

改性热固性树脂研究进展及其在钻井液领域应用前景

孙金声^{1,2}, 朱跃成¹, 白英睿¹, 吕开河¹, 许成元³, 郝惠军², 雷少飞¹, 刘凡²

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206;
3. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川成都 610500)

摘要:改性热固性树脂是通过物理共混或者化学交联的方式引入特定元素或官能团形成的具有体型网络结构的高分子材料。优异的耐热耐压性能和力学性能使得热固性树脂及其改性产品在机械、建筑以及民用生活等领域成为不可或缺的基础材料。综述环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂及不饱和聚酯树脂等 4 种热固性树脂的改性机制及改性后材料特点,结合钻井液相关处理剂研究现状和不同改性热固性树脂性能特点,展望改性热固性树脂在井壁稳定、钻井液降滤失及防漏堵漏领域的应用前景。改性热固性树脂在钻井液领域的研究和应用将推动钻井液处理剂向高性能低成本的方向发展。

关键词:改性热固性树脂; 固壁剂; 降滤失剂; 防漏剂; 堵漏剂

中图分类号:TQ 322.4 **文献标志码:**A

引用格式:孙金声,朱跃成,白英睿,等. 改性热固性树脂研究进展及其在钻井液领域应用前景[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2022,46(2):60-75.

SUN Jinsheng, ZHU Yuecheng, BAI Yingrui, et al. Research progress of modified thermosetting resin and its application prospects in field of drilling fluids[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2022,46(2):60-75.

Research progress of modified thermosetting resin and its application prospects in field of drilling fluids

SUN Jinsheng^{1,2}, ZHU Yuecheng¹, BAI Yingrui¹, LÜ Kaihe¹, XU Chengyuan³,
HAO Huijun², LEI Shaofei¹, LIU Fan²

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
2. CNPC Engineering Technology R&D Company Limited, Beijing 102206, China;
3. School Petroleum Engineering in Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Modified thermosetting resin is a polymer material with a bulk network structure formed by introducing specific elements or functional groups through physical blending or chemical cross-linking. Excellent heat and pressure resistance, as well as mechanical properties make thermosetting resins and their modified products indispensable basic materials in the fields of machinery, construction and civil life. The modification mechanism and material characteristics of four kinds of thermosetting resins such as epoxy resin, phenolic resin, polyurethane resin and unsaturated polyester resin are reviewed. Combined with the research status of drilling fluid related treatment agents and the performance characteristics of different modified thermosetting resins, the application prospect of modified thermosetting resins in the fields of wellbore stability, drilling fluid filtration reduction and leakage prevention and plugging is prospected. The research and application of modified thermosetting resins in the field of drilling fluids will promote the development of drilling fluid treatment agents towards high performance and low cost.

Keywords: modified thermosetting resin; wall-fixing agent; fluid loss agent; lost circulation prevention agent; lost circulation control agent

收稿日期:2021-12-10

基金项目:国家自然科学基金重大项目(51991361);国家自然科学基金面上项目(52074327);中国石油天然气集团有限公司重大工程技术现场试验项目(2020F-45)

第一作者:孙金声(1965-),男,中国工程院院士,教授,博士生导师,中国石油关键核心技术攻关技术总师,研究方向为钻井液、防漏堵漏、井壁稳定、天然气水合物钻采理论与技术等。E-mail:sunjsdri@cnpc.com.cn。

热固性树脂材料是具有三维交联网状结构且不溶不熔的高分子材料,这种体型结构赋予其良好的耐热性能、耐压性能以及优异的力学性能^[1]。常用的热固性树脂有环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂以及不饱和聚酯树脂等^[2-5]。多数未经改性的热固性树脂在固化形成交联网络结构后存在质脆和阻燃性能较差的缺点^[6]。热固性树脂及其改性材料已在钻井液领域如降滤失^[7]和堵漏^[8]等方面具有一定应用。近年来随着钻井深度不断增加,常规处理剂难以解决井壁失稳、钻井液恶性漏失等问题^[9]。笔者介绍几种常见热固性树脂的改性研究进展,结合钻井液固壁剂、降滤失剂、防漏剂、堵漏剂的研究现状和不同类型改性热固性树脂的自身特性,展望改性热固性树脂在井壁强化、降滤失和防漏堵漏领域的应用前景。

1 改性热固性树脂材料研究进展

1.1 改性环氧树脂

1909 年环氧树脂由 Priles Chajew 发现,被定义为包含一个以上环氧基团的低相对分子质量预聚物,可使用多种固化剂通过固化反应进行固化,其性能取决于所使用的环氧树脂类型和固化剂的具体组合^[10-13]。由于其优异的机械性能、对多种基材的高黏合性以及良好的耐热性和耐化学性,目前环氧树脂作为黏合剂、高性能涂料和封装材料被广泛应用于各个领域^[2,14-16]。

1.1.1 阻燃改性机制及其材料特性

环氧树脂容易燃烧并释放大量有毒气体和热量,这限制了其在需要其阻燃性和热稳定性的领域的使用^[17]。目前已经开发了一些方法来获得环氧树脂复

合材料的优异阻燃性能,第一种方法是优化环氧树脂配方法^[18-19],环氧树脂的种类和固化剂的化学结构决定材料整体的阻燃性能,但这种方式往往需要改进加工工艺,因此成本较高。第二种方法是使用添加剂作为阻燃剂,通常用于增强复合材料阻燃性能的两种阻燃剂:纳米混合型阻燃剂^[20]和膨胀型阻燃剂(IFR)^[21]。常见的纳米混合型阻燃剂如纳米黏土(蒙脱石和高岭石)和其他碳材料(碳纳米管和石墨烯),是基于它们的几何阻碍效应来提高阻燃性能;典型的膨胀型阻燃剂包括酸源(形成碳的脱水催化剂)、碳源(碳化剂)和气源(发泡剂),IFR 是基于化学反应产生协同效应以提高材料的抗温和阻燃性能^[22]。

1.1.2 基于纳米混合型阻燃剂的改性环氧树脂

纳米混合型阻燃剂增强环氧树脂的核心在于优选填料种类,使其增强阻燃性能的同时不降低材料的其他性能。Akhtar 等^[23]合成一种表面改性的氧化铝-石墨烯杂化填料并将其添加到环氧树脂基体中,填料表面的改性有助于在填料和环氧树脂基体之间形成界面,进一步形成三维导热网络,有效增强其热稳定性。近年来,六方氮化硼(BN)因其高导热性和优异的热稳定性而被认为是最有前途的纳米型阻燃材料^[24]。Xiao 等^[25]采用一种简便、环保的方法制备了一种具有核壳结构的空心氮化硼微球(BNMB),将其分散到环氧树脂中制备了 EP/BNMB 复合材料。这种隔离结构在环氧树脂中提供了一个有效的导热网络。此外,由于骨架的高导热性和物理阻隔效应,复合材料的热稳定性得到显著提高。空心 BNMB 及 EP/BNMB 复合材料合成过程^[25]见图 1。

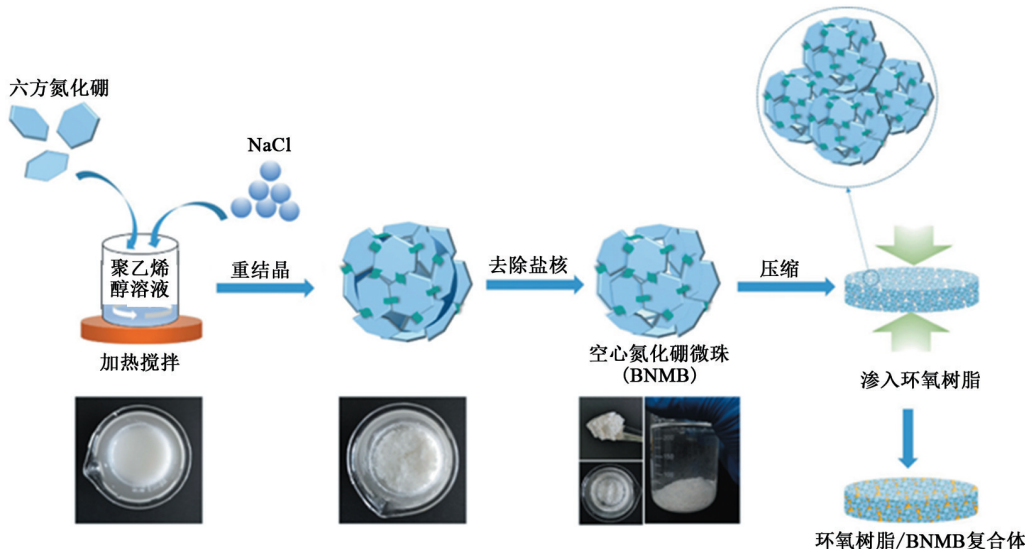


图 1 空心 BNMB 及 EP/BNMB 复合材料合成示意图

Fig. 1 Synthetic schematic diagram of hollow BNMB and EP/BNMB composite materials

1.1.3 基于膨胀型阻燃剂的改性环氧树脂

聚磷酸铵(APP)作为一种高效酸剂和发泡剂已被用于IFR中以改善聚合物复合材料的阻燃性能,在此基础上寻找合适的碳化剂成为EP阻燃改性的重点^[26]。Kim等^[22]采用4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)作为碳化剂,有助于形成交联结构和致密碳质炭结构,使得改性环氧树脂的力学性能和阻燃性能得到显著改善。Tan等^[27]以APP为基础,通

