致性能大幅降低, 严重限制其应用。为了克服传统水凝胶力学性能不足^[5-6]和稳定性差^[7-8]的问题, 根据自然界中生物体的自愈原理制备了具有自愈性的高强度自愈合水凝胶。自愈合水凝胶的愈合能力是通过动态共价键^[9]、非共价键^[10]或上述2种动态键组合^[11]来实现的。动态键在外部刺激下是可逆的, 在有/无特定刺激条件下, 动态键会断裂/复原。所以, 基于动态键形成的自愈合水凝胶被破坏后, 可以通过形成新的交联网络完全恢复其原本的结构以及力学和流变性能。与非共价键相比, 基于共价键形成的自愈合水凝胶(简称自愈合凝胶)往往具有更高的强度^[12]。

聚合物水凝胶^[13-14]是在石油领域用于调剖堵水的最常用的材料之一。常用的聚合物水凝胶可以分为地下交联凝胶和预交联凝胶。地下交联凝胶^[15]是指将凝胶聚合物成胶液注入地层中, 通过交联反应形成三维网络结构, 从而转变为凝胶; 预交联凝胶^[16]是指在地面条件下, 通过化学交联预先形成凝胶, 进而得到具有特定尺寸的凝胶颗粒, 这些颗粒在注入地层后能够吸水膨胀, 封堵高渗透区域, 改善储层的产水性能。地下交联凝胶在注入时黏度较低, 可以用于深层储层调驱^[17], 但是在注入过程中容易受地层剪切、色谱分离等影响, 封堵效果显著降低^[18]。相比之下, 预交联凝胶颗粒不受地层剪切作用的影响, 但由于尺寸不匹配^[19]等问题, 常规的凝胶颗粒在裂缝中容易被冲出, 无法收到封堵的效果。

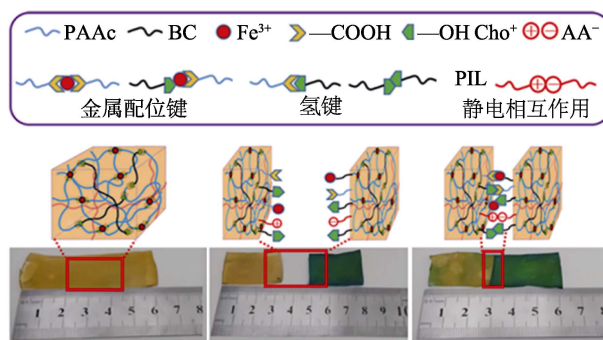
目前, 将自愈合凝胶用于调剖堵水材料, 以提高聚合物凝胶的封堵效率具有较大的研究价值和应用前景。可以结合自愈合凝胶受损后自主愈合的特性和聚合物凝胶在调剖堵水中的应用, 开发新型的自愈合凝胶, 进而提高油气采收率。对自愈合凝胶的研究重点是提高自愈合凝胶的自愈合性能和增强其力学性能。现阶段, 这2个方面都取得了重大的进展, 推动了自愈合凝胶在石油领域中的实际应用。然而, 让水凝胶同时拥有优异的自愈合性能和力学性能仍然是一项重大的挑战^[20-22]。

本文首先介绍自愈合凝胶的作用机制, 在总结应用于油气开发领域的自愈合凝胶类型的基础上, 重点综述不同阶段自愈合凝胶的自愈合性能评价方法, 分析影响自愈合性能的因素, 并探讨目前存在的问题, 以期石油工程中新型自愈合凝胶的研制提供参考。

1 自愈合作用机制

受天然组织(如骨骼、皮肤等)具有在多次损伤后自愈合特性的启发, 将传统的水凝胶赋予自愈合能力, 解决其在解离后难以重建而导致易断裂的问题。自愈合水凝胶的愈合能力可以通过动态共价键, 如亚胺键^[23]、酰胺键^[24]、Diels-Alder (D-A) 反应^[25]、二硫化物^[26]和硼酸酯键^[27]实现, 也可通过动态非共价键, 如氢键^[28]、离子键^[29]、疏水缔合^[30]、主客体^[31]和静电相互作用^[32]来实现。其中, 基于共价键形成的水凝胶稳定但自愈合缓慢, 而基于非共价键形成的水凝胶自愈合快速但不稳定, 所以单一的动态键无法满足自愈合水凝胶的多种性能要求。

目前, 运用多个可逆动态键的协同作用已成为制备各种自愈合水凝胶的趋势。应用最广泛的是非共价键之间的相互结合。HE 等^[33]设计了一种基于胆碱-氨基酸聚离子液体(Cho-AA PIL)的水凝胶, 将金属离子配位和氢键相结合, 实现其良好的自愈合能力(图1)。聚丙烯酸(PAAc)中的一COOH与 Fe^{3+} 之间的金属配位在提高水凝胶自愈合能力的同时, 还增加了交联点, 从而提高了其拉伸强度等力学性能。LI 等^[34]通过丙烯酰胺和氨基黏土的原位共聚反应来制备纳米复合水凝胶。当水凝胶网络受到破坏时, 可通过动态可逆的金属配位键和氢键进行重组, 同时氨基黏土与聚合物链之间的氢键也可以提高水凝胶的力学强度。结果表明, 愈合后的水凝胶可拉伸至原始长度的1700%, 应力值可恢复到原来的90%, 具有出色的自愈合能力。CAO 等^[35]通过将木质素磺酸盐(LS)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在水中混合, 构建了一种由氢键和疏水缔合相互作用驱动的水凝胶。当pH为7时, LS聚集形成刚性的非共价键, PVP与这些结构结合形成柔性网络。由于该柔性网络结构独特且具有动态可逆性, 该水凝胶具有良好的韧性和自愈合能力。



PAAc 代表聚丙烯酸; BC 代表细菌纤维素

图1 基于多种非共价键结合的水凝胶的自愈合机理示意图^[33]

Fig. 1 Schematic diagram of self-healing mechanism of hydrogels based on multiple non-covalent bonds^[33]

共价键之间的相互结合也是一种提升愈合能力的手段。KIM 等^[36]在己二酸二酰肼 (ADH) 的作用下, 用部分氧化的透明质酸 (OHA) 和乙二醇壳聚糖 (GC) 制备了自愈合水凝胶。这种水凝胶的自愈能力归功于 2 种动态键的结合, 包括通过 OHA 和 GC 之间的希夫碱反应获得的亚胺键以及通过 OHA 和 ADH 之间的反应形成的酰基肼键。同样地, WANG 等^[37]采用明胶 (GE)、氧化海藻酸盐 (OSA) 以及 ADH 原位形成了一种水凝胶, 通过席夫碱反应和酰肼键实现自愈。结果表明, 在含水条件下, 将切开的水凝胶放到一起, 两块水凝胶立即愈合成一块, 并且自愈合后的水凝胶在水平和垂直方向上都可提起, 具有良好的自愈合能力和力学性能。

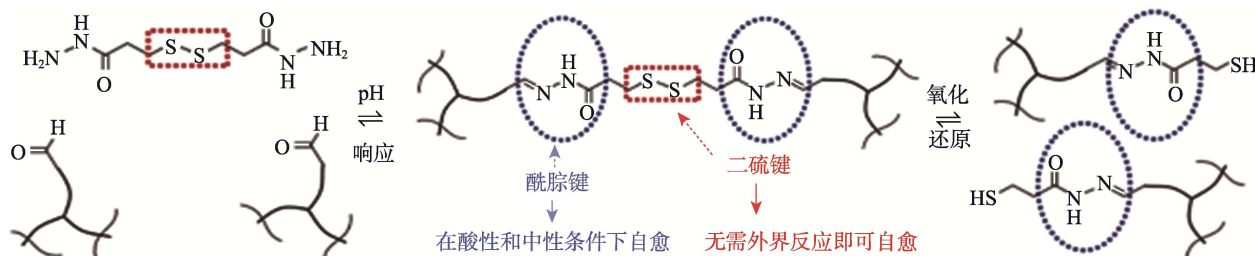


图 2 基于二硫键和酰肼键形成的自愈合水凝胶示意图^[38]

Fig. 2 Schematic diagram of self-healing hydrogels based on disulfide bonds and acylhydrazone bonds^[38]

2 自愈合凝胶在油气开发中的应用

自愈合凝胶的形态由应用领域来决定。例如: 在医学领域, 自愈合凝胶通常以块状水凝胶的形态出现, 用于伤口愈合和软组织再生, 其块状形态有助于与生物组织的结构和力学性能相匹配; 在传感器领域, 自愈合凝胶通常以薄膜形态存在, 以适应其在柔性电子和可穿戴设备中的应用, 薄膜形态的自愈合凝胶可以提供足够的接触面积和灵活性, 以满足传感器对稳定性和灵敏度的要求; 在油气开发领域, 自愈合凝胶往往以颗粒形态发挥作用, 具有可变形、抗剪切等特性, 可用于调剖堵水、固井以及降滤失等方面; 具有更小尺寸的自愈合微凝胶可用于深层调驱。自愈合凝胶颗粒可分为自愈合预交联凝胶颗粒和自愈合微凝胶, 本节进一步讨论不同成分的自愈合水凝胶的特点。

