

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrbereich Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Bauchemie

**Sulfonierte Copolymere als Additive für Tiefbohrzement:
Synthese, Wirkung und kolloidchemisches Verhalten**

Constantin Raimund Tiemeyer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Michael Schuster

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank
2. Univ.-Prof. Dr. Cordt Zollfrank
3. apl. Prof. Dr. Hans-Ulrich Hummel,
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Die Dissertation wurde am 26.02.2014 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 14.05.2014 angenommen.

This ain't no place for the weary kind,
This ain't no place to lose your mind,
This ain't no place to fall behind,
Pick up your crazy heart and give it one more try.

Songtext aus "The weary kind"

Geschrieben von: Ryan Bingham & T-Bone Burnett

Gesungen von: Ryan Bingham

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2010 bis Februar 2014 unter der Anleitung von **Herrn Prof. Dr. Johann Plank** am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Besonderer Dank gilt meinem geschätzten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

für die anspruchsvolle und interessante Themenstellung, die hervorragende Unterstützung und Zusammenarbeit während der gesamten Promotionszeit, die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und seinem großen, persönlichen Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Danksagung

Großer Dank gebührt meinen Kollegen aus dem Ölfeld-Labor Daniel Bülchen, Oyewole Taye Salami, Timon Echt, Bin Yang und Thomas Hurnaus. Ohne Eure Hilfe und ohne die vielen Diskussionen mit Euch hätte diese Arbeit nicht entstehen können. Es war sehr schön, so lange mit Euch arbeiten zu dürfen, und ich schätze mich glücklich, euch als Freunde zu haben.

Ebenso danke ich meinen Vorgängern Dr. Andreas Brandl, Dr. Nils Recalde Lummer, Dr. Fatima Dugonjić-Bilić und Matthias Lesti. Durch ihre Hilfe und ihre gelebte Leidenschaft für das Gebiet der Tiefbohrzementierung habe ich schnell in diese schwierige Materie eintauchen können. Danke dafür, dass Ihr den Weg für meine Forschung geebnet habt!

Weiterer Dank geht an Dr. Oksana Storcheva und Dr. Roland Sieber für zahlreiche Diskussionen. Richard Beiderbeck und Dagmar Lettrich möchte ich herzlichst für die Übernahme wichtiger Messungen danken. Unschätzbar wertvoll für das Gelingen dieser Arbeit war auch die Hilfe von Tim Dannemann im Sekretariat und Tom Pavlitschek bei Soft- und Hardwareproblemen. Aber auch allen anderen Mitgliedern des Lehrstuhls (Stefan Baueregger, Dr. Hang Bian, Xiao Xiao Du, Dr. Elina Dubina, Michael Glanzer-Heinrich, Dr. Markus Gretz, Dr. Mirko Gruber, Yu Jin, Dr. Ahmad Habbaba, Friedrich von Hoessle, Dr. Helena Keller, Somruedee Klaithong, Dr. Tobias Kornprobst, Alex Lange, Lei Lei, Markus Meier, Maïke Müller, Dr. Vera Nilles, Dr. Geok Bee Serina Ng, Julia Pickelmann, Johanna de Reese, Dr. Christof Schröfl, Dr. Birgit Wienecke, Nan Zou, Dr. Nadia Zouaoui) danke ich für die äußerst angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre.

Meinen Praktikanten Stefan Kissling und Philipp Rheinländer sowie meinem Bachelor-Studenten Bastian Richter danke ich für ihr außergewöhnliches Interesse und ihrem hochmotivierten Einsatz während Ihrer Mitarbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Manchot und Frau Elvira Thormann von der *Jürgen Manchot Stiftung* für die herzliche Betreuung und Beratung und für die finanzielle Unterstützung meiner Forschungsarbeit.

Bei den Firmen Dyckerhoff AG, Lubrizol, BIMAX und Halliburton bedanke ich mich für die Bereitstellung von Chemikalien und Zement.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern Dr. Dietlinde und Dr. Winfried Tiemeyer. Auf Euch geht meine Liebe zu den Naturwissenschaften zurück und ich werde Euch für die Unterstützung meines langen Weges bis hin zur Promotion immer dankbar sein!

Weiterhin danke ich meiner Schwester Ricarda dafür, dass sie mich mit ihrem fröhlichen und zuversichtlichen Wesen stets inspiriert hat.

Der größte Dank gebührt meiner Freundin Daniela Michler. Danke, dass Du immer für mich da bist, mich in allen meinen Entscheidungen unterstützt und mich aufbaust, wenn ich niedergeschlagen bin!

Abkürzungen

| | |
|-------------------|---|
| a | Radius zwischen zwei Partikeln |
| AA | Acrylamid |
| AF _m | Monosulfat, Calciumaluminatmonosulfat |
| AFM | Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie) |
| AF _t | Ettringit, Tricalciumaluminattrisulfat |
| AFS | Aceton-Formaldehyd-Sulfit Polykondensat |
| AHPS | Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure |
| AMPS [®] | 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure |
| API | American Petroleum Institute |
| ART-Zelle | abgeschwächte Totalreflexionszelle |
| bbI | Barrel (1 bbl = 158,99 L) |
| Bc | Bearden Units of Consistency |
| BDTMP | Butylendiamintetra(methylenphosphonat) |
| bwoc | By weight of cement |
| CDTA | 1,2 Cyclohexandiamin-N,N,N',N'-tertaessigsäure-di-Natriumsalz |
| CMHEC | Carboxymethylhydroxyethylcellulose |
| C _v | Konzentration des Adsorbats in der adsorbierten Schicht |
| cft | Kubikfuß (1 cft = 28,317 L) |
| D | Diffusionskoeffizient |
| DLS | Dynamic light scattering |
| DS | Degree of Substitution |
| dz | Schichthöhe |
| DTPMP | Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) |
| EDTA | Ethylendiamintetraacetat |
| EDTMP | Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) |
| ESEM | Environmental Scanning Electron Microscope |
| EOR | Enhanced Oil Recovery |
| f | Reibungskoeffizient |
| ft | Fuß (1 ft = 0,3048 m) |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| HEC | Hydroxyethylcellulose |

| | |
|--------------|---|
| HP/HT | High Pressure/High Temperature |
| HPG | Hydroxypropylguar |
| IR | Infrarot |
| K | Filterkuchenpermeabilität |
| k_B | <i>Boltzmann</i> -Konstante |
| MFS | Melamin-Formaldehyd-Sulfit Polykondensat |
| MHEC | Methylhydroxyethylcellulose |
| M_n | Zahlenmittel des Molekulargewichts |
| MS | Molar Degree of Substitution |
| M_w | Gewichtsmittel des Molekulargewichts |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NNDMA | <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid |
| NNMBA | <i>N,N</i> -Methylenbisacrylamid |
| NSF | Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Polykondensat |
| p | Druck |
| PDI | Polydispersitätsindex |
| PolyDADMAC | Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid |
| ppm | Parts per million |
| PVA | Polyvinylalkohol |
| PVP | Polyvinylpyrrolidon |
| R | Elementares Filterkuchenvolumen |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| $R_{g(z)}$ | Gyrationsradius |
| $R_{h(z)}$ | Hydrodynamischer Radius |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| TEPA | Tertaethylenpentamin |
| TOC | Total Organic Carbon |
| V | Volumen |
| V_A | Van der Waals Kräfte |
| V_{elec} | Elektrostatische Abstoßungskräfte |
| V_T | Gesamtpotential zwischen zwei Partikeln |
| V_{steric} | Sterische Abstoßungskräfte |
| w/z-Wert | Wasser-zu-Zement-Wert |

| | |
|------------|-------------------------------------|
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |
| δ | Adsorbierte Schicht |
| Δp | Druckdifferenz |
| η | Viskosität |
| κ | Enthalpieparameter |
| ρ | Dichte |
| v | Molekulares Volumen |
| Ψ | Entropieparameter |

Publikationen

Diese Arbeit beinhaltet folgende Publikationen:

[1] C. Tiemeyer, J. Plank

„Working Mechanism of a High Temperature (200 °C) Synthetic Cement Retarder and its Interaction with an AMPS[®]-based Fluid Loss Polymer in Oil Well Cement“

Journal of Applied Polymer Science (2012), Volume 124, p. 4772 – 4781.

[2] C. Tiemeyer, J. Plank

„Synthesis, Characteristics and Working Mechanism of a Synthetic High Temperature (200 °C) Fluid Loss Polymer for Oil Well Cementing Containing Allyloxy-2-Hydroxy Propane Sulfonic (AHPS) Acid Monomer“

Journal of Applied Polymer Science (2013), Volume 128, p. 851 – 860.

[3] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Bülchen, N. Recalde Lummer

„A Review of Synergistic and Antagonistic Effects Between Oil Well Cement Additives“

SPE Drilling & Completion (2013), Volume 28; p. 398 – 404

[4] C. Tiemeyer, J. Plank

„Impact of Temperature on the Solved Conformation and Performance of AMPS[®] and AHPS-based Fluid Loss Polymers in Oil Well Cement“

Zeitschrift für Naturforschung B (Chemical Sciences), eingereicht am 06.05.2014.

[5] C. Tiemeyer, A. Lange, J. Plank

„A Facile Experimental Method to Determine the Adsorbed Layer Thickness of Cement Admixtures“

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,
Angenommen am 14.05.2014

Des Weiteren wurden folgende Fachpublikationen und Tagungsbeiträge veröffentlicht/eingereicht:

[6] T. Echt, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, J. Plank.