过与二乙烯三胺进行阳离子交换,成功制备了一种基于APP的有机-无机杂化物DETA-APP。在一定温度下,环氧基被DETA-APP中的-NH-或-NH₂打开,产生羟基和叔氨基,新形成的羟基可以进一步与另一个环氧基反应。因此可获得具有叔氨基和醚键的交联网络,从而强化其结构强度。DETA-APP阻燃剂合成及其效果^[27]见图2。

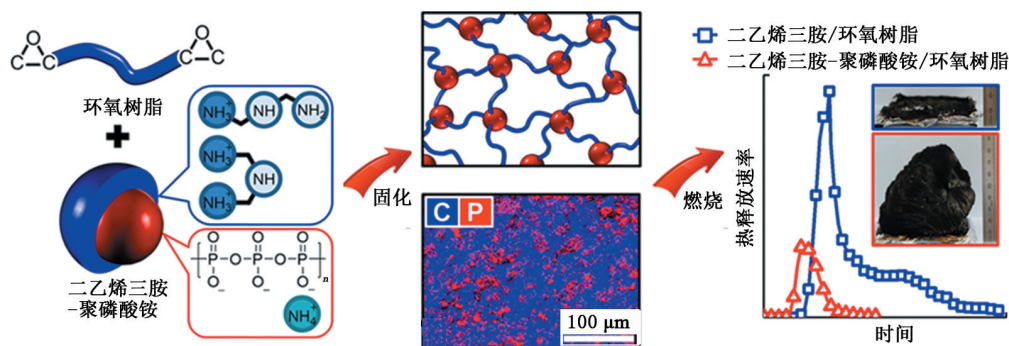


图2 DETA-APP阻燃剂合成及其效果

Fig. 2 Synthesis of DETA-APP flame retardant and its effects

综上所述,通过添加物理分散的纳米混合型阻燃剂在环氧树脂材料内部或表面中形成导热骨架,可使热稳定性显著增强,也可以通过化学结合的方式与环氧树脂分子链段交联成网,在高温下通过一系列化学反应产生协同效应是材料的耐热性能大幅提升。这种通过使用添加剂增强的改性环氧树脂对于研发耐高温防漏堵漏剂具有一定的指导意义。

1.2 改性酚醛树脂

酚醛树脂由Baekeland^[28]于1909年发明,是由酚类和醛类在一定温度下通过酸或碱催化合成的缩聚物^[29]。由于其成本低、耐热和耐化学性和阻燃性等优点,被广泛用于塑料、涂料和黏合剂^[30-32]的生产,成为机械、建筑和航空航天领域不可缺少的高分子材料^[3]。但未改性酚醛树脂分子结构中的酚羟基和亚甲基很容易被氧化,当酚醛树脂使用温度超过250℃时,会发生剧烈的热分解,影响其耐热性和抗氧化性^[33]。

1.2.1 改性机制及其合成工艺

为了改善酚醛树脂脆性、易老化、耐热性和阻燃性差的问题,研究人员选择了多种改性剂对酚醛树脂的分子结构进行改性^[34]。但是不同工艺生产的酚醛树脂具有不同的分子结构和性能,这些工艺可分为原位聚合改性法和预聚合改性法两大类。为了区分这两种改性方法,将在合成稳定的树脂结构前加入改性剂的方法称为原位聚合改性法,预先对树

脂原料进行改性以改变树脂结构的方法称为预聚合改性法^[35],具体区别见图3。

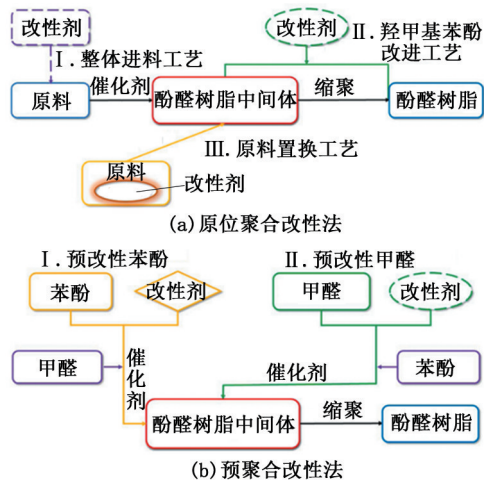


图3 原位聚合改性法和预聚合改性法示意图

Fig. 3 Schematic diagram of in-situ polymerization modification method and pre-polymerization modification method

1.2.2 原位聚合改性酚醛树脂

将阻燃元素氮引入酚醛树脂分子结构中最常用的方法是用含胺化合物对酚醛树脂进行改性。

Thiruvengadam等^[36]使用酚醛树脂和尼龙6通过溶液共混制备了一种疏水性聚合物,该聚合物共混物的分解温度约为400℃。高月静等^[37]用共聚法和共混法制备了三元尼龙改性酚醛树脂,结果表明共聚法优于共混法,这是因为在共聚反应过

程中,甲醛与尼龙分子中的酰胺基反应形成羟甲基酰胺,可增强尼龙和酚醛树脂的结合。Jiang 等^[38]采用共聚法合成一种自愈合微胶囊的壳体,将三聚氰胺与酚醛树脂原位聚合进行改性得到三聚氰胺酚醛树脂 (MPF),以改善材料的力学和热

稳定性能,同时在缩聚过程中将海藻酸钠 (SA) 引入 MPF 中,与 MPF 形成复合壳体结构。SA 的黏附性和降解性可以控制反应缩聚速率,降低甲醛的毒性,提高微胶囊的热稳定性。改性过程和相关机制^[38]见图 4。

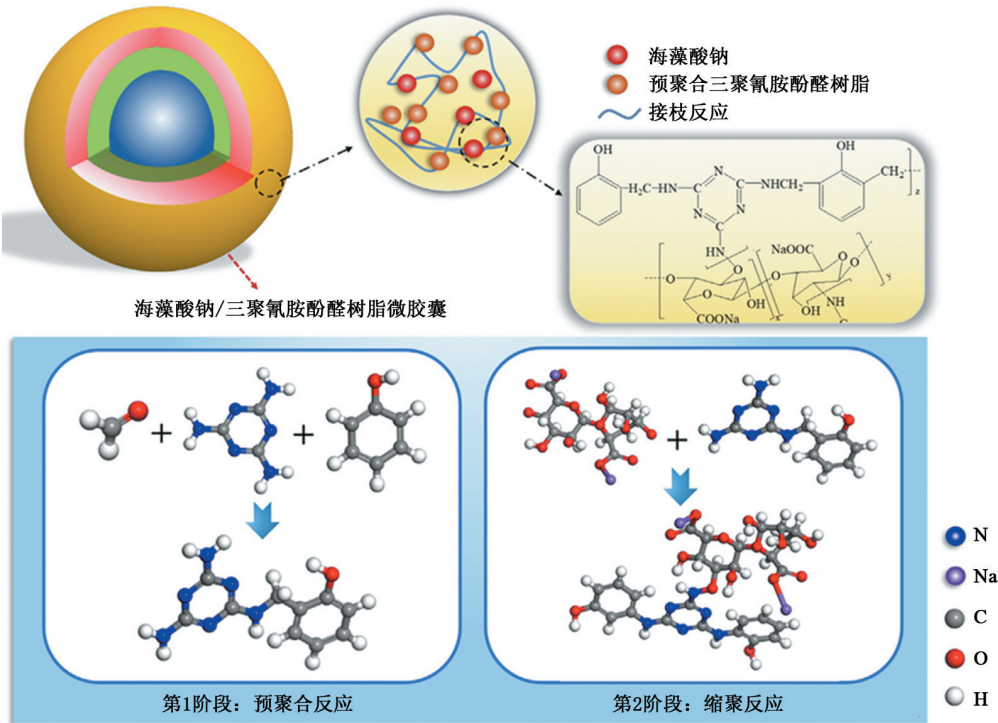


图 4 微胶囊改性过程及机制示意图

Fig. 4 Schematic diagram of modification process and mechanism of microcapsules

1. 2. 3 预聚合改性酚醛树脂

在预改性苯酚的合成过程中,改性剂可以通过与苯酚的酚羟基或活性中心发生醚化和酯化反应来对苯酚进行改性^[35]。Du 等^[39]通过 4-羟基苯基硼酸与甲醛之间的加成缩合反应合成了一种含硼和硼

的可加成固化的杂化酚醛树脂,然后与乙烯基三甲氧基硅烷酯化,这一反应可以减少苯酚中的酚羟基,从而更好地解决由酚羟基引起的耐水性较差的问题。合成过程^[39]见图 5。

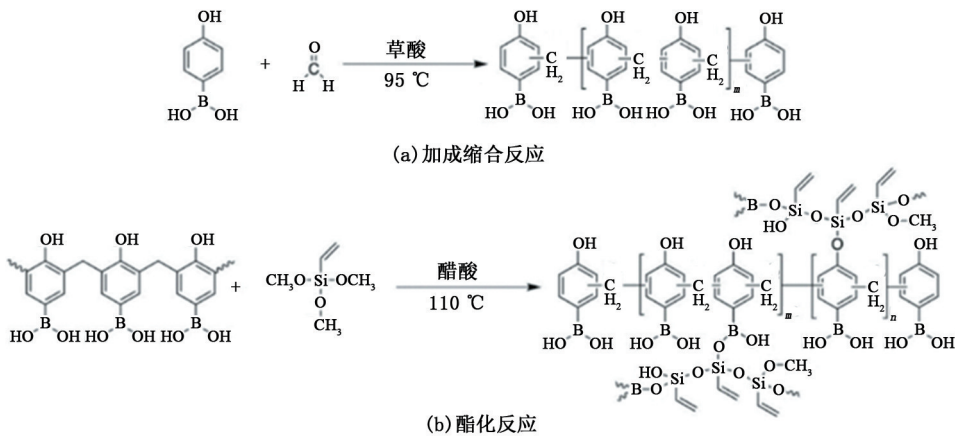


图 5 含硼硅酚醛树脂 (BSN) 的合成路线

Fig. 5 Synthetic route of boron-containing silicon phenolic resin (BSN)