2.1 自愈合预交联凝胶颗粒

自愈合预交联凝胶颗粒 (RPPG) 是一种新型的预制凝胶颗粒 (PPG), 它注入地层后可以通过自愈合形成橡胶状的块状凝胶, 解决了常规 PPG 在超渗透通道中容易被冲出的问题。预交联凝胶颗粒的自愈过程主要通过氢键、疏水缔合、主客体作用以及离子配位实现。

大部分 RPPG 通过离子配位作用实现自愈合。

DENG 等^[38]将二硫键和酰肼键相结合, 成功制备了一种具有环境适应性的自愈合水凝胶 (图 2)。结果表明, 该水凝胶在酸性、碱性和中性条件下均可自发自愈合, 并且在室温下能够重复发生自愈合过程。

此外, 将共价键和非共价键联合运用也是一种常用的改善水凝胶性能的方法。LIU 等^[39]结合主客体相互作用、亚胺键和硼酸酯键, 形成了一种由聚乙烯醇 (PVA)、明胶和聚(β -环糊精)组成的自愈合水凝胶。该水凝胶具有优异的拉伸和自愈合能力以及生物相容性。水凝胶在裂解后 5 min 内即可愈合, 自愈合率高达 95.6%。因为主客体相互作用使水凝胶具有快速的自愈合能力, 共价键使水凝胶相互连接成一个网络, 增强了其力学性能。

WANG 等^[40]合成了一种 RPPG, 可在储层条件下发生可逆离子交联, 形成大块凝胶。自愈合后的 RPPG 具有强大的力学性能, 可以显著提高含大孔隙储层的采收率和封堵能力 (突破压力从 10.8 MPa 提高至 16.2 MPa)。ALOTIBI 等^[41]选取乙酸锆和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 作为交联剂, 制备了一种 RPPG, 并采用多压力点的填砂管模型对其运移行为和封堵效率进行评价。结果表明, 此 RPPG 可以在模型中深入传播并发生自愈合, 且自愈合后渗透率显著降低, 封堵效率超过 99.97%。RPPG 还可以应用于钻井液防漏失, 是钻井过程中良好的降滤失材料。AHDAYA 等^[42]评价了一种低温 RPPG 在钻井过程中控制钻井液漏失的能力, 这种 RPPG 主要是由交联的聚(丙烯酸-*co*-丙烯酸)与金属交联剂组成。结果表明, 裂缝宽度为 2.00 mm 时, 其密封压力可达 31.2 MPa, 渗透率大幅降低。以上研究表明, 自愈合后的 RPPG 展现出优异的力学性能, 可以显著提高对大孔隙储层的封堵能力。

通过非共价键之间相互结合制备的 RPPG 也具有较好的耐温耐盐及封堵能力。ZHAI 等^[43]通过氢键和金属络合的协同作用, 制备了一系列自愈合凝胶颗粒。这种 RPPG 可以在 150 °C 的地层环境和质量分数 20% 的 NaCl 溶液环境下自愈合并保持长期稳定, 相比于之前的自愈合温度和盐水环境有很大的改善, 具有良好的耐温耐盐性能。BAI 等^[44]基于

疏水缔合和金属离子络合作用制备了双网络自愈合凝胶颗粒 (DNSA), 研究其对不同宽度裂缝和不同渗透率多孔介质的封堵效果。结果表明, DNSA 凝胶颗粒对裂缝宽度为 5 mm、渗透面积为 $30 \mu\text{m}^2$ 的多孔介质的封堵能力分别为 3.45 和 4.21 MPa, 具有优异的封堵性能。

针对大孔隙高温油藏, PU 等^[45]引入海藻酸钠, 研制并评价了一种通过金属络合作用实现再交联的预交联凝胶颗粒 Alg-IPNG, 这种 RPPG 与地层中的 Ca^{2+} 形成互穿结构, 具有较好的耐温性能, 在高达 110 °C 的温度下具有超过 180 d 的热稳定性。YU 等^[46]以交联的聚[N-乙基-2-吡咯烷酮/丙烯酸酰胺 (AM)] 为骨架, 合成了一种耐高温自愈合预交联凝胶颗粒 (HT-RPPG), 其在 120 °C、320 d, 或 130 °C、260 d 内无强度损失 (图 3a), 具有良好的长期热稳定性。BAI 等^[47]对这种 HT-RPPG 进行岩心驱替实验, 结果表明, 在 130 °C 的地层温度条件下, HT-RPPG 可以承受 24.4 MPa 的压力, 裂缝深度为 2 mm, 渗透率大幅降低。SONG 等^[48]系统评价了一种基于聚乙烯亚胺的耐高温超支化的 RPPG, 这种凝胶颗粒是一种半互穿网络结构, 主要是由 AM、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、支链聚乙烯亚胺和 PVA 组成。溶胀后的 RPPG 通过转酰胺化反应在 80~130 °C 内均可发生自愈合, 形成橡胶状的大体积材料。此外, 还以 AM、AMPS 和 N-乙基吡咯烷酮 (NVP) 为聚合单体, 使用环保型交联剂赖氨酸^[49]代替 Cr(III) 和酚醛树脂等交联剂, 制备了一种耐高温的 RPPG, 在 90~130 °C、质量分数 5% 的 NaCl 溶液条件下具有优异的长期热稳定性, 并在 130 °C 下可稳定超过 200 d, 在高温油藏的应用中具有很大的潜力。

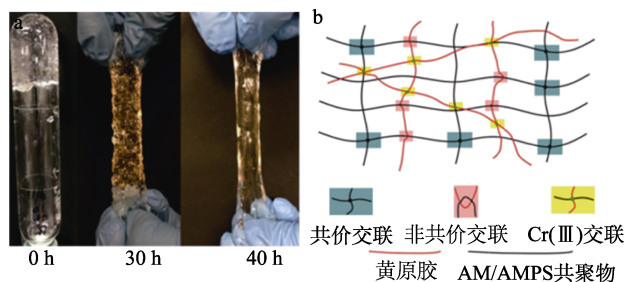


图 3 130 °C 储层条件下 RPPG 的自愈合现象 (a)^[46]; 引入黄原胶的 RPPG 结构示意图 (b)^[51]

Fig. 3 Self-healing phenomenon of RPPG at 130 °C reservoir conditions (a)^[46]; Structure diagram of RPPG with xanthan gum (b)^[51]

除了基于离子交联的聚离子复合物基水凝胶, WANG 等^[50]制备了一种独特的共价可自愈合凝胶颗粒。低温下形成的弱交联保持凝胶的颗粒状态, 高温下悬挂键和交联诱导剂转化为牢固的共价键, 显著提高了其热稳定性。自愈合后的块状水凝胶在

90~150 °C 内表现类似橡胶的黏弹性行为。SONG 等^[51]以 AM、AMPS 为单体, MBA 和预嵌入 Cr(III) 为交联剂, 通过引入黄原胶 (XC), 合成了一种耐温耐盐的可自愈合凝胶颗粒 (图 3b)。自愈合后的块状凝胶在质量分数 5% 的 CaCl_2 水溶液中仍具有优异的热稳定性和相稳定性。对于给定测试裂缝, 水突破压力梯度达到 30.0 MPa, 具有良好的封堵效果。

将添加剂加入到 RPPG 中, 可赋予其独特的性能。ZHAO 等^[52]将纤维添加到 RPPG 中, 提高了 RPPG 自愈合后的凝胶强度, 延缓了其初始膨胀速率。在最佳纤维添加量下, RPPG 可以显著降低裂缝渗透率, 幅度可达到 1.8×10^6 倍, 从而提高了水凝胶的封堵性能。此外, 纤维的加入还可阻止颗粒沿垂直裂缝析出。AHDAYA 等^[53]研究了不同添加剂 (云母、核桃壳和膨润土) 的粒径和添加量对低温 RPPG 封堵性能的影响, 结果表明, 控制添加剂的粒径和添加量可提高 RPPG 自愈合后的凝胶强度和封堵能力。其中, 加入质量分数 1% 的核桃壳对封堵性能的改善效果最好, 堵漏压力为 128.6 MPa。此外, 与仅使用 RPPG 相比, 加入添加剂后的 RPPG 驱油效果显著提升。WANG 等^[54]以甲基丙烯酸十八酯 (SMA) 为疏水单体、AM 和丙烯酸 (AA) 为亲水单体, 通过加入铁离子与 AA 的羧基作用, 然后将凝胶多糖引入到疏水缔合聚合物中, 合成了复合凝胶颗粒, 进而提升自愈合后块状凝胶的热稳定性和自愈合时间的可控性。以上自愈合凝胶颗粒是通过颗粒间的界面反应实现自愈合的, 而 TANG 等^[55]认为, 这样形成的 RPPG 在高温高盐条件下, 颗粒之间的相互作用容易被破坏, 重组后块状水凝胶会产生间质空隙空间, 导致封堵效率显著降低, 可利用自再生凝胶颗粒 (SRPPG) 的制备方法来解决这一问题 (图 4)。加入添加剂后, SRPPG 在高温下发生界面交联和内部交联反应, 重组无缝隙的块状水凝胶。相比于常规 RPPG, 这种材料的热稳定性和机械强度也显著提高。