„Eine Übersicht über synergistische und antagonistische Einflüsse zwischen Zusatzmitteln für Tiefbohrzement“

DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung des Fachbereichs Aufsuchung und Gewinnung, Celle, Deutschland (2014), akzeptiert am 11.02.2014

[7] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Bülichen, T. Echt

„A Study of Cement/Mudcake/Formation Interfaces and Their Impact on the Sealing Quality of Oilwell Cement“

10th IADC/SPE Asia Pacific Drilling technology Conference, Bangkok, Thailand (2014), eingereicht am 09.07.2013

[8] C. Tiemeyer, B. Yang, T. Echt, T. O. Salami, J. Plank

„Pore Solution Chemistry and Hydration Behavior of API Class G Oil Well Cement under High Temperature (27 – 150 °C) and Pressure“

1st Global WellCem Conference and Exhibition, Dubai, Vereinigte Arabische Emirate, 13 – 14 Januar 2014

- [9] T. O. Salami, T. Echt, C. Tiemeyer, J. Plank
„Effect of Salts (NaCl and Seawater) on the Performance of a High Temperature Fluid Loss Polymer“
1st Global WellCem Conference and Exhibition, Dubai, Vereinigte Arabische Emirate, 13 – 14 Januar 2014
- [10] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Bülchen, T. Echt
„Study on the Interfaces between Cement and Drilling Fluid Filtercakes and Their Impact on the Sealing Quality of Oil Wells“
1st Global WellCem Conference and Exhibition, Dubai, Vereinigte Arabische Emirate, 13 – 14 Januar 2014
- [11] M. Lesti, C. Tiemeyer, J. Plank
„CO₂ Tolerance of Portland Cement Based Well Cementing Systems for Use on Carbon Capture & Storage (CCS) Wells“
Cement and Concrete Research (2013), Volume 45, p. 45 – 54.
- [12] J. Plank, M. Lesti, C. Tiemeyer, T. Echt
„Beständigkeit von Zementsystemen unter den Bedingungen einer geologischen Endlagerung von CO₂ (CCS-Technologie)“
Zement Kalk Gips International (2013), Volume 5, p. 28 – 35.
- [13] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Bülchen, N. Recalde Lummer
„Untersuchungen zur Adhäsion zwischen abbindendem Zement, Spülungsfilterkuchen und Lagerstättengestein sowie deren Bedeutung für die Dichtigkeit von Ringraumzementierungen“
DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung des Fachbereichs Aufsuchung und Gewinnung, Celle, Deutschland, 18. – 19. April 2013, DGMK Tagungsbericht 2013-1, p. 73 - 82.

- [14] C. Tiemeyer, T. Echt, M. Lesti, J. Plank
„CO₂ Stability of Portland Cement Formulations to Be Used on Carbon Capture & Storage (CCS) Wells“
SPE Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 8. – 10. April 2013, SPE paper 164104.
- [15] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Bülchen, N. Recalde Lummer
„A Review of Synergistic and Antagonistic Effects Between Oil Well Cement Additives“
SPE Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 8. – 10. April 2013, SPE paper 164103.
- [16] J. Plank, D. Bülchen, C. Tiemeyer, N. Recalde Lummer
„Untersuchungen zu Transportprozessen und zur Adhäsion zwischen abbindendem Zement, SpülungsfILTERKUCHEN und Lagerstättengestein sowie deren Bedeutung für die Dichtigkeit von Ringraumzementierungen“
Forschungsbericht zum DGMK-Projekt 698 (2012).
- [17] C. Tiemeyer, D. Bülchen, J. Plank
„CO₂-Beständigkeit von Zementsystemen unter den Bedingungen einer geologischen Endlagerung von CO₂ (CCS-Technologie)“
18. Ibausil, Tagungsbericht Band 2, F. A. Finger Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (2012), p. 419 – 426.
- [18] F. Dugonjic-Bilic, C. Tiemeyer, J. Plank
“Study on Admixtures for Calcium Aluminate Phosphate Cement Useful to Seal CCS Wells”
SPE Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 11. – 13. April 2011, SPE paper 141179.

[19] J. Plank, D. Bülchen, C. Tiemeyer

„Der Unfall auf der Ölbohrung von BP – welche Rolle spielte die Zementierung?“

GDCh-Monographie Band 42 (2010), p. 59 - 68.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1. | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 1.1 | Einführung | 1 |
| 1.2 | Aufgabenstellung | 4 |
| 2. | Theoretischer Hintergrund | 7 |
| 2.1 | Zementierung von Tiefbohrungen | 7 |
| 2.1.1 | <i>Erschließung von Erdöllagerstätten</i> | <i>7</i> |
| 2.1.2 | <i>Zusammensetzung und Klassifizierung von Tiefbohrzementen</i> | <i>10</i> |
| 2.1.3 | <i>Hydratation von Portlandzement bei Raumtemperatur</i> | <i>11</i> |
| 2.1.4 | <i>Hydratation von Portlandzement bei hohen Temperaturen</i> | <i>13</i> |
| 2.2 | Additive für Tiefbohrzemente | 16 |
| 2.2.1 | <i>Adsorption anionischer Zusatzmittel</i> | <i>16</i> |
| 2.2.2 | <i>Adsorbierte Schichtdicken</i> | <i>19</i> |
| 2.3 | Hydratationsverzögerer | 23 |
| 2.3.1 | <i>Wirkmechanismen von Verzögerern</i> | <i>23</i> |
| 2.3.2 | <i>Typische Produkte</i> | <i>24</i> |
| 2.4 | Wasserretentionsmittel | 34 |
| 2.4.1 | <i>Wirkmechanismen</i> | <i>35</i> |
| 2.4.2 | <i>Typische Produkte</i> | <i>38</i> |
| 2.5 | Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Zusatzmitteln | 54 |
| 3. | Experimenteller Teil | 56 |
| 3.1 | Charakterisierungsmethoden | 56 |
| 3.1.1 | <i>Eigenschaften des API Class G Tiefbohrzements</i> | <i>56</i> |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.1.2 | <i>Charakterisierung und thermische Behandlung der Polymere</i> | 57 |
| 3.1.3 | <i>Wechselwirkung der Polymere mit Tiefbohrzement</i> | 61 |
| 3.1.4 | <i>Eigenschaften der Latex-Nanopartikel</i> | 67 |
| 3.2 | <i>Verwendete Materialien</i> | 68 |
| 3.2.1 | <i>API Class G Tiefbohrzement und Mikrosilika</i> | 68 |
| 3.2.2 | <i>Synthese und Eigenschaften der verwendeten Additive</i> | 69 |
| 3.2.3 | <i>Synthese der Latex-Nanopartikel</i> | 75 |
| 4. | Ergebnisse und Diskussion | 76 |
| 4.1 | <i>Untersuchung des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers</i> | 76 |
| 4.1.1 | <i>Eigenschaften des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers</i> | 76 |
| 4.1.2 | <i>Wirkmechanismus</i> | 79 |
| 4.1.3 | <i>Wechselwirkung von NaAMPS[®]-co-Itaconsäure mit CaAMPS[®]-co-NNDMA</i> | 83 |
| 4.1.4 | <i>Zusammenfassung</i> | 88 |
| 4.2 | <i>Untersuchung eines Wasserretentionsmittels auf Basis AHPS-Monomer</i> ... | 89 |
| 4.2.1 | <i>Zusammensetzung und Struktur von AMPS[®]-co-AHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure</i> | 90 |
| 4.2.2 | <i>Wasserretentionswirkung</i> | 96 |
| 4.2.3 | <i>Einfluss auf die Zementschlämmerheologie</i> | 97 |
| 4.2.4 | <i>Wirkmechanismus</i> | 99 |
| 4.2.5 | <i>Temperaturstabilität</i> | 104 |
| 4.2.6 | <i>Zusammenfassung</i> | 107 |
| 4.3 | <i>Vergleich der Temperaturstabilität von AMPS[®]- und AHPS-basierten Fluid Loss Additiven</i> | 108 |
| 4.3.1 | <i>Wirksamkeit in Abhängigkeit von der Temperatur</i> | 108 |
| 4.3.2 | <i>Einfluss der Temperatur auf die molekularen Eigenschaften</i> | 120 |
| 4.3.3 | <i>Zusammenfassung</i> | 125 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.4 | Bestimmung der Schichtdicken adsorbierter Zementzusatzmittel..... | 126 |
| 4.4.1 | <i>Polystyrol-Nanopartikel als Adsorbat</i> | 127 |
| 4.4.2 | <i>Schichtdicken adsorbierter Wasserretentionsmittel</i> | 128 |
| 4.4.3 | <i>Schichtdicken adsorbierter Hydratationsverzögerer</i> | 138 |
| 4.4.4 | <i>Schichtdicken adsorbierter Fließmittel</i> | 142 |
| 4.4.5 | <i>Zusammenfassung</i> | 143 |
| 5. | Zusammenfassung und Ausblick | 146 |
| 5.1 | Zusammenfassung | 146 |
| 5.2 | Ausblick | 149 |
| 5.3 | Summary | 150 |
| 6. | Literaturliste | 153 |

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einführung

Erste kommerzielle Tiefbohrungen wurden bereits im antiken China durchgeführt. So beschreibt *Konfuzius* im 5. Jahrhundert vor Christus Bohrungen in der heutigen Provinz Sichuan, welche aus Teufen bis zu mehreren 100 Fuß Sole und Erdgas als Energierohstoff förderten [1]. Die erste Bohrung, mit deren Hilfe größere Mengen an Öl gefördert werden konnte, wurde im Jahr 1859 von *Edwin L. Drake* in Pennsylvania/USA durchgeführt [2]. Seit dieser Zeit haben der Verbrauch und somit auch der Bedarf an Rohöl beständig zugenommen.