固化后的酚醛树脂本身较脆,但通过原位聚合或预聚合引入特定的阻燃元素或官能团,在增强热稳定性的同时,一些特定的官能团还能赋予改性酚醛树脂自愈合的特性,这为研发具有自愈合特性的抗高温降滤失剂提供了新的思路。

1.3 改性聚氨酯树脂

聚氨酯的分子链段是由异氰酸酯和多元醇反应形成重复的聚氨酯键连接而成^[4]。多元醇和异氰酸酯都决定了产品的最终性质,二者之间的结构-性能关系在理解和设计聚氨酯产品中起着至关重要的作用^[40]。如图 6 所示,多元醇和异氰酸酯充当着聚氨酯分子链段中的软段和硬段,多元醇往往具有更长的链长,因此提供了聚氨酯的柔性,硬段由异氰酸酯控制,异氰酸酯分子链长较短,因此表现出更高的结晶度,宏观上呈现出非常坚硬的特性^[4]。这种硬段和软段的结合使聚氨酯具有极为丰富的特性,从而被广泛应用。



图 6 聚氨酯分子链段的软段和硬段

Fig. 6 Soft segment and hard segment of polyurethane molecular chain segment

1.3.1 泡沫类聚氨酯

泡沫类聚氨酯的主要特征是具有多孔性,因此相对密度小。根据所用原料不同和配方变化,可制成软质和硬质聚氨酯泡沫塑料。软质聚氨酯泡沫(FPUF)是一种具有热塑性线性结构的聚合物材料^[41],硬质聚氨酯泡沫(RPUF)具有闭孔率高、低密度和导热系数低等特点,从而使其具有抗压、轻质、耐水以及保温隔热等性能,被广泛地应用在运输管道和建筑墙体保温等领域^[42]。但 RPUF 阻燃性能较差,严重限制其应用。

Yang 等^[43]采用一种新型的含磷有机硅化合物(PCOC)对不同聚合度的聚磷酸铵(APP)进行改性,将所得产物应用于阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)的制备,相比未改性的 APP 其具有更强的碳化能力和更好的阻燃性能。但 APP 与聚氨酯分子链段之间相容性差,单纯添加 APP 或改性 APP 增强阻燃性能有限,因此 Yang 等^[44]以甲基丙烯酸缩水甘油酯和聚氨酯为壳材料,采用原位聚合法制备了微胶囊化聚磷酸铵(GMAAPP)和微胶囊化膨胀石墨(PUEG),将包覆型阻燃剂进一步应用于 RPUF 复合材料的制备。由于阻燃剂颗粒与 RPUF 基体之间的相容性增强,RPUF 复合材料的致密性、结构强度与防火安全性均大幅增强。相关改性及合成过程^[44]见图 7。

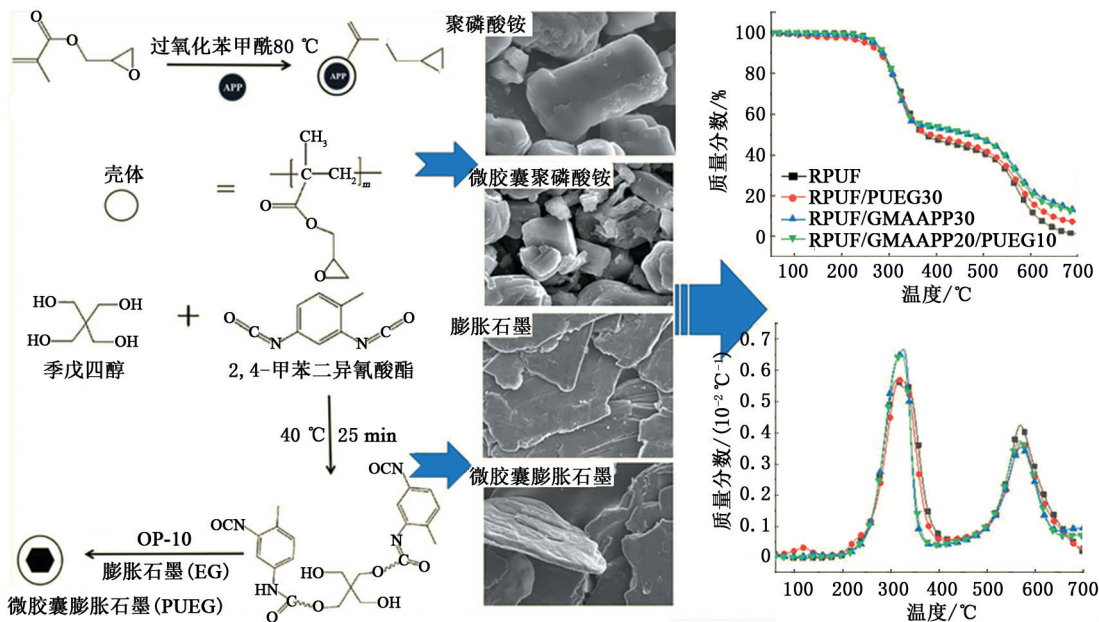


图 7 GMAAPP 和 PUEG 合成及改性 RPUF 过程

Fig. 7 GMAAPP and PUEG synthesis and modified RPUF process diagram

1.3.2 压敏类聚氨酯

聚氨酯压敏胶(PSA)是一类具有对压力有敏感

性的胶黏剂。聚氨酯分子组成和结构的改变可调控压敏胶的润湿性和弹性等性能。分子链上的极性基

团可与其他材料形成氢键,提高分子间和分子内的交联度,使聚氨酯具有更高的抗剪切性、耐高温性和耐水性^[45]。胡连伟等^[46]在水性聚氨酯的分子链上嫁接端羟基氢化液态聚异戊二烯橡胶,再将其制备成压敏胶,实验发现液态橡胶用量为 7.5% 时,产品可耐 150 ℃ 高温。Xu 等^[47]以天然松香为原料,成功制备了聚氨酯/聚硅氧烷压敏胶黏剂,固化工艺及制备流程见图 8。实验发现,随着松香含量的增加,PSA 的耐热性有所提高,且松香的增黏作用提高了 PSA 的环黏力和剥离强度,这有望促进低含量松香 PSA 在高温高压下含水环境中的应用。

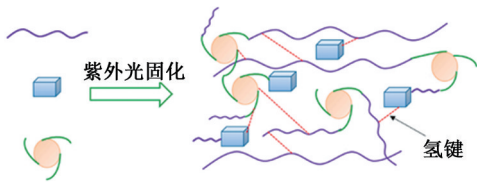


图 8 紫外光固化工艺制备压敏聚氨酯
Fig. 8 Preparation of pressure-sensitive polyurethane by UV curing process

1.3.3 自愈合聚氨酯

自愈合聚氨酯材料^[48]是一种可以主动或者在外界条件刺激下被动修复损伤,重新恢复其功能性的材料。根据自愈机制,自愈材料大致可以分为外在和内在两种类型^[49-50]。外在型自愈材料由于修复剂耗尽会表现出单次愈合的缺点^[51],而内在型自愈材料可通过动态可逆共价键和非共价相互作用(如氢键)实现重复修复^[52]。常见自愈合作用有金属-配体相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用、Diels-Alder 反应、主客体相互作用、硼酸盐键、二硫键交换,因此内在自愈材料具有极为广阔的应用前景^[53]。

Liu 等^[54]通过调节和控制主链中动态苯酚氨基甲酸酯键的含量,获得具有优异自愈合性能的改性聚氨酯树脂,其在另一研究中结合主链中的动态苯酚氨基甲酸酯键和 Fe^{3+} 邻苯二酚配位键,通过两个步骤制备了具有理想热驱动自愈性能的新型超支化水性聚氨酯(FTWPU)^[55]。在 120 ℃ 下 FTWPU 表现出良好的自愈能力,可逆的苯酚氨基甲酸酯键和金属配位键是 FTWPU 膜愈合过程中的主要因素。Xie 等^[56]合成了有双动态交联网络的自愈合聚氨酯,它含有一种四重氢键的物理交联和 Diels-Alder(D-A)键的共价交联。由于四重氢键和 D-A 键的动态特性,合成的聚氨酯具有 91.2% 的热诱导愈合效率和极强的形状记忆特性,相关机制^[56]见图 9。

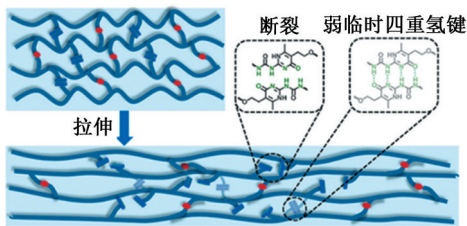


图 9 基于四重氢键的物理交联和 Diels-Alder 键的共价交联聚氨酯的形状记忆机制

Fig. 9 Shape memory mechanism of physical crosslinking based on quadruple hydrogen bonds and covalently crosslinked polyurethane based on Diels-Alder bonds