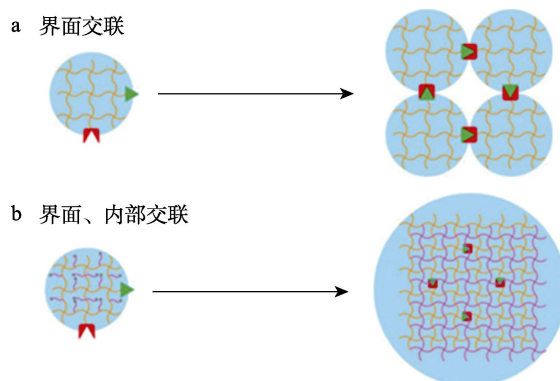


图 4 2 种 RPPG 的自愈合机制对比^[55]

Fig. 4 Comparison of self-healing mechanisms of two RPPG^[55]

2.2 自愈合微凝胶

微凝胶^[56-57]是一种尺寸在 10~1000 nm 之间的交联软颗粒,具有多样的三维结构。与普通的凝胶颗粒相比,微凝胶的尺寸和结构使其对环境响应更为灵敏^[58-59]。ZHU 等^[60]研究了一种可自愈分散颗粒凝胶(RDPG)体系,并用于极高温油藏高渗透通道中的调驱,RDPG 采用三元共聚物合成以增加其耐温性,其悬浮液可有效地克服高温下成胶时间过快的问题。同时,RDPG 可在地层条件下发生自愈合,增强凝胶强度,实现强深度封堵效果。

微球^[60-61]也是一种常用于调剖堵水领域的微

凝胶。然而,实现堆积的微球在微米级小孔或裂缝中保持强封堵能力仍然具有挑战性^[62]。PU 等^[63]以 AM 和 NVP 为单体,过硫酸铵(APS)和过硫酸钾(KPS)为引发剂,在 MBA 存在下引入醋酸铬氢氧化物,通过悬浮共聚法制备了一种具有高变形能力的可自愈微球(MRPG 微球,图 5)。通过氢键延迟羧基形成,延缓了 Cr 配位键的形成,从而可以控制微球的自愈合时间(0.8~16.5 d)。同时,由于吡咯环和氢键的存在,微球具有较高的耐温性能(200 °C)和迁移能力,可以通过微球本身 1/16 的尺寸运输。

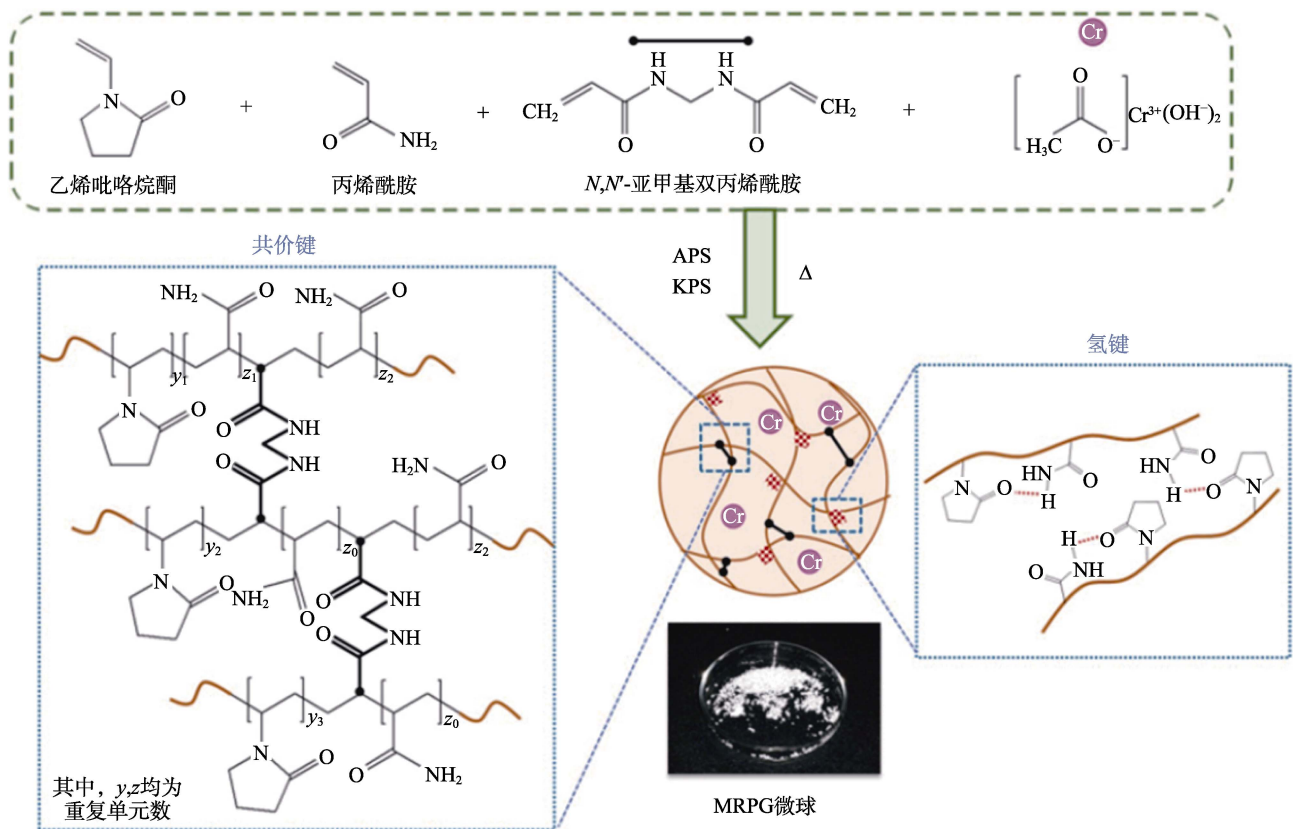


Fig. 5 Schematic diagram of synthesis and structure of MRPG microspheres^[63]

3 自愈合性能的评价方法

对于自愈合凝胶颗粒体系的研究,重点在于对自愈合后块状凝胶的性能评价以及对整个自愈合过程的深入理解。研究自愈合后的块状凝胶的性质,如力学性能和长期稳定性,可评价凝胶在实际储层中的应用效果;研究整个自愈合过程,可深入理解凝胶颗粒的自愈合机制以及自愈合性能的影响因素,从而优化配方以适应复杂的储层环境。

3.1 愈合后块状凝胶的评价方法

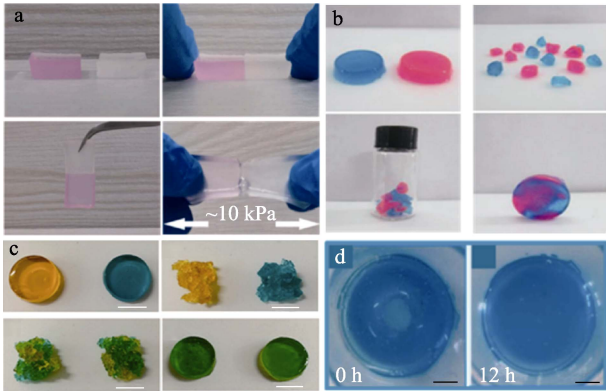
3.1.1 目测观察法

最简单的确定水凝胶是否可自愈的方法即目测

观察法(图 6)。第 1 种目测观察法是将水凝胶切成两半^[64],然后将碎片重新连接在一起,并目视观察愈合过程;第 2 种是将水凝胶切割成多块^[65],以不同的形状、不同的方式连接;第 3 种是将相同或不同颜色的本体凝胶^[66]研磨成颗粒并混合,以自愈形成整体水凝胶;第 4 种是在水凝胶的样品中心制作 1 个小孔^[67-68],测试小孔随时间的消失情况。上述方法可以直观地反映凝胶的愈合能力,也是目前评价自愈合水凝胶愈合效果的主要方法。

但是目测观察法只能得到定性结果,所以往往需要使用镊子或手^[27,69-70]对自愈合凝胶进行拉伸测试或弯曲测试(图 7)。通过这种方法显示裂缝保持

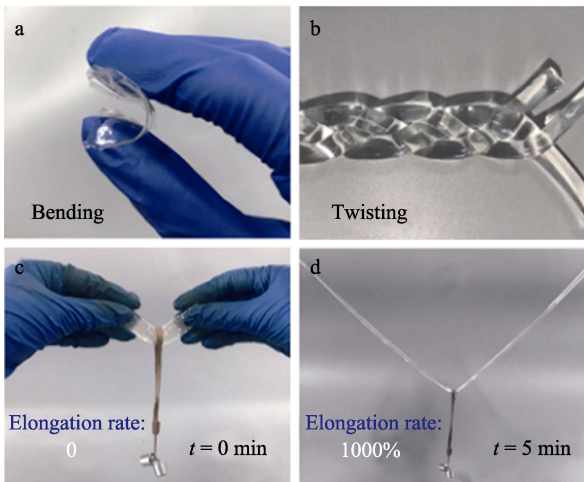
闭合的状态, 并大致评估其机械稳定性。对于强度较高的水凝胶, 可在拉伸或打结^[71-72]时进行额外缠绕。



a—两块凝胶块融合实验^[64]; b—多块凝胶块融合实验^[65]; c—颗粒态自愈合形成整体凝胶^[66]; d—小孔随时间消失^[68]