Tabelle 1: Entwicklung der weltweiten Öl- und Gasreserven zwischen 2003 und 2014 [3, 4]

| Jahr | Ölreserven (10 ¹² bbl) | Erdgasreserven (10 ¹⁵ cft) |
|-------|--------------------------------------|--|
| 2014* | 1,65 | 7,02 |
| 2013 | 1,64 | 6,89 |
| 2012 | 1,52 | 6,75 |
| 2011 | 1,47 | 6,65 |
| 2010 | 1,35 | 6,61 |
| 2009 | 1,34 | 6,25 |
| 2008 | 1,33 | 6,19 |
| 2007 | 1,31 | 6,18 |
| 2006 | 1,29 | 6,10 |
| 2005 | 1,28 | 6,04 |
| 2004 | 1,27 | 6,07 |
| 2003 | 1,21 | 5,50 |

* geschätzt

Im Jahr 2013 wurden weltweit schätzungsweise 75,3 Millionen Barrel (1 bbl = 158,99 L) Öl pro Tag gefördert. Im Vergleich zum Jahr 2012 erhöhte sich damit die Erdölförderung um 0,8 %. Top Produzenten 2013 waren Russland (10,40 Mio. bbl/Tag, + 0,8 %), Saudi Arabien (9,38 Mio. bbl/Tag, - 1,4 %), USA (7,53 Mio. bbl/Tag, + 16,2 %) und China (4,21 Mio. bbl/Tag, + 2,2 %) [4]. Die gestiegene

Fördermenge ist auf eine erhöhte Nachfrage nach fossiler Energie durch sich rasant entwickelnde Staaten wie China oder Indien zurückzuführen [5]. Erstaunlicherweise steigen, trotz ständig wachsender Nachfrage, die geschätzten Reserven an förderfähigen, fossilen Brennstoffen kontinuierlich an (siehe **Tabelle 1**). So erhöhten sich die Reserven im Jahr 2013 um 5 Milliarden bbl im Vergleich zum Vorjahr auf 1,65 Billionen bbl. Im gleichen Zeitraum stiegen auch die Reserven an förderbarem Erdgas sogar um 13 Billionen Kubikfuß (1 cft = 28,317 L) auf 7,02 Billionen cft (+ 1,3 %) [4]. Diese Entwicklung ist durch die Entdeckung neuer Lagerstätten (z.B. in der Tiefsee) und die Anwendung neuer oder verbesserter Technologien zur Gewinnung von Öl und Gas erklärbar.

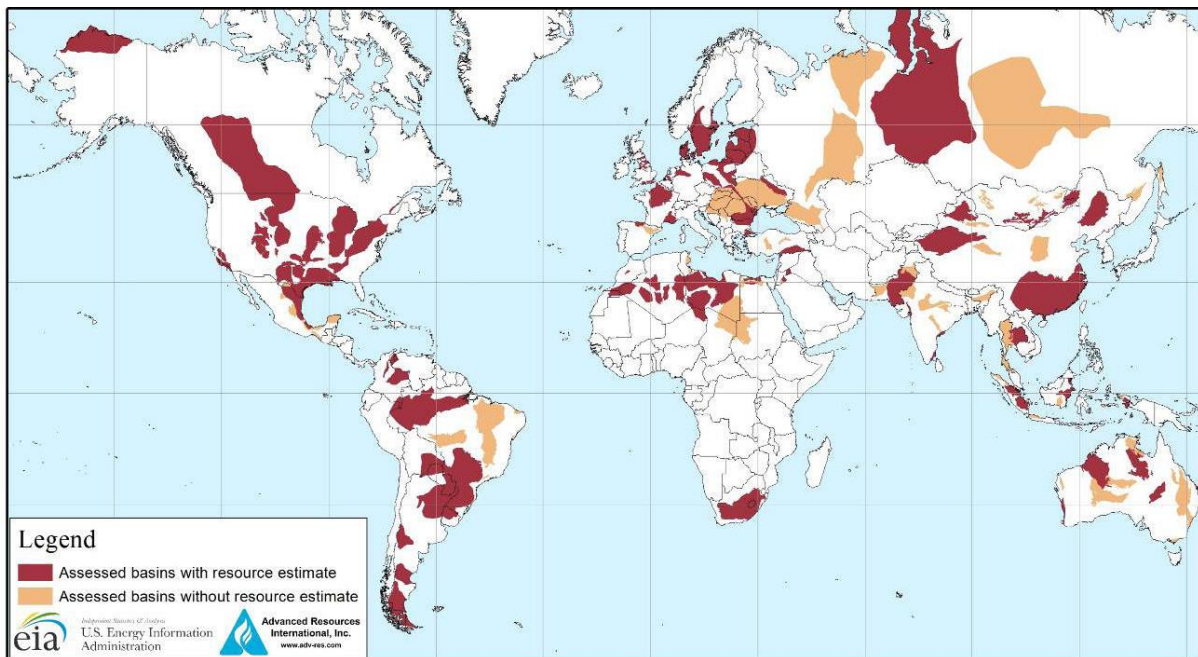


Abbildung 1: Karte der potentiellen Schieferöl- und –gas-Lagerstätten [6]

Der signifikante Anstieg an geförderter Menge fossiler Brennstoffe vor allem in den USA ist auf die Weiterentwicklung einer speziellen Technik zurückzuführen: dem „Hydraulic Fracturing“. Diese Methode ermöglicht die Gewinnung von schwer erschließbarem Schieferöl und –gas (engl. shale oil/gas). Hierbei werden hochviskose Gemische aus Wasser, sog. Proppants (hauptsächlich Sand) und chemischen Additiven unter hohem Druck in die Bohrungen eingepresst. Es entstehen Risse in Gesteinsschichten mit niedriger Porosität, durch die vermehrt

Rohöl und Erdgas fließen können [7, 8]. Derzeit werden die globalen Reserven an Schieferöl auf 345 Milliarden bbl geschätzt [6]. Der größte Teil hiervon wird in Nordamerika, Russland, Nordafrika und China vermutet, wie in **Abbildung 1** dargestellt.

Trotz des enormen Potentials wird das „Hydraulic Fracturing“ bis heute in der europäischen Öffentlichkeit nicht akzeptiert. Gründe hierfür sind mangelnde Kenntnis dieser Technologie sowie der vermutete große Einsatz von Chemikalien und die damit einhergehende potentielle Gefährdung der Umwelt [9, 10]. Aufgrund dieser Bedenken ist die Ölindustrie gezwungen, immer tiefere und schwieriger zu erreichende Lagerstätten konventionell zu erschließen. Besonderer Fokus liegt hierbei auf großen Lagerstätten unter der Meeresoberfläche (engl. offshore). Hier werden immer noch große Ölvorkommen, wie z.B. das sog. *Santos Basin* vor der Küste Brasiliens mit ca. 70 Milliarden Barrel Rohöl, entdeckt [11, 12]. Diese Tiefsee-Reservoirs können jedoch nur mit sehr großem technischem Aufwand nutzbar gemacht werden.

Es kommen zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze für die Erschließung von Offshore-Lagerstätten infrage. Die erste beinhaltet das Bohren auf hoher See mittels Bohrrinseln oder Bohrschiffen [13]. Hier müssen die Ölfirmen in immer größere Wassertiefen vordringen, wie am Beispiel einer aktuell in Planung befindlichen Rekordbohrung ersichtlich wird. Diese befindet sich in der Konzession *Cocos Plate* vor der Küste von Hawaii und wird voraussichtlich in einer Wassertiefe von 4.000 m durchgeführt werden [14, 15]. Bei der zweiten Methode befindet sich die Bohrstelle an Land und das Bohrloch wird über eine lange Strecke unterhalb des Meeresbodens in die Lagerstätte geleitet (sog. „extended-reach wells“). Das Ausmaß dieser Technik ist am Beispiel der *Sakhalin-1* Bohrung im *Odoptu*-Feld vor Russland ersichtlich, bei der es sich mit einer Gesamtlänge von ca. 12.350 m um das längste Bohrloch der Welt [16-20] handelt. Sie übertrifft damit selbst rein wissenschaftliche Bohrprojekte wie die *Kola Superdeep* Bohrung (ebenfalls in Russland), welche mit einer Teufe von ca. 12.260 m das tiefste Bohrloch der Welt darstellt [15].