综上所述,通过不同方式改性,可获得具有优异热稳定性的泡沫聚氨酯、具有防漏性能的压敏类聚氨酯和具有自愈合特性的聚氨酯,这对于继续改性聚氨酯和井壁强化、降低钻井液滤失、防漏堵漏等问题的解决具有重要的指导作用。

1.4 改性不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂(UPR)^[57]是由不饱和二元酸(马来酸酐)、饱和的二元酸、二元醇经缩聚反应而生成,由于树脂分子链中含有不饱和双键,因此可以与含双键的单体,如苯乙烯、甲基苯乙烯等发生共聚反应生成三维立体结构,形成不溶的热固性塑料,在交通、建筑以及石油化工方面有广泛的应用^[5]。由于不饱和聚酯一般存在着韧性差、容易燃烧、收缩率大等缺点,从而限制了其应用范围。为了扩大不饱和聚酯树脂应用范围,需要对不饱和聚酯进行改性,以提高 UPR 的性能。

1.4.1 阻燃类不饱和聚酯树脂

为克服不饱和聚酯的易燃性,一些学者将阻燃官能团^[58]引入 UP 预聚物的分子主链中以制备本征型阻燃剂 UP。李毅等^[59]采用自制的磷腈单体六(烯丙氧基)环三磷腈(HACP)对不饱和聚酯树脂进行阻燃改性,HACP 单体中的不饱和键可以与不饱和聚酯树脂中的两种不饱和键发生固化反应,增大二者之间的相容性,同时其中的含磷化合物燃烧时会形成 $\text{PO}\cdot$,而 $\text{PO}\cdot$ 能进一步与火焰中的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 结合,从而有效中断燃烧的链锁反应。Zhao 等^[60]设计并合成了一种同时含有席夫碱和螺环二磷酸盐结构的聚合阻燃剂 PPISP,且随着 PPISP 用量的增加,改性不饱和聚酯在燃烧时表面形成的网络结构越致密。这种致密的网络结构有助于形成保护性碳层,从而增强其阻燃性,相关结构及其热学性能^[60]见图 10。

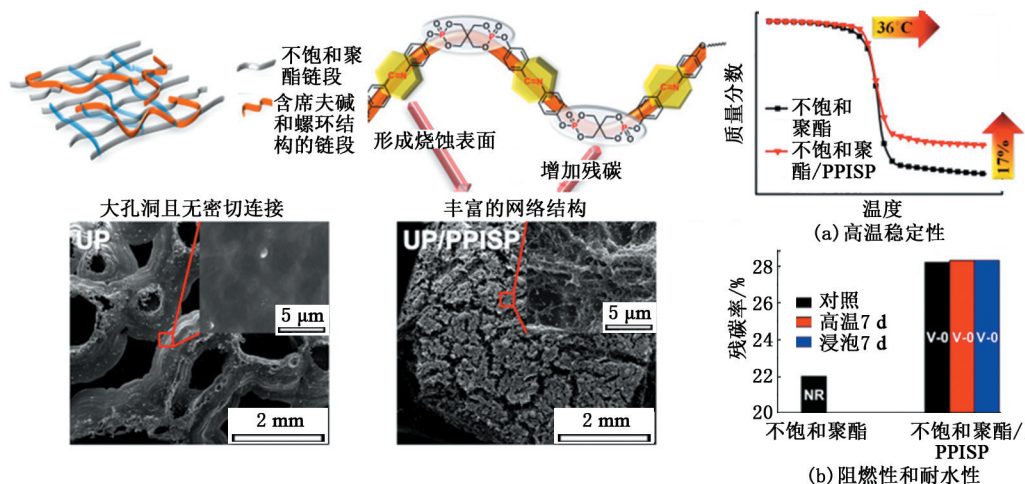


图 10 含有席夫碱和螺环二磷酸盐结构的 PPISP 微观结构和热学性能

Fig. 10 Microstructure and thermal properties of PPISP containing Schiff base and spiro diphosphate structure

1.4.2 不饱和聚酯树脂混凝土

不饱和聚酯树脂混凝土(UPC)^[61]是用不饱和聚酯树脂(UP)和一定比例的粗骨料、细骨料、填料合成的复合混凝土,与普通黏合剂相比,同等强度下UPC的用量更少。但是不饱和聚酯树脂的抗变形能力较弱,导致材料整体韧性较差。

Yang 等^[62]采用液体丁腈橡胶(LNBR)对UP进行改性,并将其用于混凝土。光学显微镜下结构图见图11。LNBR和UP可以相互交叉,形成一个复杂的网络体,可以有效地改善UPC的弯曲性能,当混合物受到外力时,固化后的混合物提供了混合物

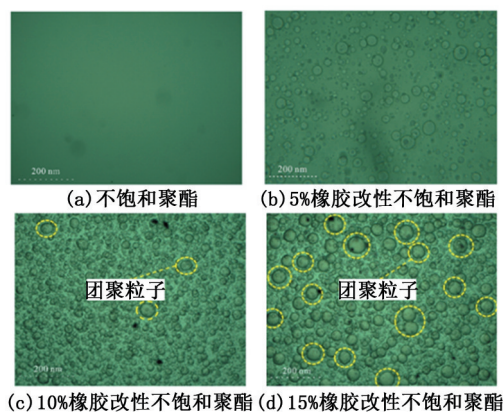


图 11 光学显微镜下 LNBR 改性 UP 微观图

Fig. 11 Microscopic image of LNBR modified UP under an optical microscope

的整体刚度,而较软的 LNBR 则提供了混合物变形的能力。Sousa 等^[63]通过纳米 Al_2O_3 和 ZrO_2 粒子对UP进行改性,开发出力学性能增强的不饱和聚酯复合材料,实验发现,纳米填料含量及其树脂基体中的分散程度是影响纳米复合材料韧性的基本因素。

由于不饱和聚酯树脂的分子链段中含有大量的不饱和双键,这使其与用于增强阻燃或结构强度的含有双键的单体可以十分方便地通过共聚形成三维立体网络,无论是阻燃方向的改性还是改性后与其他材料复配形成不饱和树脂混凝土,都对研发新型抗高温防漏堵漏剂提供了很好的思路。

综上所述,通过添加物理分散的纳米混合材料或者化学结合的膨胀型阻燃材料对环氧树脂的阻燃性能进行增强,可使其具有应用于高温环境的潜力;通过原位聚合或者预聚合引入阻燃元素或官能团改性酚醛树脂,使其脆性改善的同时,提高其热稳定性,并赋予其自愈合的特性;由于聚氨酯具有本身硬段和软段相结合的特点,使其改性方向极为丰富,主要有泡沫类聚氨酯、压敏类聚氨酯和自愈合聚氨酯3种改性类型;不饱和聚酯阻燃方向的改性和改性后复配其他材料形成的树脂混凝土,为提升其热稳定性和材料整体结构强度提供了解决方案,因此在高温高压环境中具有广阔的应用前景。

2 改性热固性树脂材料在钻井液领域应用展望

随着世界能源需求的不断增加,钻井深度不断增加,地层条件越来越复杂,对钻井液处理剂的综合性能等提出了更高的要求。热固性树脂材料在经改性后,因其自身种类的丰富性,能够适应不同地层温度、压力,在钻井液领域具有广阔的应用前景。

2.1 固壁剂

2.1.1 钻井液固壁剂研究现状

井壁失稳主要是由于在钻井过程当中,泥页岩井壁无法阻止自由水进入,从而造成井壁水化膨胀

导致失稳情况发生^[64]。固壁材料主要通过延缓水分子进入地层从而起到稳定井壁的效果,同时增加矿物之间相互胶结能力,使得黏土矿物在钻井液中

长时间浸泡后仍然不容易分散。常用的固壁剂见表 1。

表 1 常见固壁剂及其作用机制

Table 1 Common wall fixing agents and their mechanism of action

种类	主要材料	作用机制
封堵裂隙类 ^[66]	铝酸盐络合物	填充地层孔隙和微裂缝,阻隔水向地层运移
改变润湿类 ^[67]	类似贻贝蛋白的水溶性接枝聚合物	改变井壁的润湿性能,使井壁变为疏水表面
化学包被类 ^[68]	壳聚糖、含有邻苯二酚结构的聚合物	将黏土颗粒进行包裹,使得水分子难以与黏土颗粒接触,无法产生水化作用

2.1.2 改性热固性树脂固壁剂研究展望

结合自愈合机制与化学包被类固壁剂作用机制,研发一种自愈合树脂固壁材料具有极大的应用潜力。具有理想热驱动自愈性能的新型超支化水性聚氨酯(FTWPU)中具有动态苯酚氨基甲酸酯键和Fe³⁺邻苯二酚配位键,使得 FTWPU 在高温下表现出良好的自愈能力。FTWPU 型自愈合聚氨酯固壁机制示意图见图 12,在压差的作用下,自愈合聚氨酯

粒子进入弱胶结地层表面的缝隙充填堆积,同时,由于地层岩石带负电,自愈合聚氨酯中的 Fe³⁺ 在静电作用下吸附于岩石表面,一段时间后,井壁表面的聚氨酯粒子堆积体经过分子链段中可逆的苯酚氨基甲酸酯键和金属配位键作用进一步愈合成膜,形成整体树脂层并多点吸附在井壁岩石表面,既降低了井壁岩石的水化膨胀,又提高了弱胶结地层的承压强度。