图 6 目测观察法评价水凝胶自愈合性能

Fig. 6 Self-healing performance of hydrogels evaluated by visual observation

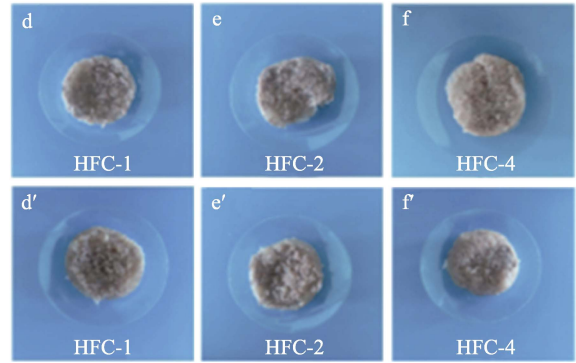
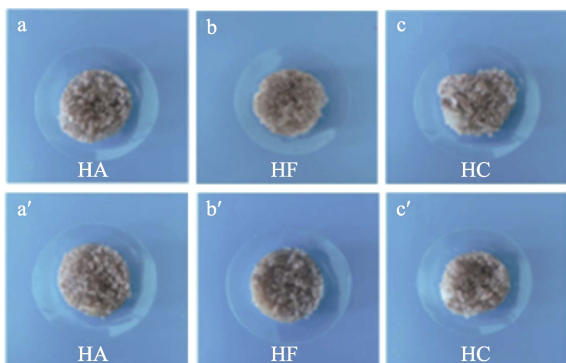


a—弯曲测试; b—扭转测试; c、d—悬挂 20 g 重物 5 min 前后的伸长率

图 7 水凝胶的拉伸性能^[27]

Fig. 7 Tensile properties of hydrogels^[27]

WANG 等^[54]通过在质量分数 5% 的膨润土泥浆中, 测定不同溶胀比凝胶颗粒在 90 °C 下的自愈合时间来评价自愈合凝胶颗粒的自愈合性能。结果表明, 所有颗粒都可形成一个整体 (图 8), 通过疏水缔合、离子配位键和氢键实现颗粒之间的自愈合。



HA 代表通过疏水缔合实现自愈合的样品; HF 代表通过疏水缔合和离子配位键实现自愈合的样品; HC 代表通过疏水缔合和氢键实现自愈合的样品; HFC-1 代表凝胶多糖加量为 1 g 的通过疏水缔合、离子配位键和氢键实现自愈合的样品; HFC-2 代表凝胶多糖加量为 2 g 的通过疏水缔合、离子配位键和氢键实现自愈合的样品; HFC-4 代表凝胶多糖加量为 4 g 的通过疏水缔合、离子配位键和氢键实现自愈合的样品

图 8 溶胀比分别为 10 : 1 (a~f) 及 5 : 1 (a'~f') 的凝胶颗粒再交联后的形态^[54]

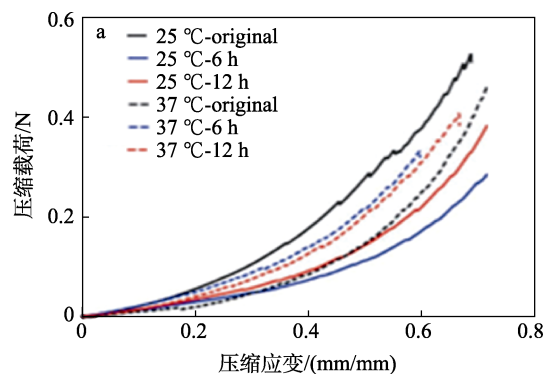
Fig. 8 Morphology of gel particles with swelling ratio of 10 : 1 (a~f) and swelling ratio of 5 : 1 (a'~f') after re-crosslinking^[54]

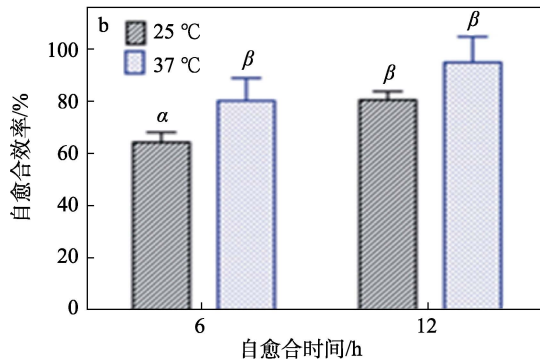
3.1.2 自愈合效率法

自愈合效率^[73-75] (HE, %) 是表示自愈合水凝胶的愈合程度, 一般通过比较水凝胶愈合前后的力学性能 (力值愈合前、力值愈合后) 来确定, 如式 (1) 所示。

$$HE/\% = \text{力值愈合后} / \text{力值愈合前} \times 100 \quad (1)$$

式中: 力值通过测量凝胶自愈合强度 (包括杨氏模量、断裂伸长率、断裂强度、断裂应力或应变或韧性等) 的方法获得。ZHENG 等^[76]对不同羧甲基纤维素 (CMC) 含量的水凝胶进行了压缩实验, 其中, HE 值根据愈合应力计算。结果表明, HE 随 CMC 含量的增加而降低, 表明随着 CMC 含量的增加, 游离聚合物链的流动性降低。HUANG 等^[77]对羧甲基壳聚糖 (CMCS) / 苯甲醛封端的遥爪四臂聚乙二醇 (PEG-BA) 水凝胶进行了类似测试, 其中 HE 值根据断裂点的压缩载荷计算。如图 9 所示, 当愈合时间从 6 h 延长到 12 h, 或愈合温度从室温升高到 37 °C 时, HE 值增加, 自愈合程度变强。





a—在 25 和 37 °C 下, 原始水凝胶和愈合 6 和 12 h 后的水凝胶的应变压缩曲线; b—在 25 和 37 °C 下分别愈合 6 和 12 h 后的自愈合效率 (根据单因素方差分析, $p < 0.05$ 时, 具有相同字母的条目代表无显著差异, 错误条目代表标准差)

图 9 压缩实验 (a) 及愈合效率计算 (b) [77]

Fig. 9 Compression experiment (a) and healing efficiency calculation (b) [77]

此外, 通过拉伸实验也可以计算 HE 值。PEI 等 [78] 研究了固定黏土含量的聚多巴胺 (PDA)-黏土-聚 [2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺丙基)氢氧化铵 (PSBMA) 水凝胶的 HE 值随自愈合时间的变化, 其中 HE 值根据断裂强度计算。结果表明, 随着愈合时间的延长, HE 值增加。愈合 2 h 后, 水凝胶可拉伸至 318%; 24 h 后, 愈合的水凝胶可拉伸至 859%, 此时 HE 为 80%。ZHANG 等 [79] 在 120~140 °C 下, 通过拉伸实验测量愈合样品的力学性能 (图 10), 并将 HE 定义为恢复的断裂伸长率与原始断裂伸长率的百分比。结果表明, 当温度为 120 °C 时, HE 值 < 85%; 当温度上升到 140 °C 时, 尽管有明显的修复迹象, 但水凝胶极难保持形状, 说明温度过高时该水凝胶的稳定性变差。

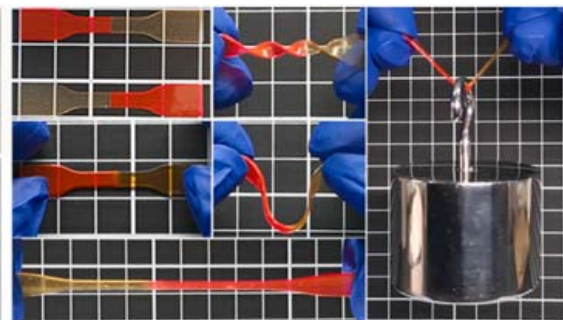


图 10 样品的拉伸实验测试图 [79]

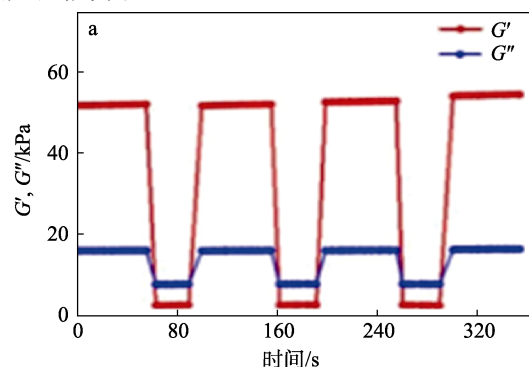
Fig. 10 Schematic diagram of sample tensile experiment [79]

3.1.3 流变学

流变学也可用于研究凝胶的自愈合性能, 主要包括连续阶跃应变测量 [80]、交替阶跃应变测量 [81] 和循环阶跃应变测量 [82] 的方法。LI 等 [83] 通过连续阶跃应变测量法定量评价了单网络可注射自愈合 (SN-GMO) 水凝胶的自愈合性能。当加载应变从