Problematisch an diesen Bohrungen ist, dass mit steigender Tiefe immer extremere und schwierig zu handhabende Bedingungen auftreten. So werden bei Ultratiefbohrungen Drücke bis ca. 2.000 bar und Temperaturen über 260 °C erwartet [21, 22]. Aus diesem Grund wachsen mit steigender Bohrtiefe die Investitionskosten exponentiell an [15]. So ist zum Beispiel die *Blackbeard West No. 1* HP/HT („high

pressure/high temperature“) Bohrung, welche trotz großen Potentials nach Investitionen von 110 Millionen Dollar aufgeben wurde, eine der größten finanziellen Misserfolge der Ölindustrie in den letzten Jahren [23]. Gleichzeitig mit den Kosten steigt auch das Risiko für katastrophale Unfälle und somit für Umweltverschmutzungen. Als bekanntestes Beispiel ist das Unglück auf der BP-Ölbohrplattform *Deepwater-Horizon* im Golf von Mexiko aus dem Jahr 2010 zu nennen. Hier traten wegen mangelnder Fachkenntnis, risikoreicher Vorgehensweise und nicht funktionierender Ausrüstung ca. 4,9 Millionen Barrel Rohöl aus, was zu einer erheblichen Schädigung der Natur führte [24-28]. Trotz der massiven Medienpräsenz bei diesem Unglück bleibt festzuhalten, dass sich die Havarie der *Deepwater-Horizon* nur auf Platz 4 der schwersten Ölkatastrophen befindet, wie aus **Tabelle 2** hervorgeht [29].

Tabelle 2: Zusammenfassung der fünf größten Ölkatastrophen

| Platz | Name | Jahr / Ort | Freigesetztes Öl |
|-------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| 1 | Golfkrieg Ölkatastrophe | 1991 / Kuwait | ~ 11,0 Mio. bbl |
| 2 | Qom Wildcat Gusher | 1956 / Iran | ~ 10,8 Mio. bbl |
| 3 | Lakeview Gusher | 1910-11 / Kalifornien | ~ 9,0 Mio. bbl |
| 4 | Deepwater-Horizon | 2010 / Golf von Mexiko | ~ 4,9 Mio. bbl |
| 5 | IXTOC I | 1978-80 / Golf von Mexiko | ~ 3,3 Mio. bbl |

Um tiefe Bohrungen kostengünstiger und vor allem sicherer zu machen, werden in allen Bereichen der Tiefbohrtechnik große Forschungsanstrengungen unternommen. Neue Technologien umfassen hierbei unter anderem HP/HT-Bohr- und Sicherheitstechnik [30-32] sowie temperaturstabile Chemikalien und Formulierungen für Bohrspülungen, Spacersysteme und Tiefbohrzemente [33-44].

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis über die Wirksamkeit, den Wirkmechanismus und die Temperaturstabilität von polymeren Zusatzmitteln für die Tiefbohrzementierung zu generieren. Dies soll den Anwendern Anreize bei der

Entwicklung neuer Produkte bieten, welche Bohrungen in größerer Tiefe bei höheren Temperaturen und Drücken realisierbar machen.

Zunächst wurde ein Verzögerer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS[®]) und Itaconsäure synthetisiert und seine Wirkung bei Temperaturen bis 200 °C unter hohem Druck untersucht. Anschließend wurde der Grund für die hohe verzögernde Wirkung des Copolymers auf die Zementhydratation ermittelt. Zusätzlich wurde eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem NaAMPS[®]-Itaconsäure Copolymer mit einem CaAMPS[®]-co-NNDMA Fluid Loss Additiv untersucht. Hierbei sollten eventuelle unerwünschte Unverträglichkeiten zwischen den beiden Zusatzmitteln aufgedeckt werden.

Als zweites, hochtemperaturstabiles Zusatzmittel wurde ein Fluid Loss Additiv aus AMPS[®], Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure (AHPS), N,N-Dimethylacrylamid (NNDMA) und Acrylsäure synthetisiert. Nach ausführlicher Charakterisierung wurde dieses Copolymer auf seine Eigenschaften in der Zementschlämme und auf seine Wasserretentionswirkung bei extremen Temperaturbedingungen (200 °C) untersucht. Anschließend wurde der Wirkmechanismus des AHPS-basierenden Fluid Loss Additivs bei hohen Temperaturen ermittelt. Durch spezielle Alterungsexperimente wurde die obere Grenze der Temperaturstabilität des AHPS-Copolymers evaluiert.

Im dritten Teil der Arbeit wurde der Einfluss hoher Temperaturen (100 - 220 °C) auf die Wirksamkeit des AMPS[®]-co-NNDMA Wasserretentionsmittels getestet, welches im Allgemeinen nicht als hochtemperaturstabil gilt. Die hierbei gewonnen Erkenntnisse wurden anschließend mit den Daten des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs verglichen. Nach Hochtemperaturalterung wurde die Wasserrückhaltungswirkung der zwei Polymere mit deren molekularen Eigenschaften korreliert. Anhand dieser Messungen wurde eine Erklärung für die stark unterschiedliche Temperaturstabilität beider Wasserretentionsmittel gefunden.

Im letzten Kapitel wurde eine neue, einfache Methode zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von Zementzusatzmitteln mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung erprobt. Grundvoraussetzung hierfür waren Nanopartikel, welche sowohl eine positive Oberflächenladung als auch eine hohe Stabilität in stark alkalischen Medien besitzen. Hierfür wurden speziell modifizierte Polystyrol-Partikel als ideale Kandidaten identifiziert. Mit diesen konnte die adsorbierte Schichtdicke

verschiedener Wasserretentionsmittel, Verzögerer und Fließmittel zuverlässig bestimmt werden. Durch einen Vergleich der hierdurch ermittelten Daten mit den Polymerradien der einzelnen Zusatzstoffe in alkalischer Lösung konnte auf die Adsorptionskonformation der Additive zurückgeschlossen werden.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Zementierung von Tiefbohrungen

2.1.1 Erschließung von Erdöllagerstätten

Die Errichtung einer Bohrung zur Nutzbarmachung einer Öl- oder Gaslagerstätte erfolgt immer nach dem gleichen Prinzip [45, 46]. **Abbildung 2** zeigt schematisch die einzelnen Schritte bei der Erschließung und Förderung von Rohöl. Nach dem Aufbau einer Bohrplattform wird mit einem rotierenden Bohrmeißel („Rotary-Bohrverfahren“) eine vorher festgelegte Strecke abgeteuft. Gleichzeitig wird das Bohrloch mit einer sog. Bohrspülung behandelt, welche mehrere Funktionen übernimmt. Sie soll den Bohrmeißel kühlen und schmieren und gleichzeitig das Bohrklein an die Oberfläche transportieren. Weiterhin soll sie das Bohrloch stabilisieren und vor Beschädigungen schützen [47]. Abschließend werden genormte, miteinander verschraubbare Metallrohre (sog. „casings“) in das Bohrloch bis zur Bohrlochsohle eingeführt.

Um eine Abdichtung der Bohrung gegen gas- und wasserführende Schichten (sog. „zonal isolation“) zu gewährleisten, wird der Ringraum zwischen Casing und Gesteinswand mit Zement gefüllt [48, 49]. Die erste, dokumentierte Zementierung einer Ölbohrung wurde im Jahr 1903 von *Frank F. Hill (Union Oil Company)* im *Lompoc* Ölfeld, Kalifornien durchgeführt. Hierfür verwendete er eine einfache Mischung aus 30 Säcken reinem Portlandzement und Wasser. Damit füllte er ein bereits abgeteuftes Bohrloch und durchbohrte den erhärteten Zementstein nach 28 Tagen zur Öllagerstätte. Damit konnte er erfolgreich das Öl von einer darüber liegenden wasserführenden Schicht abgrenzen [48]. Später entwickelten *A. A. Perkins* und *E. P. Halliburton* das Prinzip der Ringraumzementierung (siehe **Abbildung 2**, oben rechts). Bei diesem Verfahren wird die flüssige Zementschlämme durch das Casing bis zur Bohrlochsohle gepumpt und von unten in den Raum zwischen Stahlrohr und Gesteinsformation gepresst.