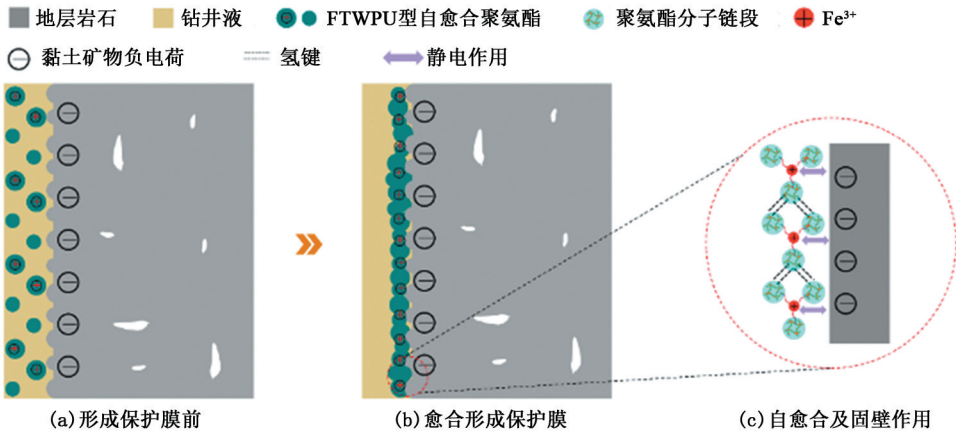


图 12 FTWPU 型自愈合聚氨酯固壁机制示意图

Fig. 12 Schematic diagram of wall fixing mechanism of FTWPU self-healing polyurethane

2.2 降滤失剂

2.2.1 钻井液降滤失剂研究现状

在钻井过程中,钻井液的滤液侵入地层会引起泥页岩水化膨胀,严重时导致井壁不稳定和各种井下复杂情况,钻遇产层时还会造成油气层损害。在

钻井液中加入降滤失剂,就是要通过在井壁上形成低渗透率、柔韧、薄而致密的滤饼,尽可能降低钻井液的滤失量。常规水基钻井液降滤失剂以人工合成和改性天然材料为主,近年来降滤失剂的相关研究进展见表 2。

表 2 降滤失剂相关进展及其应用效果

Table 2 Related progress and application effects of fluid loss additives

种类	主要材料	作用机制
改性天然高分子类 ^[69]	改性淀粉 ^[70] 、改性纤维素、改性木质素、改性腐殖酸、改性栲胶	在黏土颗粒表面形成溶剂化层提高体系聚结稳定性,通过提高滤液的黏度和堵孔作用降低泥饼的渗透性
人工合成高分子类	丙烯酸酰胺类聚合物 ^[71-72] 磺甲基酚醛树脂 ^[73]	形成稳定的溶剂化层并吸附于黏土表面,具有一定的絮凝作用 改善泥饼质量,提高滤液黏度

2.2.2 改性热固性树脂降滤失剂研究展望

结合降滤失剂作用机制与三聚氰胺改性酚醛树脂性能特点,可将其应用于高温地层钻井液滤失问题的处理。可以采用原位聚合法合成一种三聚氰胺改性酚醛树脂,并通过缩聚反应引入海藻酸钠分子链段(图 13)。三聚氰胺分子链段中的—NH₂ 与酚

醛树脂中的—OH 可与地层岩石形成氢键而紧密吸附在井壁上,海藻酸钠分子链段中的羧钠基通过水化使黏土颗粒表面水化膜变厚,黏土颗粒表面ζ 电位绝对值升高,负电量增加,阻止了黏土颗粒之间因碰撞而聚结成大颗粒,形成致密的滤饼,有效降低了钻井液的滤失量。

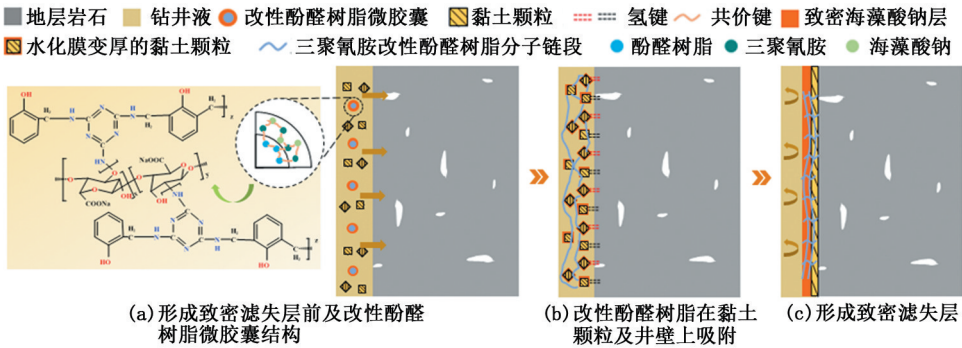


图 13 改性酚醛树脂降滤失机制示意图

Fig. 13 Schematic diagram of fluid loss reduction mechanism of modified phenolic resin

2.3 防漏剂

2.3.1 钻井液防漏剂研究现状

防漏材料通常以随钻的方式进入地层微裂缝中以封堵渗透层,提高其承压能力。工程上常用的防漏材料是传统刚性材料和纤维材料,但是由于其与

地层裂缝较差的配伍性,很容易出现封门现象。聚合物类防漏材料具有良好的自适应性能,与裂缝尺寸匹配较好,但强度较低,抗温性能不足,不易解堵。树脂类材料抗高温能力强,承压能力强,与地层配伍性好,应用潜力大。相关研究进展见表 3。

表 3 防漏材料相关进展及其作用机制

Table 3 Related developments of leak-proof materials and their mechanism of action

种类	主要材料	作用机制
纳微米封堵类	纳微米聚合物 ^[74]	在孔隙性地层表面形成致密高分子膜,提高滤饼的致密程度、增强韧性
	超细碳酸钙 ^[75]	改善钻井液流体流变性质,封堵微纳孔隙
疏水缔合类	带有疏水基团的水溶性聚合物 ^[76]	聚合物和膨润土发生作用形成较强的网架结构,增加地层的承压能力;聚合物之间通过疏水缔合作用,形成胶束状缔合结构,填充架桥粒子形成的微孔隙
改性树脂类	抗高温改性树脂 ^[77]	树脂颗粒吸油膨胀后具有一定的柔性,能够对不同尺度的裂缝进行有效的封堵

2.3.2 改性热固性树脂防漏剂研究展望

结合防漏材料作用机制与压敏类聚氨酯黏附机制,研发一种配伍性好、黏附能力强、抗高温能力强、承压能力强且便于解堵的压敏类聚氨酯防漏材料成为可能。如图 14(c)所示的压敏类聚氨酯分子链段是由三丙烯酸 1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)作为交联剂连接松香与含有氨基和聚醚集团的硅氧烷改性聚氨酯而成。聚醚集团的引入可以增强整体分子链段的亲水性,使其稳定存在于钻井液体系中,便于随钻使用,含有—NH₂ 的硅氧烷分子链段连接到聚氨酯上,既可以改善材料的抗温性能,又可以通过氢键吸附增强材料的黏附性能和抗剪切性能。而松香加入可改善聚氨酯材料的流变性,其中含有的羧基官能团能够形成强有力的氢键,

使材料获得更强的黏附性和机械性能,且亲油的松香更便于后期油溶解堵。如图 14(b)所示,改性聚氨酯压敏胶在地层温度作用下,更易黏附于地层岩石微裂缝中;在压差作用下,既避免压敏胶内部气泡的产生,又在一定程度上提高其黏结强度。此类聚氨酯压敏胶完全黏附成膜后,可提高地层承压能力,有效防止钻井液漏失。

2.4 堵漏剂

2.4.1 钻井液堵漏剂研究现状

井漏是指钻井液在钻井过程中大量漏进地层的现象,井漏问题是钻井工程中最普遍最常见且十分棘手的技术难题,不仅大量钻井液被消耗,大大增加钻井周期,如未及时处理还可能引发井塌、井喷、卡钻等一系列复杂情况,严重制约了油气田勘探开发

进程^[78]。堵漏材料是堵漏技术的基础和关键,国内外学者相继研发了桥接类、聚合物凝胶类、吸液(水、油)膨胀类、绒囊流体类以及智能型等多种类型堵漏材料,并探究了不同类型堵漏材料对裂缝的堵漏机制。相关进展见表 4。裂缝(缝洞)性地层恶

性井漏是最常见且最难以治理的钻井工程复杂事故之一,目前采用水泥、凝胶或复合堵漏材料可在一定程度上解决裂缝性地层的井漏难题,但是上述材料处理恶性井漏的一次堵漏成功率普遍较低,缺乏高效堵漏材料^[79]。