0.5% 增加到 200% 时, 弹性模量 (G') 和黏性模量 (G'') 交叉, 前者急剧减少, 后者增加。随后, 在加载应变降至 0.5% 时恢复其原有模量, 说明 SN-GMO 水凝胶在数次循环后的恢复速率和程度几乎没有变化, 表明该水凝胶具有良好的自愈合性能。CHEN 等 [84] 对杂化水凝胶施加 1%~300% 的振荡应变连续阶跃变化, 发现在大应变下, 水凝胶网络结构被破坏, 进而转变成溶胶形态。在低应变下, G' 迅速恢复到初始值, 水凝胶又重新回到凝胶状态, 恢复原有结构。同样的, LI 等 [85] 采用连续阶跃应变测试法评价了 MXene 纳米片-聚丙烯酸 (PAA)-无定形碳酸钙 (ACC) 水凝胶的自愈合性能。在 0.1% 的低剪切应变下, G' 高于 G'' 。当振幅振荡变为 200% 时, G' 和 G'' 急剧下降。一旦应变恢复到 0.1%, G' 和 G'' 可恢复到初始值 (图 11)。

交替阶跃应变测试也可以用来评价凝胶的自愈合性能。动态键在高应力下被破坏, 但在低应变水平下容易重新形成。WEI 等 [81] 采用交替阶跃应变测量法评价了一种亚胺键和酰胺键结合的多糖自愈合水凝胶。当振荡剪切应变从 1% 阶跃到 80% 并维持 100 s 时, G' 和 G'' 重合, 而应变回到 1% 后, G' 和 G'' 立即恢复到初始值。此外, 固定阶跃应变为 800%, 无论加载周期如何, 断裂应变去除后 G' 立即恢复。这些结果表明, 该水凝胶在受到振荡剪切应变时表现出良好的自愈性。HEIDARIAN 等 [86] 对基于动态席夫碱形成的水凝胶施加 400% 的高振荡剪应变, G' 从 841 Pa 下降到 88 Pa, 并且 G' 和 G'' 重叠, 表明凝胶网络被破坏。当经过 4 个交替重复的循环后, G' 和 G'' 仍然恢复到原来值, 证明了水凝胶具有优异的自愈合行为。此外, WANG 等 [82] 通过循环阶跃应变测试法对硼酸酯交联形成的 BL4k 柔性水凝胶进行评价, 发现即使经反复破坏, 水凝胶的 G' 和 G'' 都可以完全恢复到原始值。通过连续的应变扫描进一步研究发现, 在高应损坏后, 受损的水凝胶不仅可以立即自愈合以恢复原始机械强度, 还可以完全保留应变加强能力。



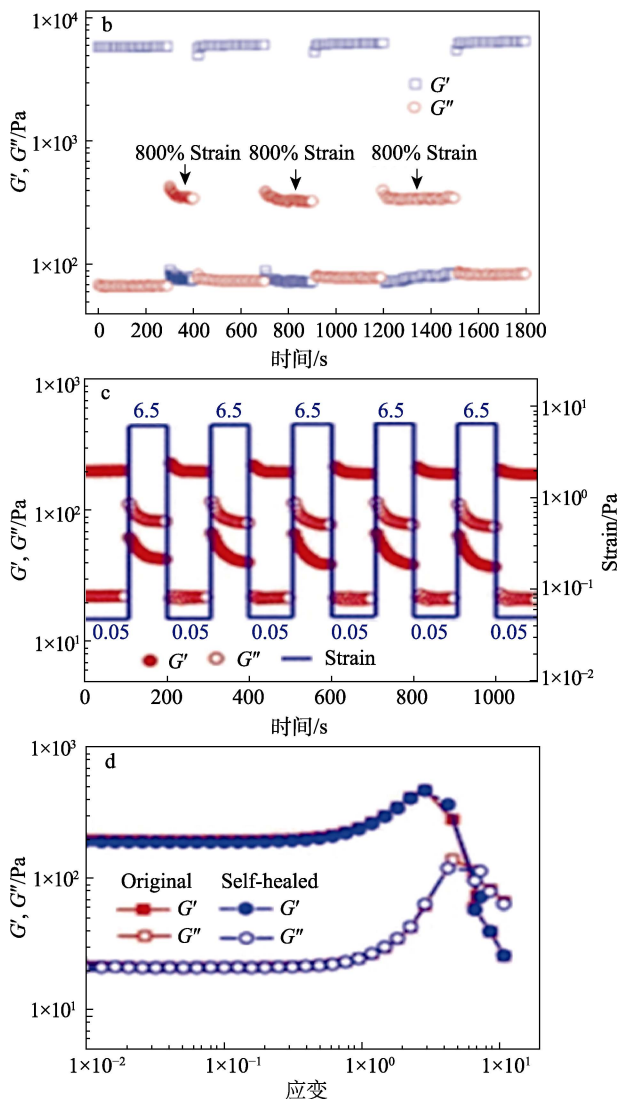


图 11 对基于动态亚胺键形成的 MXene-PAA-ACC 水凝胶进行连续阶跃应变测试 (a)^[85]; 交替阶跃应变测试在大应变下水凝胶的循环 G' 和 G'' (b)^[81]; 对硼酸酯交联形成的 BL4k 水凝胶进行循环阶跃应变测试 (c) 和连续应变扫描 (d)^[82]

Fig. 11 Continuous step strain measurement to MXene-PAA-ACC hydrogels based on dynamic imine bond (a)^[85]; Cyclic G' and G'' of hydrogel under large strain measured by alternating step strain measurements (b)^[81]; Cyclic strain step test (c) and continuous strain scanning (d) to BL4k hydrogels formed by crosslinking of borate esters^[82]

3.2 自愈过程的评价方法

对于自愈凝胶颗粒, 愈合后的块状凝胶只能反映其自愈进行的程度, 要想真正反映凝胶颗粒的自愈性能, 还要重点评价整个自愈过程。

3.2.1 挑挂法

挑挂法是评价凝胶颗粒自愈性能的一种常用方法。如图 12 所示, PU 等^[87]定义了凝胶颗粒自愈过程的起始与间隔时间: 自愈的起始时间是颗

粒之间弱交联开始形成的时间; 间隔是起始与颗粒边界消失之间的间隔时间。

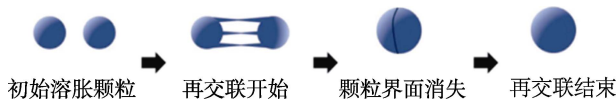


图 12 RPPG 的自愈过程示意图^[87]

Fig. 12 Schematic diagram of self-healing process of RPPG^[87]

KAVANAGH 等^[88]通过瓶试法评价了 RPPG 的自愈性能, 将自愈过程分为 5 个阶段 (图 13), 然后通过连续监测溶胀颗粒的状态来确定自愈过程的时间, 从颗粒之间开始弱交联到溶胀凝胶颗粒黏结在一起, 也就是颗粒之间的界限消失的时间。具体的实验步骤^[89]是将固定质量的样品加入 10 g 水中, 同时记录开始时间 (阶段 A)。将样品置于一定温度的水浴中, 每隔 3~5 min, 剧烈振摇样品 5 s, 并记录完全的溶胀时间 (阶段 B), 然后放回水浴中。接着每隔 5~10 min 把瓶子倒过来, 轻轻摇晃, 若瓶中凝胶无法倒置, 放回水浴, 若瓶中凝胶可以倒置, 记录自愈开始时间 (阶段 C), 再放回水浴; 每 30 min 对瓶中的凝胶颗粒进行悬挂。若不能悬挂, 放回水浴中。若瓶中凝胶可悬挂超过 60 s, 记录自愈合格时间 (阶段 D)。当观察不到明显的颗粒界面时, 记录此时为自愈合完成时间 (阶段 E)。

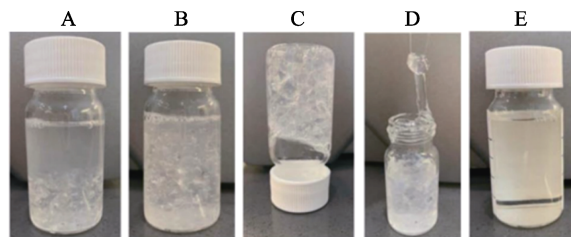


图 13 RPPG 自愈过程的各个阶段照片^[88]

Fig. 13 Photos of each stage of RPPG self-healing process^[88]

3.2.2 强度代码法

强度代码法^[90]的测试过程为: 在安瓿瓶中加入 20 g 水凝胶溶液, 然后吹氩气 20 min 后密封, 将玻璃管放入预热好的烘箱中, 定期倒置玻璃管进行检查。在凝胶自愈过程中监测凝胶体积和凝胶强度代码的变化。其中, 强度代码如表 1 所示。

在测试过程中, 每隔 30 min 将装有凝胶的安瓿瓶从烘箱中取出并倒置检查。将凝胶达到凝胶强度代码 D 的时间标记为 GT, 即自愈开始时间。处于 GT 时刻的状态为 5%~15% 的凝胶在倒置时不再容易在重力作用下流向安瓿盖, 通常被称为“舌状”

凝胶。随着老化时间的延长，凝胶体系的流动性降低，凝胶强度不再变化的时刻被标记为凝胶化完成时间。经过一段时间的老化后，凝胶样品的最高凝胶强度将达到代码 H（见图 14），并不再增加，因此这一时间可标记为凝胶自愈合完成时间。