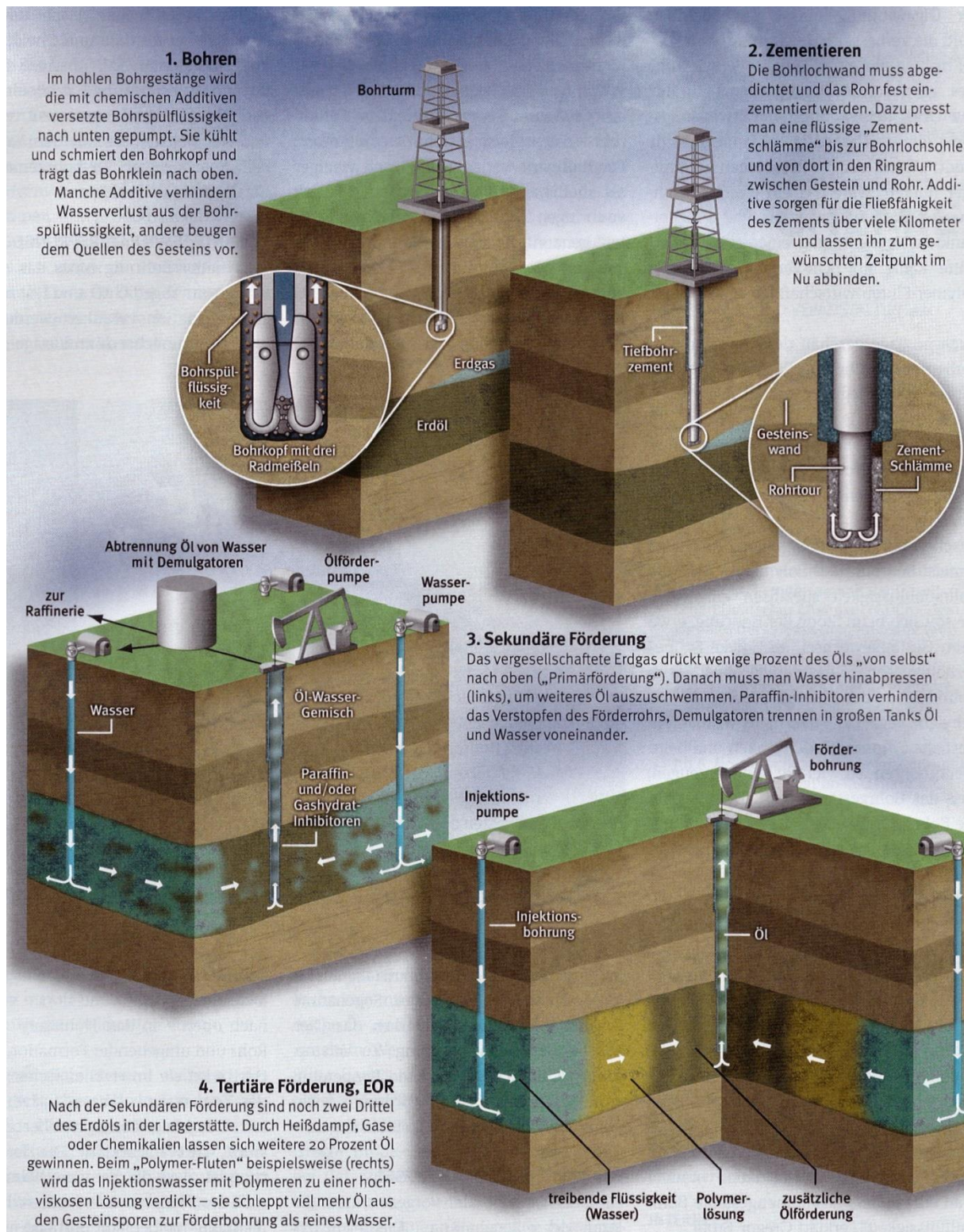


Abbildung 2: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte bei der Erschließung und Gewinnung von Rohöl [46]

Nach der Zementierung der Bohrung muss es dem Öl ermöglicht werden, von der Formation zum Bohrloch zu fließen. Das wird mit kleinen Sprengladungen in der

Bohrung erreicht, die nach ihrer Zündung das Casing, den erhärteten Zement und die umliegende Gesteinswand durchlöchern [50]. Ohne weitere Behandlung lassen sich anschließend während der sogenannten Primärförderung ca. 25 % des in der Lagerstätte befindlichen Öls fördern. Die Ausbeute lässt sich durch Sekundärförder-Techniken auf ca. 35 % erhöhen, wie zum Beispiel das Einpressen von Wasser in eine benachbarte Injektionsbohrung (siehe **Abbildung 2** unten links) [46], bei dem eine wandernde Wasserfront das Rohöl in Richtung Förderbohrung drückt [51].

Eine weitere Verbesserung der förderbaren Rohölmenge lässt sich nur durch den Einsatz spezieller Tertiärfördermethoden erzielen. Diese werden im Allgemeinen als „Enhanced Oil Recovery“ (EOR) bezeichnet [52, 53]. Hierzu gehören thermische Verfahren wie zum Beispiel die Wasserdampf-Injektion (engl. „steam injection“). Der heiße Dampf erwärmt das zähflüssige Öl und verringert seine Viskosität, sodass das Rohöl leichter in Richtung Förderbohrung fließen kann. Auch exotische Techniken wie das sogenannte „Fireflooding“ gehören zu den thermischen EOR-Methoden. Bei diesem Verfahren wird ein Feuer direkt in der Lagerstätte erzeugt und durch Einpressen von brennbaren Gasen wie Sauerstoff oder Erdgas am Leben erhalten. Die durch das Feuer freigesetzte thermische Energie führt ebenfalls zu einer Verringerung der Viskosität des Rohöls [54, 55]. Weitaus häufiger angewandte Techniken beruhen auf der Injektion von CO₂ oder von hochviskosen Polymerlösungen (auch „Polymerflooding“ genannt), die zum einen die Viskosität des Rohöls herabsetzen und zum anderen das Öl in Richtung Förderbohrung schieben. Durch den Einsatz von EOR kann die Ausbeute einer Lagerstätte bis maximal 55 % gesteigert werden. Die restlichen 45 % sind nach heutigem Stand der Technik grundsätzlich nicht förderbar [46].

Von allen Arbeitsabschnitten während der Erschließung und Förderung von Rohöl gilt die Zementierung wegen der hohen Bedeutung von „zonal isolation“ für die Sicherheit der Bohrung als wichtigster Schritt [49]. Aus diesem Grund werden die Zusammensetzung und Reaktivität von Tiefbohrzement in den nachfolgenden Kapiteln im Detail beschrieben.

2.1.2 Zusammensetzung und Klassifizierung von Tiefbohrzementen

Im allgemein werden in der Tiefbohrzementierung reine Portlandzemente verwendet. Diese bestehen zum größten Teil aus den kristallinen Klinkerphasen Alit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$), Belit ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$), Tricalciumaluminat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$) und Calciumaluminatferrit ($2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = \text{C}_2(\text{A},\text{F})$). Nebenbestandteile sind Freikalk (CaO) und Periklas (MgO) [56]. **Abbildung 3** zeigt das typische Bild eines Portlandzementkorns nach Anschliff und Färbung mittels 1,2-Cyclohexandiamin-N,N,N',N'-Tetraessigsäure-Di-Natriumsalz (CDTA) [57].



Abbildung 3: Mikroskopische Abbildung eines Portlandzementklinkers nach Anschliff und Färbung [57]

Tiefbohrzemente müssen, im Gegensatz zu normalen Bauzementen, ohne Zusatz von Sekundärroh- und/oder -brennstoffen hergestellt werden und gelten demnach allgemein als sehr reine Zemente [49]. Eine weitere Besonderheit ist ihr niedriger C_3A -Gehalt, welcher zu einem vergleichsweise langsamen Ansteifen der Zementschlämme führt und sie somit länger verpumpbar macht. Zusätzlich verbessert der erhöhte Ferrit-Gehalt die Korrosions- und Sulfatbeständigkeit des ausgehärteten Zementsteins.

Um dem Anwender eine einheitliche Qualität der Tiefbohrzemente zu garantieren, wurden Standardisierungen der verwendeten Bindemittel vorgenommen. Die gebräuchlichste Einteilung der verschiedenen Zemente ist die des *American Petroleum Institutes (API)*, in der acht unterschiedliche Klassen definiert werden, welche sich in ihrer Klinkerzusammensetzung und in ihrem Wasseranspruch deutlich unterscheiden [58]. In **Tabelle 3** sind die einzelnen API Zemente hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung, ihres Wasserbedarfs, ihre empfohlenen Bohrlochteufen sowie der idealen Bohrlochtemperaturen zusammengefasst. In der Praxis haben sich hauptsächlich die Zemente der Class G und H durchgesetzt.

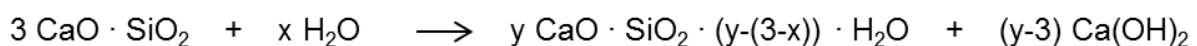
Tabelle 3: Einteilung der verschiedenen Arten von Tiefbohrzementen nach API Recommended Practice 10A [58]

| Zement der API Class | Durchschnittlicher Gehalt an Klinkerphasen [M.-%] | | | | Wasser- anspruch (w/z-Wert) | Empfohlene Bohrlochteufe [ft] | Temperatur- bereich [°C] |
|-------------------------|--|------------------|------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₂ (A,F) | | | |
| A | 53 | 24 | 8+ | 8 | 0,46 | 0 – 6.000 | 27 – 77 |
| B | 47 | 32 | 5- | 12 | 0,46 | 0 – 6.000 | 27 – 77 |
| C | 58 | 16 | 2 | 8 | 0,55 | 0 – 6.000 | 27 – 77 |
| D | 26 | 54 | 2 | 12 | 0,38 | 6.000 – 12.000 | 77 – 127 |
| E | 26 | 54 | 2 | 12 | 0,38 | 6.000 – 14.000 | 77 – 143 |
| F | 26 | 54 | 2 | 12 | 0,38 | 10.000 – 14.000 | 77 – 127 |
| G | 50 | 30 | 5 | 12 | 0,44 | 0 – 8.000 | 27 – 93 |
| H | 50 | 30 | 5 | 12 | 0,38 | 0 – 8.000 | 27 – 93 |

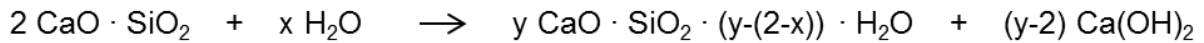
2.1.3 Hydratation von Portlandzement bei Raumtemperatur

Nach dem Vermischen von Zement und Wasser reagieren die Klinkerphasen zu wasserhaltigen Verbindungen, den sogenannten Hydratphasen. Diese bewirken das Erstarren und Erhärten des Zementleims zum festen Zementstein [56].