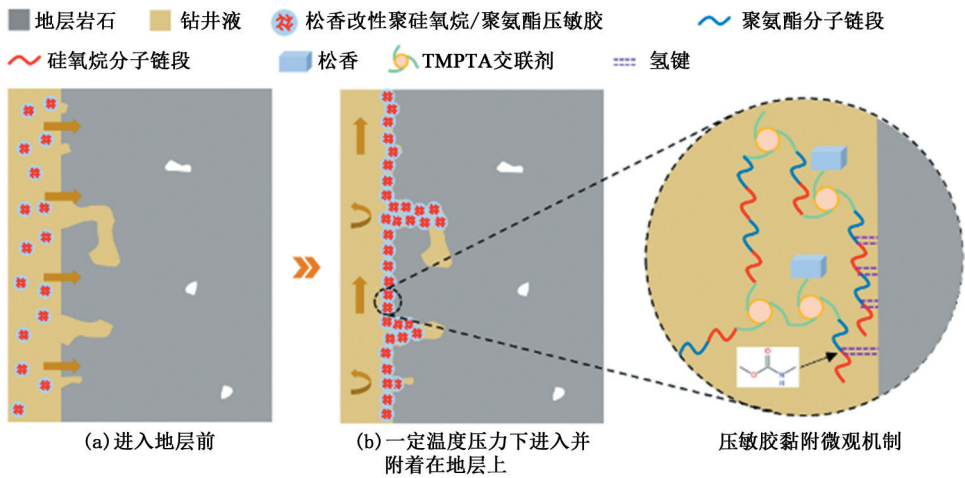


图 14 聚氨酯压敏胶防漏机制示意图

Fig. 14 Schematic diagram of leak-proof mechanism of polyurethane pressure-sensitive adhesive

表 4 堵漏材料相关研究进展及其作用机制

Table 4 Research progress and mechanism of plugging materials

种类	主要堵漏材料	作用机制
桥接类	不同尺寸的核桃壳 ^[80] 、云母片	嵌入填充,使得桥堵浆在漏层通道发生滞留并产生“挂阻”作用,通过架桥形成封堵层
聚合物凝胶类	聚丙烯酰胺凝胶 ^[81] 、聚乙烯醇凝胶、杂化交联复合凝胶 ^[82]	凝胶颗粒通过“吸水膨胀、挤压充填”的对漏失通道进行封堵;柔性纤维增强凝胶的空间网架结构,使其韧性更强
吸液膨胀类	吸油树脂、预交联丙烯酸酰胺颗粒 ^[83]	吸水后的凝胶颗粒具有很高的弹性和韧性,在外力作用下可变形并挤入较小孔道内,压实充填,从而起到堵漏作用
绒囊流体类	绒囊流体 ^[84]	利用尺度随机分布囊泡结构,以多种方式主动封堵尺度不一的漏失通道,同时提高地层强度控制坍塌
智能型堵漏剂	热致形状记忆型聚合物 ^[85] 、温敏凝胶、自愈合凝胶 ^[86]	借助漏层温度激活后,发生一系列物化反应,自适应匹配裂缝宽度

2.4.2 改性热固性树脂堵漏剂研究展望

针对裂缝性地层漏失通道大、常规堵漏材料堵漏效率低等问题,立足“刚性材料架桥+柔性材料固化充填”思路,结合不饱和聚酯混凝土(UPC)固化前变形能力强、固化后强度高等应用特点,可以预见其在裂缝性地层恶性漏失堵漏领域具有广阔的应用前景。使用黏弹性较好的丁腈橡胶对不饱和聚酯进行改性,橡胶分子链段与不饱和聚酯分子链段之间相互交叉,形成复杂的整体网络,在改善材料整体的变形能力的同时,也在一定程度上增强其力学性能和抗温性能。如图 15 所示,将丁腈橡胶改性的不饱和聚酯与刚性骨料按一定比例混合,在地层压差的作用下 UPC 进入裂缝,固化后的不饱和聚酯在地层温度的作用下发挥“挂阻”作用,使刚性骨料更易发

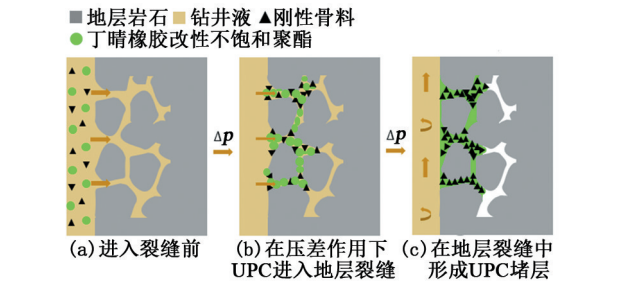


图 15 不饱和聚酯混凝土堵漏机制示意图

Fig. 15 Schematic diagram of unsaturated polyester concrete leakage plugging mechanism

生滞留形成架桥,不饱和聚酯则通过“升温变形+挤压充填”挤入裂缝空间和刚性骨料架桥之间的小孔道内。一段时间后形成的整体混凝土结构,封堵漏失通道,提高裂缝性地层的承压能力。

3 结束语

(1)热固性树脂由于具有三维体型网络结构,具有优异的结构强度和热稳定性,在建筑、医疗、航空航天与机械制造等领域已有广泛应用。

(2)热固性树脂种类丰富,固化前含有大量活性基团,具有许多性能优异的改性种类。环氧树脂通过添加物理分散的纳米混合材料或者化学结合的膨胀型阻燃材料对阻燃性能进行增强;酚醛树脂可通过原位聚合或者预聚合改性引入阻燃元素或官能团,使其脆性和热稳定性得到大幅改善;聚氨酯树脂可通过对本身硬段和软段不同侧重的改性,得到泡沫类聚氨酯、压敏类聚氨酯和自愈合聚氨酯等种类丰富的改性产品;不饱和聚酯树脂可通过不饱和双键引入阻燃官能团,得到的改性树脂还可与其他材料复配形成具有一定变形能力且强度较高的不饱和聚酯树脂混凝土。

(3)改性后的热固性树脂应用前景广阔。自愈合聚氨酯作为固壁剂可通过分子链段中可逆的苯酚氨基甲酸酯键和金属配位键作用愈合成膜,形成整体树脂层并多点吸附在井壁岩石表面,降低井壁岩石的水化膨胀,提高弱胶结地层的承压强度;海藻酸钠改性三聚氰胺酚醛树脂作为降滤失剂可通过形成黏连的三维网络结构与黏土颗粒一起形成形成高强度、致密的滤饼,降低钻井液的滤失量;压敏类聚氨酯作为防漏剂可在地层温度作用下黏附于地层岩石微裂缝中,完全黏附成膜后,可提高地层承压能力,有效防止钻井液漏失;不饱和聚酯混凝土作为堵漏剂可通过刚性材料架桥、柔性材料固化充填的方式形成整体混凝土结构,封堵漏失通道,提高裂缝性地层的承压能力。

(4)目前改性热固性树脂材料在钻井液领域的应用仍处于室内研究阶段,未来可针对不同钻遇地层进行不同方向的改性,形成钻井液用改性热固性树脂处理剂体系,推动钻井液处理剂向高性能低成本的方向发展。

参考文献:

[1] 陈杰,马春柳,刘邦,等.热固性树脂及其固化剂的研究进展[J].塑料科技,2019,47(2):95-102.

CHEN Jie, MA Chunliu, LIU Bang, et al. Research progress of thermosetting resins and their curing agents[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(2): 95-102.

[2] JIN F L, PARK S J. Recent advances in carbon-nano-

tube-based epoxy composites[J]. Carbon Letters, 2013, 14(1):1-13.

[3] LIU Y, ZENG K, ZHENG S. Organic-inorganic hybrid nanocomposites involving novolac resin and polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(7):627-635.

[4] DAS A, MAHANWAR P. A brief discussion on advances in polyurethane applications[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(3):93-101.

[5] 郭军红,魏小赞,崔锦峰,等.不饱和聚酯树脂改性研究新进展[J].中国塑料,2013,27(5):19-23.

GUO Junhong, WEI Xiaoyun, CUI Jinfeng, et al. New research progress in modification of unsaturated polyester resin[J]. China Plastics, 2013, 27(5):19-23.

[6] 李晓燕,任圆,甘文君.热固性树脂的增韧进展[J].热固性树脂,2010,25(5):41-46.

LI Xiaoyan, REN Yuan, GAN Wenjun. Progress in toughening thermosetting resins [J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(5):41-46.

[7] 于培志,李均,吴文辉.两性离子型酚醛树脂钻井液降滤失剂的合成与性能[J].油田化学,2004(1):1-4.

YU Peizhi, LI Jun, WU Wenhui. Synthesis and performance properties of amphoteric phenolic resin as filtration loss reducer for drilling fluids [J]. Oilfield Chemistry, 2004(1):1-4.

[8] 许婧,王在明,张艺馨,等.自固结堵漏技术在冀东油田G21X3井的应用[J].钻井液与完井液,2021,38(1):89-92.

XU Jing, WANG Zaiming, ZHANG Yixin, et al. Application of a self-solidifying lost circulation material in well G21X3 in Jidong Oilfield [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2021, 38(1):89-92.

[9] 孙金声,张希文.钻井液技术的现状、挑战、需求与发展趋势[J].钻井液与完井液,2011,28(6):67-76,96.

SUN Jinsheng, ZHANG Xiwen. Situations, challenges, demands and trends of drilling fluid technology [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2011, 28(6):67-76,96.

[10] JEON H, PARK J, SHON M. Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(3):849-853.

[11] DAS G, KALITA R D, DEKA H, et al. Biodegradation, cytocompatibility and performance studies of vegetable oil based hyperbranched polyurethane modified biocompatible sulfonated epoxy resin/clay nanocomposites [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(7):1103-1111.