表 1 凝胶强度代码标准表
Table 1 Gel strength code standard table

强度代码	凝胶强度描述
A	未形成可检测的凝胶：凝胶与聚合物溶液具有相同的黏度（流动性），不能肉眼检测到凝胶的形成
B	高度流动的凝胶：凝胶比最初的聚合物溶液略微黏稠一些
C	流动的凝胶：倒置时，大部分的凝胶流向瓶盖
D	适度流动的凝胶：一小部分（5%~15%）的凝胶在倒置时不易流向瓶盖，此时的凝胶被称为“舌状”凝胶
E	几乎不流动的凝胶：倒置时，凝胶缓慢地流向瓶盖，并且相当一部分（>15%）的凝胶在倒置时不流动
F	高度可变性的不流动凝胶：倒置时，凝胶不会流到瓶盖上
G	适度变形的不流动凝胶：倒置时，凝胶大概沿瓶子的一半流动
H	微变形不流动凝胶：倒置时，只有凝胶表面略有变形
I	刚性凝胶：倒置时，凝胶表面无变形
J	振铃坚硬的凝胶：轻敲瓶子后，可以感受到类似音叉的机械振动

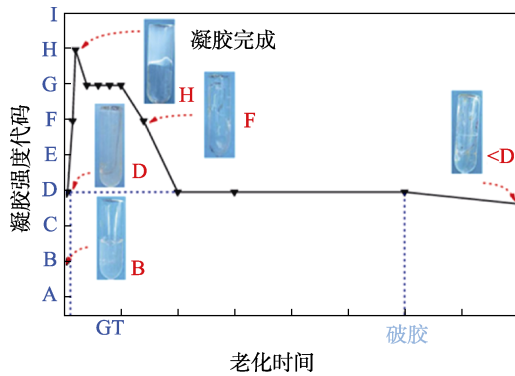


图 14 自愈合凝胶体系 GT 示意图^[90]

Fig. 14 GT schematic diagram of self-healing gel system^[90]

综上所述，目测观察法、挑挂法、强度代码法、愈合效率法和流变法是目下最常用的研究自愈合性能的评价方法（图 15）。但是，前 3 种评价方法仍然只能通过定性手段评价愈合时间；愈合效率法和流变法虽然可以定量评价自愈合性能，但也只能反映愈合后凝胶的强度，对整个自愈合过程的凝胶强度变化不能量化。因此，评价自愈合凝胶的愈合性能还需进一步开展系统深入的研究，以便突破上述测试方法的局限性。

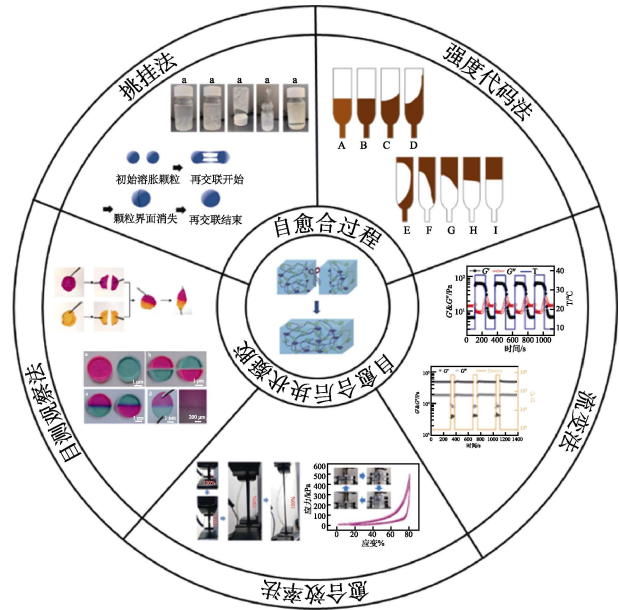


图 15 评价自愈合性能的不同方法

Fig. 15 Different methods for evaluating self-healing properties

4 自愈合性能影响因素

4.1 内部因素

水凝胶动态键类型是具备水凝胶自愈合性的基础。对于自愈合凝胶，动态键的类型是影响自愈合效果的主因。基于共价键形成的水凝胶力学性能好但自愈合缓慢，基于非共价键形成的水凝胶有较好的自愈合性能但易断裂。作为黏弹性材料，自愈合凝胶颗粒（或自愈合微凝胶）的自愈合行为和其自身的材料结构密不可分。在动态键类型确定的基础上，影响凝胶颗粒自愈合性能的内部因素主要是溶胀比和粒径大小。PU 等^[87]选取由交联聚丙烯酰胺和 PAA 共聚物组成的 RPPG，基于挑挂法研究了溶胀比对自愈合性能的影响。结果发现，随着溶胀比的增加，自愈合性能大幅降低，自愈合后凝胶强度明显降低。SONG 等^[51]用挑挂法评价了溶胀比对 RPPG 再交联性能的影响。结果发现，RPPG 的粒径从 0.8 mm 增加到 4.0 mm，在 80 °C 下其再交联时间从 15 h 增加到 50 h 以上，表明减小粒径可以显著缩短再交联的开始和发生时间。因此，在现场应用自愈合凝胶颗粒之前，需要确定溶胀比和凝胶颗粒粒径，最大化提高自愈合效果，避免因溶胀比过大而导致自愈合后凝胶性能变差。

4.2 外部因素

愈合环境，尤其是温度和 pH，是影响凝胶自愈合效果的重要因素。WANG 等^[26]基于二硫键制备的水凝胶的自愈合行为受温度控制，在 20 °C 时 48 h 完全愈合，而在 35 °C 时 2 h 完全愈合。KIM 等^[91]制备了一种多重交联网络水凝胶（MCNH），并评价

了愈合温度对其自愈合效率的影响。结果表明, 25 °C 下 8 h 后, 自愈合效率达到 83.5%, 与此自愈效率相比, 30 和 35 °C 时的自愈效率分别提高了 4.6% 和 6.0%。SCHUMAN 等^[92]评价了温度对聚(丙烯酸胺-醋酸乙烯酯)/海藻酸钠凝胶颗粒自愈合性能的影响。结果表明, 随着温度从 65 °C 升高到 110 °C, 凝胶的自愈合开始时间从 60 h 减少到 40 h。可见, 温度对自愈合过程有显著的影响。

自愈合凝胶往往只能在特定的 pH 环境下实现自愈合。NARKAR 等^[93]研究发现, 基于硼酸酯键的水凝胶受 pH 的影响较大, 只能存在于碱性条件下。当水凝胶处于酸性环境, 网络结构会被破坏, 产生溶胶状态。当 pH 稳定在 9 时, 2 块切割好的水凝胶接触后会在 30 s 内自愈合。通过多种共价键的结合可在一定程度上改善 pH 对自愈合凝胶自愈合性能的影响。酰胺键的可逆性受 pH 的影响较大, 只有在微酸性环境下形成的水凝胶才能够实现自愈合。DENG 等^[94]制备了含有酰胺和二硫键的自愈合水凝胶, 改善了 pH 对其自愈合性能的影响, 在酸性条件下, 可逆酰胺键介导自愈合, 而在碱性条件下, 可以通过二硫键交换反应实现自愈合。

5 结束语与展望

应用于油气开发领域的自愈合凝胶主要分为自愈合预交联凝胶颗粒和自愈合微凝胶。自愈合预交联凝胶颗粒兼备预交联凝胶颗粒和聚合物凝胶的优势, 是聚合物凝胶处理的一个新的研究方向; 自愈合微凝胶可拓宽微凝胶在深层储层调驱方面的应用, 具有广阔的应用前景。

(1) 对颗粒类凝胶自愈合性能的研究重点在于评价凝胶自愈合后的力学性能以及凝胶颗粒的自愈合时间。现阶段已在自愈合机理、自愈合评价方法、自愈合影响因素等方面取得了显著进步, 但对其自愈合性能的评价方法还存在一些不足, 需要深入研究。例如: 现在所用的评价 RPPG 自愈合性能的方法和指标并不统一, 在实验温度、挑挂高度、间歇时间等方面存在不同, 不同的评价指标和结果差异较大。因此, 还需要在预制凝胶颗粒的自愈合性能评价方法方面深入研究。

(2) 自愈合性能受多重因素的影响。除了力学性能和自愈合性能外, 对自愈合凝胶的研究可扩展到其他性能。例如: 黏附性和降解性。在医学领域, 水凝胶的可降解性被认为有利于合成基质的增殖、迁移和重塑, 而黏附性可以确保自愈合水凝胶能有效附着在伤口上, 并且不易被外力移位。而在调剖堵水行业, 当自愈合凝胶充满裂缝时, 良好的黏附性可以增加凝胶堵水剂的强度以及在裂缝中的滞留

时间, 从而提高封堵效率。同时, 为了降低对地层的伤害, 堵水剂的可降解性也是研究的重点。在未来的研究中, 可以采用特定的方案设计自愈合凝胶, 以提升自愈合凝胶颗粒的黏附性, 并达到可控和预期的降解率。

参考文献:

- [1] QIU Y J (邱艺娟), LIN J W (林佳伟), QIN J R (秦济锐), *et al.* Double dynamic covalently cross-linked nanocellulose conductive hydrogel and its flexible sensor[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(8): 4406-4416.
- [2] TARAVAT K, JHAMAK N, AZADEH G, *et al.* An antibacterial and self-healing hydrogel from aldehyde-carrageenan for wound healing applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 302(3): 120371.
- [3] ZHAO L, ZHAO J Z, ZHANG F, *et al.* Highly stretchable, adhesive, and self-healing silk fibroin-doped hydrogels for wearable sensors[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(14): e2101062.
- [4] SUNEETHA M, RAO K M, HAN S S. Cell/tissue adhesive, self-healable, biocompatible, hemostasis, and antibacterial hydrogel dressings for wound healing applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(13): 2102369-2102381.
- [5] YAN X D, YU J, ZHANG Y T, *et al.* Construction and properties of high-toughness soft-soft interfaces based on the adhesion of natural polyphenols[J]. *Langmuir*, 2023, 39(46): 16261-16271.
- [6] MA X D, WANG C Y, YUAN W Z, *et al.* Highly adhesive, conductive, and self-healing hydrogel with triple cross-linking inspired by mussel and DNA for wound adhesion and human motion sensing[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(12): 6586-6597.
- [7] MENG X Z, QI L H, XIA C L, *et al.* Preparation of environmentally friendly, high strength, adhesion and stability hydrogel based on lignocellulose framework[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263(2): 130158.
- [8] FENG T F, YU J, SUN D, *et al.* Solvent-induced *in-situ* self-assembly lignin nanoparticles to reinforce conductive nanocomposite organogels as anti-freezing and anti-dehydration flexible strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 433(2): 133202.
- [9] NIE M, KONG B, CHEN G P, *et al.* MSCs-laden injectable self-healing hydrogel for systemic sclerosis treatment[J]. *Bioactive Materials*, 2022, 17(11): 369-378.
- [10] LI C, CHEN P, SHAO Y, *et al.* A writable polypeptide-DNA hydrogel with rationally designed multi-modification sites[J]. *Small*, 2015, 11(9/10): 1138-1143.
- [11] LIU H, NI Y Z, HU J, *et al.* Self-healing and antibacterial essential oil-loaded mesoporous silica/polyacrylate hybrid hydrogel for high-performance wearable body-strain sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 21509-21520.
- [12] LIU R X (刘瑞雪), CHEN J C (陈纪超), LI Y B (李迎博). Research progress of self-healing hydrogels based on dynamic covalent bond and non-covalent bond interaction[J]. *Journal of Light Industry (轻工学报)*, 2021, 36(6): 110-124.
- [13] LU S Y, BO Q W, ZHAO G, *et al.* Recent advances in enhanced polymer gels for profile control and water shutoff: A review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1067094.
- [14] CAO W J, XIE K, WANG X Y, *et al.* Starch graft copolymer and polymer gel applied in Bohai oilfield for water plugging and profile control and their mechanisms[J]. *Geosystem Engineering*, 2020, 23(4): 1-8.
- [15] LI H B (李华斌), ZHAO H T (赵化廷), ZHAO P C (赵普春), *et al.* Laboratory study on hydrophobically associating polymer gelling fluid as profiling agent for high temperature and high salinity reservoirs in Zhongyuan[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2006, 23(1): 50-53.
- [16] LI Y X (李宇乡), LIU Y Z (刘玉章), BAI B J (白宝君), *et al.*

- Research of expansion grain chemical for water shutoff and profile control[J]. *Oil Drilling & Production Technology (石油钻采工艺)*, 1999, 21(3): 65-68.
- [17] YIN H Y, YIN X, CAO R B, *et al.* *In situ* crosslinked weak gels with ultralong and tunable gelation times for improving oil recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432(1): 134350.
- [18] BAI B J (白宝君), ZHOU J (周佳), YIN M F (印鸣飞). A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control[J]. *Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发)*, 2015, 42(4): 481-487.
- [19] XU H (徐辉), CAO X L (曹绪龙), SHI J (石静), *et al.* Performance characteristic and profile modification research of new type physical cross-link gel system[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2018, 47(1): 69-73.
- [20] SUN J L, LIU C X, ZHANG R, *et al.* Comprehensive effect of the mechanical properties, laminated structure and healing conditions on the self-healing behaviors of laminated Al₂O₃-MgO ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 13597-13604.
- [21] ZHANG M F, DONG Q, ZHOU Y S. Hyaluronic acid hydrogels with excellent self-healing capacity and photo-enhanced mechanical properties for wound healing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 267(1): 131235.
- [22] ZHANG H, HE J D, QU J Q. Metal-coordinated amino acid hydrogels with ultra-stretchability, adhesion, and self-healing properties for wound healing[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 179(7): 111548.
- [23] MEI L, ZHANG D J, SHAO H R, *et al.* Injectable and self-healing probiotics-loaded hydrogel for promoting superbacteria-infected wound healing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 20538-20550.
- [24] YANG X F, LIU G Q, LIAO P, *et al.* Highly efficient self-healable and dual responsive cellulose-based hydrogels for controlled release and 3D cell culture[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(40): 1703174.
- [25] STRACHOTA B, MORAND A, DYBAL J, *et al.* Control of gelation and properties of reversible Diels-Alder networks: Design of a self-healing network[J]. *Polymer*, 2019, 11(6): 930.
- [26] WANG L L, CHAO Q C, WANG X, *et al.* Visible light triggered controlled formation of rapidly self-healing hydrogels based on thiol-disulfide exchange[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(15): 3004-3012.
- [27] ZHANG L Y, WAN C, SU J H, *et al.* A dual-crosslinked self-healing and antibacterial nanocellulose hydrogel for monitoring of human motions[J]. *Materials & Design*, 2022, 215(8): 110464.
- [28] ZHANG H J, XIA H S, ZHAO Y. Poly(vinyl alcohol) hydrogel can autonomously self-heal[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(11): 1233-1236.
- [29] GUO Y Z, ZHOU X, TANG Q Q. A self-healable and easily recyclable supramolecular hydrogel electrolyte for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(22): 8769-8776.
- [30] TUNCABOYLU D C, SAHIN M, ARGUN A, *et al.* Dynamics and large strain behavior of self-healing hydrogels with and without surfactants[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(4): 1991-2000.
- [31] KAKUTA T, TAKASHIMA Y, NAKAHATA M, *et al.* Preorganized hydrogel: Self-healing properties of supramolecular hydrogels formed by polymerization of host-guest-monomers that contain cyclodextrins and hydrophobic guest groups[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(20): 2849-2853.
- [32] FAN B E, CUI N F, XU Z W, *et al.* Thermoresponsive and self-healing hydrogel based on chitosan derivatives and polyoxometalate as an antibacterial coating[J]. *Biomacromolecules*, 2022, 23(3): 972-982.
- [33] HE X L, DONG J, ZHANG X N, *et al.* Self-healing, anti-fatigue, antimicrobial ionic conductive hydrogels based on choline-amino acid polyionic liquids for multi-functional sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435(2): 135168.
- [34] LI B, LI Z Q, LI H R. Ultrastretchable luminescent nanocomposite hydrogel with self-healing behavior[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(4): 2329-2336.
- [35] CAO J F, ZHAO Y N, JIN S C, *et al.* Flexible lignin-based hydrogels with self-healing and adhesive ability driven by noncovalent interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429(7): 132252.
- [36] KIM S W, KIM D Y, ROH H, *et al.* Three-dimensional bioprinting of cell-laden constructs using polysaccharide-based self-healing hydrogels[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(5): 1860-1866.
- [37] WANG L, DENG F, WANG W W, *et al.* Construction of injectable self-healing macroporous hydrogels via a template-free method for tissue engineering and drug delivery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 36721-36732.
- [38] DENG G H, LI F Y, YU H X, *et al.* Dynamic hydrogels with an environmental adaptive self-healing ability and dual responsive sol-gel transitions[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(2): 275-279.
- [39] LIU F F, LIU X, GU H B. Multi-network poly(β -cyclodextrin)/PVA/gelatin/carbon nanotubes composite hydrogels constructed by multiple dynamic crosslinking as flexible electronic devices[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 307(3): 2100724.
- [40] WANG L Z, LONG Y F, DING H, *et al.* Mechanically robust re-crosslinkable polymeric hydrogels for water management of void space conduits containing reservoirs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317(1): 952-960.
- [41] ALOTIBI A, SONG T, BAI B J, *et al.* Transport and plugging performance evaluation of a novel re-crosslinkable microgel used for conformance control in mature oilfields with super-permeable channels[C]//The SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2023.
- [42] AHDAYA M, BRAHIM A A, BAI B J, *et al.* Low-temperature recrosslinkable preformed particle gel as a material for lost circulation control[J]. *SPE Journal*, 2022, 27(3): 1-11.
- [43] ZHAI Y Y, ZHENG F, JIAO F, *et al.* Development and performance evaluation of re-crosslinkable preformed particle gel under high temperature and high salt conditions[J]. *Polymer*, 2024, 296: 126824.
- [44] BAI Y R, ZHANG Q T, SUN J S, *et al.* Double network self-healing hydrogel based on hydrophobic association and ionic bond for formation plugging[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(5): 2150-2164.
- [45] PU J Y, BAI B J, SCHUMAN T P. Systematic evaluation of a novel self-healing poly(acrylamide-co-vinyl acetate)/alginate polymer gel for fluid flow control in high temperature and high salinity reservoirs[J]. *Polymer*, 2021, 13(21): 3616.
- [46] YU B W, ZHAO S D, LONG Y F, *et al.* Comprehensive evaluation of a high-temperature resistant re-crosslinkable preformed particle gel for water management[J]. *Fuel*, 2022, 309(1): 122086.
- [47] BAI B J, AHDAYA M, BRAHIM A A, *et al.* Evaluation of high-temperature recrosslinkable preformed particle gel for fluid loss control during drilling[J]. *Journal of CeoEnergy*, 2023, 2023: 1-9.
- [48] SONG T, AHDAYA M, ZHAO S D, *et al.* Evaluation of a novel recrosslinkable hyperbranched preformed particle gel for the conformance control of high-temperature reservoirs with fractures[J]. *SPE Journal*, 2022, 27(6): 3598-3610.
- [49] SONG T, TIAN X Y, BAI B J, *et al.* Laboratory evaluation of high-temperature resistant lysine-based polymer gel systems for leakage control[J]. *Geoenery Science and Engineering*, 2024, 234: 212685.
- [50] WANG L Z, JIANG G C, LONG Y F, *et al.* High temperature self-regenerative granular hydrogels for fracture treatments during subsurface energy recovery[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(12): e2200931.
- [51] SONG T, AHDAYA M, ZHAI Z M, *et al.* Comprehensive evaluation of a novel re-crosslinkable preformed particle gel for the water management of reservoir with concentrated divalent ions[J]. *Fuel*, 2023, 311(2): 125974.
- [52] ZHAO S D, BRAHIM A A, LIU J C, *et al.* Coreflooding evaluation of fiber-assisted recrosslinkable preformed particle gel using an open