Bei der Hydratation der Silikate entstehen je nach eingesetzter Wassermenge unterschiedliche Hydratphasen (durchschnittliche Zusammensetzung: C_{1,7}SH_x). Ihre chemischen Reaktionen sind in **Gleichung 1** und **Gleichung 2** zusammengefasst.



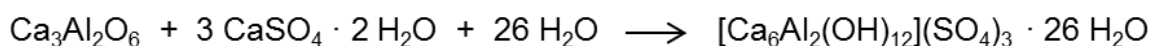
Gleichung 1: Hydratation von C₃S zu C-S-H-Phasen und Portlandit



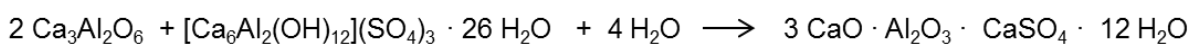
Gleichung 2: Hydratation von C₂S zu C-S-H-Phasen und Portlandit

Der Hauptunterschied bezüglich der Hydratation von Alit (C₃S) und Belit (C₂S) ist, dass das C₃S besser wasserlöslich ist und somit weitaus schneller reagieren kann. Als Nebenprodukt der Hydratation der silikatischen Klinkerphasen entsteht Portlandit (Ca(OH)₂), welcher den sehr hohen pH-Wert (> 12,5) des Zementleims bedingt [59]. Die C-S-H-Phasen bilden mit der Zeit ein dichtes Kristallgefüge, welches hauptsächlich für die Festigkeitsentwicklung des Zements verantwortlich ist [56, 60, 61].

Die Hydratation des C₃A hängt stark von der Menge an zugesetztem Sulfatträger (meist CaSO₄ · n H₂O) ab. Bei niedrigen Sulfat-Konzentrationen reagiert die Aluminat-Phase sehr schnell zu dünntafeligen, großen Calciumaluminathydrat-Kristallen, welche den Porenraum überbrücken und somit schnell zu einem Erstarren des Zementleims führen. Durch Zugabe von Sulfat-Trägern kommt es auf der Oberfläche der C₃A-Phasen zur Bildung von Ettringit (Tricalciumaluminatrisulfat, AF_t) (siehe **Gleichung 3**) [62]. Hierdurch wird eine verlängerte Verarbeitbarkeit des Zements gewährleistet. Nach einiger Zeit verringert sich die Sulfat-Konzentration in der Zementporenlösung und Ettringit wandelt sich in das stabilere Calciumaluminatmonosulfat (Monosulfat, AF_m) um (**Gleichung 4**) [56].



Gleichung 3: Bildung von Ettringit aus C₃A und Gips



Gleichung 4: Umwandlung von Ettringit in Monosulfat

Die Hydratation des C₂(A,F) ist bis heute nicht endgültig aufgeklärt. Vor allem der Verbleib des Eisens wird kontrovers diskutiert. Im Allgemeinen existieren zwei Modelle, die den Reaktionsmechanismus der Ferrit-Phase beschreiben. *H. F. W. Taylor* sieht die Reaktion von C₂(A,F) mit Sulfat analog zur Reaktion von C₃A. Hierbei bildet sich zuerst ein „Eisenettringit“, welches sich nach einiger Zeit in

„Eisenmonosulfat“ umwandelt und zuletzt amorphes Eisen-Aluminiumhydroxyd bildet [63]. *J. Stark* beschreibt einen abweichenden Mechanismus. Hier wird das Aluminium aus der Ferrit-Phase ausgelaugt und bildet mit den in der Porenlösung vorhandenen Calcium- und Sulfat-Ionen eisenfreies Ettringit. Dieses kann sich dann analog zu **Gleichung 4** in eisenfreies Monosulfat umwandeln. Zurück bleiben $C_2(A,F)$ -Körner, welche stark mit Eisen angereichert sind [59]. Beide Theorien unterscheiden sich allerdings nicht in den Endprodukten Ettringit (eisenhaltig oder -frei) und Calciumaluminatmonosulfat .

2.1.4 Hydratation von Portlandzement bei hohen Temperaturen

Bei Öl- und Gasbohrungen steigen mit größer werdenden Teufen die Temperatur und der Druck stark an. Ab einer Temperatur von ca. 120 °C wandeln sich die C-S-H-Phasen in Hydratationsprodukte mit höherem Calcium-Gehalt um [64-67]. So bildet reines β - C_2S im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C hauptsächlich α - C_2SH [68]. Bei C_3S entstehen nebeneinander zwei neue Phasen, Jaffeite ($Ca_6Si_2O_7(OH)_6$) und ebenfalls α - C_2SH . Unter hohen Drücken, welche häufig in Bohrlöchern anzutreffen sind, ist allerdings die Bildung von α - C_2SH aufgrund dessen geringerem molaren Volumen bevorzugt [69]. Dieses neu gebildete α - C_2SH besitzt eine höhere Kristallinität und Dichte als die unter Normalbedingungen entstehenden C-S-H Phasen (siehe **Abbildung 4**), wodurch es zu starkem Schwinden und zu einem Verlust der Festigkeit („strength retrogression“) des ausgehärteten Zementsteins kommt.

Der Festigkeitsverlust kann durch die Zugabe von 30 – 40 M.-% Mikrosilika (bezogen auf den Zementgehalt) verhindert werden [70-72]. Neueste Untersuchungen zeigen allerdings, dass die bisher bei realen Tiefbohrungen praktizierte Zugabe von 35 – 40 % bwoc („by weight of cement“) Mikrosilika viel zu gering ist. So beschreiben *Iverson et al.*, dass ab Temperaturen von 290 °C Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften des abgebundenen Zements nur durch eine Mikrosilika-Zugabe von ≥ 50 % bwoc erzielt werden können [73].

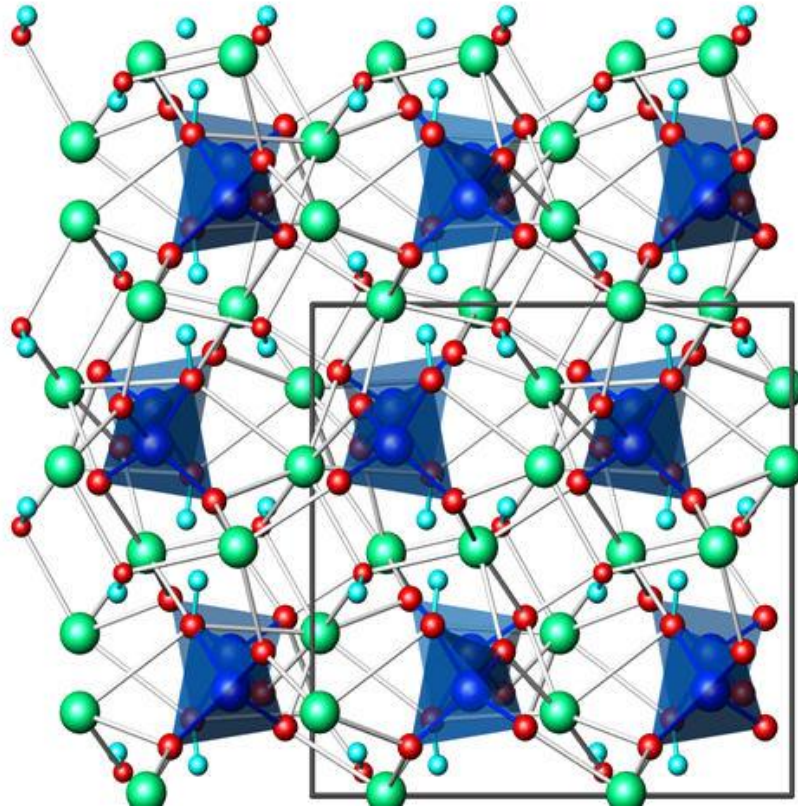


Abbildung 4: Kristallstruktur von α -C₂SH (Ca₂[SiO₃(OH)](OH)). Türkis: Wasserstoff; Grün: Silicium; Rot: Sauerstoff [74]

Durch die Zugabe von Silika verringert sich das CaO : SiO₂ Verhältnis von 1,5 auf unter 1,0, wodurch α -C₂S nicht mehr gebildet werden kann. Stattdessen entsteht Tobermorit (C₅S₆H₉) als bevorzugte Phase, welches gute Festigkeitswerte liefert [75-77]. Weiterhin wird durch die Bildung von Tobermorit Portlandit verbraucht. Dies kann sowohl positive als auch negative Folgen für die Dichtigkeit der Zementierung haben. Zum einen führt eine Verringerung an Ca(OH)₂ zu einer geringen Expansion des Zementsteins, wodurch der Ringraum zwischen Casing und Formation besser abgedichtet wird [72, 78]. Andererseits geht der Alkalischutz des Zements verloren, wodurch das Stahl-Casing leichter durch aggressive Medien angegriffen werden kann [56].

Ab Temperaturen von 150 °C reagiert der Tobermorit mit restlichem Portlandit zu Xonolith (C₆S₆H), was ein starkes Schwinden des Zementmantels bedingt und somit zu einem Verlust der Dichtigkeit der Zementierung führen kann. Dieser Effekt kann durch die Zugabe von Aluminium aufgehoben werden [79-81]. Durch chemische Analysen konnte belegt werden, dass das zugesetzte Al³⁺ hauptsächlich mit Silicium

austauscht [82]. Neuere NMR-Studien belegen weiterhin, dass kein Austausch zwischen Aluminium- und Calcium-Ionen stattfindet, und dass deshalb Hydroxid-Ionen durch O^{2-} substituiert sein müssen, um einen Ladungsausgleich herzustellen [83]. Auf diese Weise kann bis zu maximal 20 % Aluminium in die Tobermorit-Struktur eingebaut werden, wobei allerdings nur die ersten 8 % zur Verbesserung der Materialeigenschaften des Zements beitragen [79, 84].