[12] LEE S B, LEE H J, HONG I K. Diluent filler particle

- size effect for thermal stability of epoxy type resin[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(2):635-641.
- [13] MOHAMMED I A, ALI M F, WAN DAUD W R. New class of liquid crystalline epoxy resins; synthesis and properties[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1):364-372.
- [14] PARK S J, KIM M H, LEE J R, et al. Effect of fiber-polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228(2):287-291.
- [15] PHAM V H, HA Y W, KIM S H, et al. Synthesis of epoxy encapsulated organoclay nanocomposite latex via phase inversion emulsification and its gas barrier property[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(1):108-112.
- [16] RYU S K, PARK B J, PARK S J. XPS analysis of carbon fiber surfaces-anodized and interfacial effects in fiber-epoxy composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215(1):167-169.
- [17] YANG S, WANG J, HUO S, et al. Preparation and flame retardancy of an intumescent flame-retardant epoxy resin system constructed by multiple flame-retardant compositions containing phosphorus and nitrogen heterocycle[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 119:251-259.
- [18] LIU Y L, WU C S, HSU K Y, et al. Flame-retardant epoxy resins from o-cresol novolac epoxy cured with a phosphorus-containing aralkyl novolac[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(14):2329-2339.
- [19] LIU Y L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac[J]. *Polymer*, 2001, 42(8):3445-3454.
- [20] ANONYMOUS. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene[J]. *Polymer*, 2005, 46(19):8386-8395.
- [21] XU Z Z, HUANG J Q, CHEN M J, et al. Flame retardant mechanism of an efficient flame-retardant polymeric synergist with ammonium polyphosphate for polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(10):2011-2020.
- [22] KIM M, KO H, PARK S M. Synergistic effects of amine-modified ammonium polyphosphate on curing behaviors and flame retardation properties of epoxy composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 170:19-30.
- [23] AKHTAR M W, LEE Y S, YOO D J, et al. Alumina-graphene hybrid filled epoxy composite; quantitative validation and enhanced thermal conductivity[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 131:184-195.
- [24] RIBEIRO H, TRIGUEIRO J P C, OWUOR P S, et al. Hybrid 2D nanostructures for mechanical reinforcement and thermal conductivity enhancement in polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159:103-110.
- [25] XIAO C, TANG Y, CHEN L, et al. Preparation of highly thermally conductive epoxy resin composites via hollow boron nitride microbeads with segregated structure[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121:330-340.
- [26] SHAO Z B, ZHANG J, JIAN R K, et al. A strategy to construct multifunctional ammonium polyphosphate for epoxy resin with simultaneously high fire safety and mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 149:106529.
- [27] TAN Y, SHAO Z B, CHEN X F, et al. Novel multifunctional organic-inorganic hybrid curing agent with high flame-retardant efficiency for epoxy resin[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32):17919-17928.
- [28] BAEKELAND L H. Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde: US942699A[P]. 1909-12-07.
- [29] LIN C T, LEE H T, CHEN J K. Preparation of vanadium-modified phenolic resin/modified zirconia composites and its applied properties in cubic boron nitride (cBN) grinding wheels[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(12):3354-3364.
- [30] SANDOMIERSKI M, BUCHWALD T, STRZEMIECKA B, et al. Carbon black modified with 4-hydroxymethylbenzenediazonium salt as filler for phenol-formaldehyde resins and abrasive tools[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(3):48160.
- [31] MARLIANA M M, HASSAN A, YUZIAH M Y N, et al. Flame retardancy, thermal and mechanical properties of kenaf fiber reinforced unsaturated polyester/Phenolic composite[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(6):902-909.
- [32] GHOSH N N, KISKAN B, YAGCI Y. Polybenzoxazines--new high performance thermosetting resins; synthesis and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(11):1344-1391.
- [33] ZHOU R, LI W, MU J, et al. Synergistic effects of aluminum diethylphosphinate and melamine on improving

- the flame retardancy of phenolic resin(1)[J]. *Materials*, 2020,13(1):158.
- [34] MA Y, GONG X, LIAO C, et al. Preparation and characterization of DOPO-ITA modified ethyl cellulose and its application in phenolic foams(10)[J]. *Polymers*, 2018,10(10):1049.
- [35] TANG K, ZHANG A, GE T, et al. Research progress on modification of phenolic resin[J]. *Materials Today Communications*, 2021,26:101879.
- [36] THIRUVENGADAM V, SHANMUGAM V, VIVEKANAND P A. Preparation of hydrophobic polymer using phenol resins and nylon 6 by blending for the dielectric property[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021,36:814-817.
- [37] 高月静, 候向辉, 李郁忠. 三元尼龙改性酚醛树酯的研究[J]. *机械科学与技术*, 1996(3):411-414.
GAO Yuejing, HOU Xianghui, LI Yuzhong. Study on modified phenolic resin of ternary nylon[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 1996(3):411-414.
- [38] JIANG W, ZHOU G, WANG C, et al. Synthesis and self-healing properties of composite microcapsule based on sodium alginate/melamine-phenol-formaldehyde resin[J]. *Construction and Building Materials*, 2021,271:121541.
- [39] DU Y, XIA Y, LUO Z, et al. An addition-curable hybrid phenolic resin containing silicon and boron with improved thermal stability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021,189:109599.
- [40] ŠEBENIK U, KRAJNC M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2007,27(7):527-535.
- [41] ZHANG S, CHU F, XU Z, et al. The improvement of fire safety performance of flexible polyurethane foam by Highly-efficient P-N-S elemental hybrid synergistic flame retardant[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022,606:768-783.
- [42] 乐亮, 刘运学, 范兆荣, 等. 硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃技术研究进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2021,38(4):64-70,75.
LE Liang, LIU Yunxue, FAN Zhaorong, et al. Research progress in flame retardant technology for RPUF[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2021,38(4):64-70,75.
- [43] YANG C, SHAO S. Rigid polyurethane foams containing modified ammonium polyphosphate having outstanding charring ability and increased flame retardancy[J]. *Frontiers in Materials*, 2021,8:712809.
- [44] YANG Y, DAI Z, LIU M, et al. Flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2021,58(10):659-668.
- [45] 庞小雨, 张建华, 董岸杰, 等. 聚氨酯压敏胶改性及其生物医用研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2021,30(2):59-65.
PANG Xiaoyu, ZHANG Jianhua, DONG Anjie, et al. Research progress of modification of polyurethane pressure sensitive adhesive and its biomedical application[J]. *China Adhesives*, 2021,30(2):59-65.
- [46] 胡连伟, 诸葛晓静, 宋小芳, 等. 水性聚氨酯压敏胶耐热性能的研究[J]. *化工技术与开发*, 2019,48(7):14-16.
HU Lianwei, ZHUGE Xiaojing, SONG Xiaofang, et al. Study on heat resistance of waterborne polyurethane pressure sensitive adhesive[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2019,48(7):14-16.
- [47] XU C A, QU Z, LU M, et al. Effect of rosin on the antibacterial activity against *S. aureus* and adhesion properties of UV-curable polyurethane/polysiloxane pressure-sensitive adhesive[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021,614:126146.
- [48] 燕龙, 史星照, 张瑞龙, 等. 自愈合聚氨酯材料的研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2021,33(2):54-57.
YAN Long, SHI Xingzhao, ZHANG Ruilong, et al. Research progress of self-healing polyurethane[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2021,33(2):54-57.
- [49] ZHONG N, POST W. Self-repair of structural and functional composites with intrinsically self-healing polymer matrices: a review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015,69:226-239.
- [50] URDL K, KANDELBAUER A, KERN W, et al. Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers: a critical review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017,104:232-249.
- [51] ZHAO Y, FICKERT J, LANDFESTER K, et al. Encapsulation of self-healing agents in polymer nanocapsules[J]. *Small*, 2012,8(19):2954-2958.
- [52] ZHANG L, WANG D, XU L, et al. A highly stretchable, transparent, notch-insensitive self-healing elastomer for coating[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020,8(6):2043-2053.