- fracture model[J]. SPE Journal, 2022, 28(1): 268-278.
- [53] AHDAYA M, BRAHIM A A, SONG T, *et al.* Impact of different additives on low-temperature recrosslinkable preformed particle gel to mitigate fluid losses in fractured formations[J]. Geoenery Science and Engineering, 2023, 224(2): 211597.
- [54] WANG C, SUN J S, LONG Y F, *et al.* A re-crosslinkable composite gel based on curdlan for lost circulation control[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 371(17): 121010.
- [55] TANG J, LIU X, CHEN Q, *et al.* Fundamental insights into recrosslinkable granular hydrogels for fracture remediation[J]. SPE Journal, 2023, 29(6): 1-11.
- [56] LIU Z Y, ZHANG J, LI X J, *et al.* Conformance control by a microgel in a multi-layered heterogeneous reservoir during CO₂ enhanced oil recovery process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 43(3): 324-334.
- [57] WANG T, XUAN Y L, LYU D F. Potential application of dispersed particle gel strengthened alkali as a novel combination flooding system for enhanced oil recovery[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 368(1/2): 120816.
- [58] MACKIEWICZ M, DAĞDELEN Ş, WALEKA-BARGIEL E, *et al.* A polyampholyte core-shell microgel as an environmentally sensitive drug carrier[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2024, 17(19): 105464.
- [59] KOOCHAKZADEH A, YOUNESIAN-FARID H, SADEGHNEJAD S. Acid pre-flushing evaluation before pH-sensitive microgel treatment in carbonate reservoirs: Experimental and numerical approach[J]. Fuel, 2021, 297(2): 120670.
- [60] ZHU D Y, LUO R T, LIU Y, *et al.* Development of re-crosslinkable dispersed particle gels for conformance improvement in extremely high-temperature reservoirs[J]. Petroleum Science, 2022, 19(1): 2922-2931.
- [61] DAI B M, XU A, XU M B, *et al.* Synthesis and plugging effect of inverse emulsion polymerization microspheres (OPME) for oil-based drilling fluids[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(11): 104577.
- [62] GONG J C (巩锦程), JI Y F (季岩峰), WANG Y L (王彦玲), *et al.* Application progress and structure activity relationship of polymer microspheres for profile control and flooding in oilfield[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(7): 1342-1354.
- [63] PU J Y, BAI B J, GENG J M, *et al.* Dual crosslinked poly(acrylamide-co-N-vinylpyrrolidone) microspheres with re-crosslinking ability for fossil energy recovery[J]. Geoenery Science and Engineering, 2023, 224(4): 211604.
- [64] HONG B N, SHEN H L, LI J, *et al.* Self-healing polymer hydrogel based on dynamic chemical bonds[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(4): 73-82.
- [65] LI G F, WU J, WANG B, *et al.* Self-healing supramolecular self-assembled hydrogels based on poly(L-glutamic acid)[J]. Biomacromolecules, 2015, 16(11): 3508-3518.
- [66] JIANG X Y, YANG X F, YANG B G, *et al.* Highly self-healable and injectable cellulose hydrogels *via* rapid hydrazone linkage for drug delivery and 3D cell culture[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 273(1): 118547.
- [67] CHENG C, ZHANG X L, MENG Y B, *et al.* Multiresponsive and biocompatible self-healing hydrogel: Its facile synthesis in water, characterization and properties[J]. Soft Matter, 2017, 13(16): 3003-3012.
- [68] ZHANG G Z, CHEN Y H, DENG Y H, *et al.* Dynamic supramolecular hydrogels: Regulating hydrogel properties through self-complementary quadruple hydrogen bonds and thermo-switch[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6(7): 641-646.
- [69] PUGLIES R, GELAIN F. Characterization of elastic, thermo-responsive, self-healable supramolecular hydrogel made of self-assembly peptides and guar gum[J]. Materials & Design, 2020, 186(1): 108370.
- [70] TENG L J, CHEN Y H, JIN M, *et al.* Weak hydrogen bonds lead to self-healable and bioadhesive hybrid polymeric hydrogels with mineralization-active functions[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(6): 1939-1949.
- [71] LI S S, LI X Y, XU Y D, *et al.* Collagen fibril-like injectable hydrogels from self-assembled nanoparticles for promoting wound healing[J]. Bioactive Materials, 2024, 32(1): 149-163.
- [72] CHEN Y J, WANG W D, WU D, *et al.* Injectable self-healing zwitterionic hydrogels based on dynamic benzoxaborole-sugar interactions with tunable mechanical properties[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(2): 596.
- [73] ZHANG Z X, TANG L, CHEN C, *et al.* Liquid metal-created macroporous composite hydrogels with self-healing ability and multiple sensations as artificial flexible sensors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(2): 875-883.
- [74] WANG Y X, NIU J Y, HOU J, *et al.* A novel design strategy for triple-network structure hydrogels with high-strength, tough and self-healing properties[J]. Polymer, 2018, 135(11): 16-24.
- [75] GYARMATI B, SZILÁGYI B A, SZIKÁGYI A. Reversible interactions in self-healing and shape memory hydrogels[J]. European Polymer Journal, 2017, 93: 642-669.
- [76] ZHENG W J, GAO J, WEI Z, *et al.* Facile fabrication of self-healing carboxymethyl cellulose hydrogels[J]. European Polymer Journal, 2015, 72: 514-522.
- [77] HUANG W J, WANG Y X, CHEN Y, *et al.* Strong and rapidly self-healing hydrogels: Potential hemostatic materials[J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(21): 2813-2822.
- [78] PEI X J, ZHANG H, ZHOU Y, *et al.* Stretchable, self-healing and tissue-adhesive zwitterionic hydrogels as strain sensors for wireless monitoring of organ motions[J]. Materials Horizons, 2020, 7(7): 1872-1882.
- [79] ZHANG L, ZHANG X Y, ZHANG H Y, *et al.* Semi-embedded robust MXene/AgNW sensor with self-healing, high sensitivity and a wide range for motion detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434(22): 134751.
- [80] LI Q W, LIU C L, WEN J R, *et al.* The design, mechanism and biomedical application of self-healing hydrogels[J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(9): 1857-1874.
- [81] WEI Z, YANG J H, LIU Z Q, *et al.* Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 9(25): 1352-1359.
- [82] WANG W D, XIANG L, DIAZ-DUSSAN D, *et al.* Dynamic flexible hydrogel network with biological tissue-like self-protective functions[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(24): 10545-10555.
- [83] LI R Z, ZHOU C, CHEN J, *et al.* Synergistic osteogenic and angiogenic effects of KP and QK peptides incorporated with an injectable and self-healing hydrogel for efficient bone regeneration[J]. Bioactive Materials, 2022, 18: 267-283.
- [84] CHEN G P, YU Y R, WU X W, *et al.* Bioinspired multifunctional hybrid hydrogel promotes wound healing[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(33): 1801386.
- [85] LI X B, HE L Z, LI Y F, *et al.* Healable, degradable, and conductive mxene nanocomposite hydrogel for multifunctional epidermal sensors[J]. ACS Nano, 2021, 15(4): 7765-7773.
- [86] HEIDARIAN P, KOUZANI A Z. A self-healing nanocomposite double network bacterial nanocellulose/ gelatin hydrogel for three-dimensional printing[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 313(1): 120879.
- [87] PU J Y, BAI B J, ALHURAIASHAWY A K, *et al.* A novel re-crosslinkable preformed particle gel for conformance control in extreme heterogeneous reservoirs[C]/SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2018: 191697.
- [88] KAVANAGH G M, ROSS-MURPHY S B. Rheological characterisation of polymer gels[J]. Progress in Polymer Science, 1998, 23(3): 533-562.