Ab Temperaturen von 250 °C bildet sich Truscottit ($C_7S_{12}H_3$). Diese Phase verleiht dem ausgehärteten Zementstein eine sehr geringe Permeabilität gegen Wasser und erhöht somit die Dichtigkeit der Zementierung [85, 86]. Über einer Temperatur von 370 °C zersetzt sich Truscottit und nur noch Xonolith sowie Quarz sind zu beobachten. Neben den hier beschriebenen Hauptphasen können bei hohen Temperaturen weitere Phasen wie Pectolit (NaC_4S_6H), Scawtit ($C_7S_6CH_2$), Reyerit ($KC_{14}S_{24}H_5$), Kilchaonit (ungefähre Zusammensetzung C_3S_2H) und Calcio-Chrondrodit (ungefähre Zusammensetzung C_5S_2H) gebildet werden, welche selbst in geringen Mengen die mechanischen Eigenschaften des Zements beeinflussen können. So bedingt die Bildung von Pectolit eine bessere Korrosionsbeständigkeit des Zementmantels gegen salzhaltige Lagerstättenwässer sowie eine geringe Expansion der Zementmatrix, was wiederum zu einer verbesserten Dichtigkeit der Zementierung führen kann [87, 88]. Auf der anderen Seite verbessert das Vorhandensein von Scawtit die Druckfestigkeit des erhärteten Zementsteins [89]. Nähert sich die Temperatur 400 °C, zerfällt Xonolith und der Zementstein beginnt sich zu zersetzen. Ab einer Temperatur über 750 °C können keine C-S-H-Phasen mehr gefunden werden [90].

Die Calciumaluminathydrate zeigen bei hohen Temperaturen ebenfalls veränderte Zusammensetzungen. So wandelt sich das C_2AH_8 in den deutlich stabileren Katoit (C_3AH_6) um, welcher bis 210 °C stabil ist [57]. Bei Temperaturen größer 210 °C zersetzt sich der Katoit unter Abgabe von $Ca(OH)_2$ in das orthorhombische C_4A_3H . Auch der Ettringit ist bei hohen Temperaturen nicht mehr stabil. Für dieses Phänomen sind neben der Temperatur auch der Druck und die Feuchte im System entscheidend [91, 92]. So neigt der Ettringit bei tieferen Temperaturen und Drücken zur Entwässerung und bildet Monosulfat [92]. Bei hohen Temperaturen und Drücken kann mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) allerdings weder Ettringit noch Monosulfat beobachtet werden. Hierfür lieferten *Glasser et al.* eine mögliche

Erklärung [93, 94]. Sie konnten eine deutliche Verringerung des Wassergehalts auf 11 – 13 Mol H₂O zeigen, wodurch das nadelförmige Erscheinungsbild des Ettringits verändert wird. Hierdurch entsteht ein neues, röntgenamorphes Zerfallsprodukt, das Metaettringit.

2.2 Additive für Tiefbohrzemente

Chemische Zusatzmittel werden in allen Schritten der Gewinnung von Rohöl und Erdgas eingesetzt [95]. Die Zugabe spezifischer Additive zu Tiefbohrzement verändert die Eigenschaften der Schlämme (z.B. Viskosität, Wasserretention oder Abbindezeit) oder des abgebundenen Zementsteins, wie Permeabilität oder Druckfestigkeit, und gewährleistet hierdurch eine erfolgreiche und sichere Zementierung der Bohrung [96].

Bei vielen der verwendeten Additive handelt es sich um anionische Polyelektrolyte, welche mit positiv geladenen Zementkornoberflächen wechselwirken können. Dieses Phänomen kann durch verschiedene Effekte wie elektrostatische Anziehung, Van-der-Waals Wechselwirkungen, Bildung von Ionenpaaren, Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen oder Komplexbildung erklärt werden [97]. Wegen des Einflusses auf die Wirksamkeit der Zusatzmittel ist die Adsorption auf aluminatischen Klinkerphasen (C₃A und C₄AF) sowie deren Hydratationsprodukten (z.B. Ettringit) eine der bedeutsamsten Wechselwirkungen. Sie soll im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

2.2.1 Adsorption anionischer Zusatzmittel

Durch Hydratationsreaktionen von Zement mit Wasser entstehen in der Porenlösung hohe Konzentrationen an Kationen wie zum Beispiel an Ca²⁺. Dieses adsorbiert nach dem *Gouy-Chapman* Modell bevorzugt an sich bildendem Ettringit und bedingt somit eine positiv geladene Ionenschicht auf der Oberfläche der Zementkörner [98]. Auf dieser Ionenschicht (auch Stern-Schicht genannt) können, wegen der elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen der Oberfläche und den Polyelektrolyten, anionische Polymere adsorbieren [99, 100].

Durch die Adsorption werden die Polymere in einer bestimmten Art auf der Oberfläche der Zementpartikel gebunden. Hierbei unterscheidet man drei verschiedene Adsorptionskonformationen, welche durch die Größe, Ladung und Flexibilität der Polymere sowie durch die Anwesenheit kleiner Anionen (z.B. Sulfat) und dem pH-Wert des umgebenden Mediums beeinflusst werden können [101, 102]. Diese sind in **Abbildung 5** dargestellt.

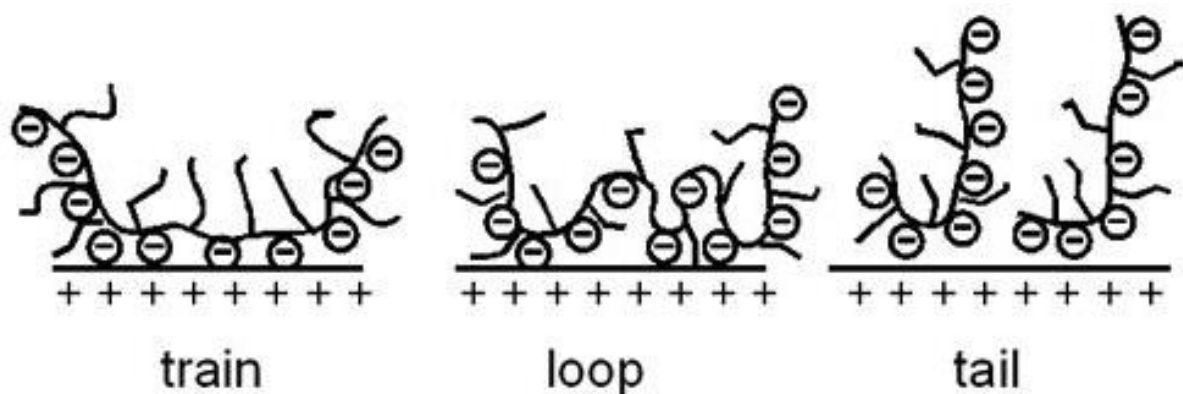


Abbildung 5: Adsorptionskonformationen von anionischen Polyelektrolyten auf positiv geladenen Oberflächen [103]

Die „train“ (Schleppzug-) Konformation entsteht, wenn das Polymer eine hohe Ladungsmenge aufweist oder wenn die Adsorptionsfläche sehr groß ist. Hierdurch kann fast die ganze Polymerkette auf der Oberfläche ankern, was eine dicht gepackte Polyelektrolytschicht auf den Partikeln bedingt [104]. Werden die Adsorptionsplätze kleiner und haben eine gewisse Entfernung zueinander, ist eine Adsorption in der „loop“ (Schlaufen-) Konformation wahrscheinlich. Hier können nur einige Abschnitte der Polymerkette auf der Oberfläche adsorbieren, der Rest ragt in Schlaufen in das umgebende Medium hinein. Die Wechselwirkungen zwischen Partikeloberfläche und Polyelektrolyt werden aufgrund der verringerten Anzahl an Ankerpositionen geringer, wodurch eine eher locker gebundene Polymerschicht entsteht [102, 105]. Liegen die Ankerplätze auf der Oberfläche weit auseinander, kommt es zur so genannten „tail“ (Kopf-) Adsorption. Nur wenige Ankergruppen des Polymers adsorbieren und das restliche Molekül steht weit von der Oberfläche ab [106, 107].

Neben der Adsorptionskonformation der Polymere spielt deren Struktur in Lösung eine wichtige Rolle. Ein Modell zu dessen Bestimmung wurde im Jahr 1983 von *W. Burchard* eingeführt [108]. Laut dieser Studie ist die Struktur von Polymeren in Lösung von deren Gyrationradius R_g und ihrem hydrodynamischen Radius R_h abhängig. Der Gyrationradius berechnet sich aus dem Abstand der Segmente der Hauptkette zum Schwerpunkt des Moleküls und beschreibt somit die Größe des Polymers. Der hydrodynamische Radius ergibt sich hingegen aus der Durchströmungstiefe des Lösungsmittels in das Makromolekül. Mit Hilfe dieser beiden molekularen Parameter lässt sich der sog. *Burchard-Parameter* nach **Gleichung 5** berechnen, welcher ein Maß für die Lösungsstruktur darstellt.

$$\text{Burchard-Parameter} = \frac{R_g}{R_h}$$

Gleichung 5: Berechnung des *Burchard-Parameters*

Tabelle 4 zeigt eine Zusammenfassung typischer Strukturen gelöster Polymere und den dazugehörigen *Burchard-Parameter* [109].