- [53] LIU Y, ZHENG J, ZHANG X, et al. Mussel-inspired waterproof and self-healing polyurethane with enhanced mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 159:110751.
- [54] LIU Y, ZHANG Z, WANG J, et al. Renewable tannic acid based self-healing polyurethane with dynamic phenol-carbamate network: simultaneously showing robust mechanical properties, reprocessing ability and shape memory[J]. *Polymer*, 2021, 228:123860.
- [55] LIU Y, LI Z, ZHANG Z, et al. Thermal-driven self-healing waterborne polyurethane with robust mechanical properties based on reversible phenol-carbamate network and Fe^{3+} -catechol coordination bond[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153:106153.
- [56] XIE H, LIU X, SHENG D, et al. Novel titin-inspired high-performance polyurethanes with self-healing and recyclable capacities based on dual dynamic network[J]. *Polymer*, 2021, 230:124096.
- [57] 张文军,朱春宇. 不饱和聚酯树脂改性研究进展[J]. *热固性树脂*, 2007(4):41-43,46.
ZHANG Wenjun, ZHU Chunyu. Advances in modification of unsaturated polyester resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2007(4):41-43,46.
- [58] ZHANG C, HUANG J Y, LIU S M, et al. The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(12):1768-1777.
- [59] 李毅,唐安斌,黄杰,等. 磷腈改性不饱和聚酯树脂的阻燃及耐热性能研究[J]. *绝缘材料*, 2014, 47(4):33-36.
LI Yi, TANG Anbin, HUANG Jie, et al. Study on flame retardancy and heat resistance of unsaturated polyester resin modified by phosphazene[J]. *Insulating Materials*, 2014, 47(4):33-36.
- [60] ZHAO D, WANG J, WANG X L, et al. Highly thermostable and durably flame-retardant unsaturated polyester modified by a novel polymeric flame retardant containing schiff base and spirocyclic structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344:419-430.
- [61] ANONYMOUS. Unsaturated polyester resin concrete: a review[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 228:116709.
- [62] GAO Y, ZHANG H, KANG H, et al. Road performance of liquid nitrile-butadiene rubber modified unsaturated polyester resin concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 263:120479.
- [63] SOUSA S P B, RIBEIRO M C S, NOVOA P R O, et al. Mechanical behaviour assessment of unsaturated polyester polymer mortars filled with nano-sized Al_2O_3 and ZrO_2 particles[J]. *Ciencia & Tecnologia dos Materiais*, 2017, 29(1):e167-e171.
- [64] 董腾飞. 高性能环保水基钻井液固壁剂的研究[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2019.
DONG Tengfei. Research on high-performance environmental protection water-based drilling fluid wall-fixing agent[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2019.
- [65] 张黎明,尹向春,李卓美. 羧甲基纤维素接枝 AM/DM-DAAC 共聚物作为泥浆处理剂的性能[J]. *油田化学*, 1999(2):102-105.
ZHANG Liming, YIN Xiangchun, LI Zhuomei. Performance properties of amphoteric CMC/AM DMDAAC graft copolymers as drilling fluid additive[J]. *Oilfield Chemistry*, 1999(2):102-105.
- [66] 曹来顺. 聚合铝钻井液技术在永1-平1井中的应用[J]. *钻采工艺*, 2009, 32(3):17-19,124-125.
CAO Laishun. Application of polyaluminium drilling fluid in YONG1-H1 well[J]. *Drilling & Production Technology*, 2009, 32(3):17-19,124-125.
- [67] 宣扬,蒋官澄,李颖颖,等. 基于仿生技术的强固壁型钻井液体系[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4):497-501.
XUAN Yang, JIANG Guancheng, LI Yingying, et al. A biomimetic drilling fluid for wellbore strengthening[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(4):497-501.
- [68] 汤志川,邱正松,钟汉毅,等. 新型壳聚糖-邻苯二酚化学固壁剂合成与性能评价[J]. *钻井液与完井液*, 2019, 36(5):534-541.
TANG Zhichuan, QIU Zhengsong, ZHONG Hanyi, et al. Synthesis and evaluation of a new chemical borehole wall strengthener made from chitosan-catechol[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2019, 36(5):534-541.
- [69] 杨小华,王中华. 2015—2016年国内钻井液处理剂研究进展[J]. *中外能源*, 2017, 22(6):32-40.
YANG Xiaohua, WANG Zhonghua. Review on development progress of the drilling fluid additives in China in 2015 and 2016[J]. *Sino-Global Energy*, 2017, 22(6):32-40.
- [70] 迟姚玲,郑力会,冀德坤,等. 抗温环保型降滤失剂改性玉米淀粉的合成与评价[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2011, 35(1):151-154.
CHI Yaoling, ZHENG Lihui, JI Dekun, et al. Preparation and evaluation of fluid loss reducer of heat-resistant

- and environment friendly modified starch[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011,35(1):151-154.
- [71] 由福昌,周书胜,韩银府,等. 抗高温有机硅降滤失剂的合成及性能评价[J]. 化学工程师,2021,35(10):8-10,72.
- YOU Fuchang, ZHOU Shusheng, HAN Yinfu, et al. Synthesis and performance evaluation of high temperature resistant silicone fluid loss reducer[J]. Chemical Engineer, 2021,35(10):8-10,72.
- [72] 徐彩霞,陈立宇,李国斌,等. P(ST-g-ACA)/BT 复合降滤失剂的合成与性能[J]. 精细化工,2020,37(8):1703-1709,1723.
- XU Caixia, CHEN Liyu, LI Guobin, et al. Synthesis and properties of P(ST-g-ACA)/BT composites as filtrate reducer[J]. Fine Chemicals, 2020,37(8):1703-1709,1723.
- [73] 鄢捷年,罗平亚. 抗高温抗盐失水控制剂——磺甲基酚醛树脂(SMP)作用机制的研究[J]. 石油钻采工艺,1982(7):77-86.
- YAN Jienian, LUO Pingya. Research on the mechanism of sulfo-methyl phenolic resin(SMP), an anti-high temperature and salt-resistant water loss control agent[J]. Oil Drilling & Production Technology, 1982(7):77-86.
- [74] 李俊材,唐浩然,刘锐可. 成膜封堵剂 FDM-1 在油基钻井液中的应用[J]. 钻采工艺,2020,43(6):91-93,11.
- LI Juncai, TANG Haoran, LIU Ruikuo. Application of film forming plugging agent FDM-1 in oil-based drilling fluid[J]. Drilling & Production Technology, 2020,43(6):91-93,11.
- [75] 武元鹏,田应佩,罗平亚,等. 纳米碳酸钙的制备及在水基钻井液的应用研究[J]. 钻井液与完井液,2019,36(4):407-413.
- WU Yuanpeng, TIAN Yingpei, LUO Pingya, et al. Preparation of nanoparticle calcium carbonate and study of its use in water base drilling fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2019,36(4):407-413.
- [76] 蒋官澄,刘冲,贺垠博,等. 随钻堵漏用疏水缔合聚合物的作用机制分析[J]. 钻井液与完井液,2017,34(1):50-53,59.
- JIANG Guancheng, LIU Chong, HE Yinbo, et al. Analysis of the mechanism of hydrophobically associating polymer used as LCM while drilling[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017,34(1):50-53,59.
- [77] 王建华,王玺,柳丙善,等. 油基钻井液用改性树脂类抗高温防漏堵漏剂研究[J]. 当代化工研究,2021(3):150-152.
- WANG Jianhua, WANG Xi, LIU Bingshan, et al. Study on high temperature resistant plugging agent of modified resin for oil based drilling fluid[J]. Modern Chemical Research, 2021(3):150-152.
- [78] 孙金声,雷少飞,白英睿,等. 智能材料在钻井液堵漏领域研究进展和应用展望[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2020,44(4):100-110.
- SUN Jinsheng, LEI Shaofei, BAI Yingrui, et al. Research progress and application prospects of smart materials in lost circulation control of drilling fluids[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020,44(4):100-110.
- [79] 孙金声,白英睿,程荣超,等. 裂缝性恶性井漏地层堵漏技术研究进展与展望[J]. 石油勘探与开发,2021,48(3):630-638.
- SUN Jinsheng, BAI Yingrui, CHENG Rongchao, et al. Research progress and prospect of plugging technologies for fractured formation with severe lost circulation[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021,48(3):630-638.
- [80] 周志世,张震,张欢庆,等. 超深井长裸眼井底放空井漏失返桥接堵漏工艺技术[J]. 钻井液与完井液,2020,37(4):456-464.
- ZHOU Zhishi, ZHANG Zhen, ZHANG Huanqing, et al. Controlling mud losses into caves with bridging techniques in ultra-deep long open hole[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2020,37(4):456-464.
- [81] 张文哲,孙金声,白英睿,等. 抗高温纤维强化凝胶颗粒堵漏剂[J]. 钻井液与完井液,2020,37(3):269-274.
- ZHANG Wenzhe, SUN Jinsheng, BAI Yingrui, et al. A high temperature resistant gel reinforced with fiber used for lost circulation[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2020,37(3):269-274.
- [82] 白英睿,张启涛,孙金声,等. 杂化交联复合凝胶堵漏剂的制备及其性能评价[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(4):176-184.
- BAI Yingrui, ZHANG Qitao, SUN Jinsheng, et al. Synthesis and performance evaluation of a hybrid cross-linked plugging agent[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021,45(4):176-184.
- [83] 翟科军,范胜,方俊伟,等. 吸水膨胀树脂复合堵漏剂的研发与性能评价[J]. 油田化学,2021,38(2):196-203.
- ZHAI Kejun, FAN Sheng, FANG Junwei, et al. Development and evaluation of composite plugging agent of water-absorbent swelling resin[J]. Oilfield Chemistry, 2021,38(2):196-203.
- [84] 魏攀峰,臧勇,陈现军,等. 绒囊钻井液处理煤层气钻井上漏下塌地层的施工工艺[J]. 天然气工业,2018,38(9):95-102.

WEI Panfeng, ZANG Yong, CHEN Xianjun, et al. Application of fuzzy-ball drilling fluid technology to CBM gas wells through the strata with lost circulation in the upper parts and collapse in the lower parts[J]. Natural Gas Industry, 2018,38(9):95-102.

[85] 暴丹,邱正松,叶链,等. 热致形状记忆“智能”型堵漏剂的制备与特性实验[J]. 石油学报,2020,41(1):106-115.

BAO Dan, QIU Zhengsong, YE Lian, et al. Preparation and characteristic experiments of intelligent lost circulation materials based on thermally shape memory polymer[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020,41(1):106-115.

[86] 孙金声,赵震,白英睿,等. 智能自愈凝胶研究进展及在钻井液领域的应用前景[J]. 石油学报,2020,41(12):1706-1718.

SUN Jinsheng, ZHAO Zhen, BAI Yingrui, et al. Progress in research of intelligent self-healing gel and its application prospects in the field of drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020,41(12):1706-1718.

(编辑 刘为清)