Tabelle 4: Typische Lösungsstrukturen von Polymeren sowie die dazugehörigen *Burchard-Parameter* [109]

| Lösungsstruktur | <i>Burchard-Parameter</i> |
|--|---------------------------|
| Steife Kette | 2,2 |
| Lineares, statistisches Knäuel | 1,5 – 2,04 |
| Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel | < 1,5 |
| Enges Knäuel / sternförmig verzweigtes Molekül | 1,0 |
| Kompakte Kugel | 0,778 |
| Mikrogele, globuläre Struktur | 0,3 – 0,5 |

2.2.2 Adsorbierte Schichtdicken

Durch die Adsorption der Additive bildet sich eine Polymerschicht mit spezifischer Dicke (= adsorbierte Schichtdicke) auf den Zementhydrat-Phasen. Die Beschaffenheit und Dicke dieser Schicht sind entscheidend für die Wirksamkeit vieler Zusatzmittel. Ein Beispiel hierfür sind kammförmige Copolymere (sog. Polycarboxylate), welche als Fließmittel in der Bauindustrie eingesetzt werden [110]. Diese adsorbieren mit ihrem negativ geladenen Polymerrückgrat (engl. „backbone“) auf dem Bindemittel, während ihre ungeladenen Seitenketten frei in den Porenzwischenraum herausragen können. Ihre Wirksamkeit beruht demnach auf einer sterischen Abstoßung zwischen den einzelnen Zementpartikeln, wie in **Abbildung 6** dargestellt [111].

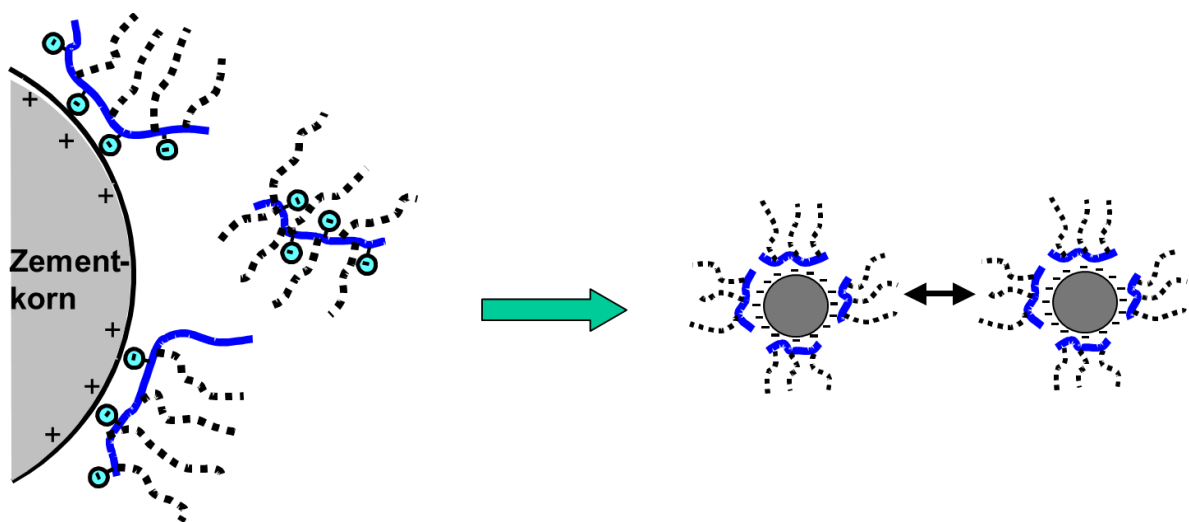


Abbildung 6: Schematische Darstellung der sterischen Abstoßung zweier mit adsorbierten PCEs beladene Zementpartikeln [112]

In diesem Fall kann das Gesamtpotential der Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln V_T mittels **Gleichung 6** beschrieben werden. Hierbei steht V_A für die anziehenden Van der Waals Kräfte, V_{elec} für die elektrostatischen und V_{steric} für die sterischen Abstoßungskräfte [113].

$$V_T = V_A + V_{\text{elec}} + V_{\text{steric}}$$

Gleichung 6: Gesamtpotential V_T der Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln

Die Werte der Van der Waals Kräfte können berechnet werden und die elektrostatischen Abstoßungskräfte sind mittels Zeta-Potentialmessungen bestimmbar. Die Kräfte der sterischen Abstoßung hingegen sind meist nicht einfach zu ermitteln. Nach **Gleichung 7** lassen sie sich aus der Konzentration des Adsorbats in der adsorbierten Schicht C_V , dem molekularen Volumen der Lösungsmittelmoleküle v_1 , der Dichte des Adsorbenten ρ_2 , dem Entropieparameter Ψ_1 , dem Parameter für die Enthalpie κ_1 , dem Radius der adsorbierten Adsorbat-Partikel R , dem Zwischenraum zwischen zwei Adsorbat-Partikeln a und der adsorbierten Schichtdicke δ berechnen. Hierbei ist die Messung der adsorbierten Schichtdicken experimentell äußerst schwierig. Aus diesem Grund konnten die sterischen Abstoßungskräfte nur in seltenen Fällen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. „atomic force microscopy“, AFM) bestimmt werden [114].

$$V_{\text{steric}} = \frac{4 kTC_V^2}{3v_1^2\rho_2^2} (\Psi_1 - \kappa_1) (\delta - a)^2 \left(3R + 2\delta + \frac{a}{2}\right)$$

Gleichung 7: Potential der sterischen Abstoßung V_{steric} zwischen zwei Partikeln

Die Polymeradsorption an positiv geladenen Bindemittel-Oberflächen spielt auch für die Wirksamkeit vieler Wasserretentionsmittel eine entscheidende Rolle. Diese Zusatzmittel verringern durch Adsorption den Porendurchmesser im Zementfilterkuchen. Hierdurch wird die Migration von Wasser behindert, sodass eine vollständige Entwässerung der Zementschlämme nicht stattfinden kann [115, 116]. Der genaue Wirkmechanismus der Wasserretentionsmittel wird im **Kapitel 2.4.1** näher erläutert.

Um ein besseres Verständnis der Wirksamkeit aller adsorptiv wirkenden Zusatzmittel zu erhalten, müssen die adsorbierten Schichtdicken dieser Polymere bekannt sein. In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Messung der adsorbierten

Schichtdicken von Polymeren beschrieben. Eine der frühesten Techniken ist die Bestimmung mittels Ultrazentrifuge [117]. Hierbei wird der Sedimentationskoeffizient von Nanopartikeln mit und ohne adsorbierte Polyelektrolyte gegen eine Partikelkonzentration von Null extrapoliert. Der große Nachteil dieser Methode ist die notwendige Voraussetzung, dass das molare Volumen der Polymere in der adsorbierten Schicht gleich dem molaren Volumen in der Lösung ist. Dies trifft allerdings für reale Polymersuspensionen meist nicht zu [118].

Eine weitere frühe Methode ist die Elektrophorese [118]. Hierbei bedingt die Polymeradsorption eine Verschiebung der Scherebene und somit eine Verringerung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Partikel, wodurch das Zeta-Potential ebenfalls erniedrigt wird. Um aus dieser Veränderung die adsorbierte Schichtdicke berechnen zu können, müssen allerdings drei Annahmen getroffen werden: 1. die Polymeradsorption verändert die Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche nicht, 2. das Polymer verändert die spezifische Adsorption kleinerer Ionen in der Stern-Schicht nicht, und 3. die Adsorption verändert die Ladungsverteilung im diffusen Bereich der Doppelschicht nicht. In realen Systemen ist vor allem die 3. Annahme sehr unwahrscheinlich, wodurch diese Methode zu äußerst ungenauen Messergebnissen führen kann.

Gute Ergebnisse hingegen liefert die dynamische Lichtstreuung (engl. „dynamic light scattering“, DLS) [118, 119]. Diese Methode beruht auf der Messung der Intensität eines von der Probe gestreuten Laserstrahls. Trifft Licht auf kleine Partikel (z.B. Nanopartikel-Suspensionen oder Makromoleküle in Lösung), kommt es aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung zu kleinen Fluktuationen in der Streulichtintensität, welche zeitlich aufgelöst gemessen werden können. Es ist somit möglich, die Bewegung und den Diffusionskoeffizienten der Teilchen zu bestimmen. Da unterschiedliche Molekülgrößen sich stark in ihrer Schwingungsfrequenz unterscheiden, können mit Hilfe der ermittelten Diffusionskoeffizienten D , unter Berücksichtigung der *Stokes-Einstein-Gleichung*, die hydrodynamischen Radien R_h der Partikel in verdünnten Lösungen bestimmt werden (siehe **Gleichung 8**) [109]. In dieser Gleichung steht k_B für die *Boltzmann*-Konstante, T für die Temperatur in Kelvin, f für den Reibungskoeffizienten und η_A für die Viskosität des umgebenden Mediums.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f} = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \cdot \eta_A \cdot R_h}$$

Gleichung 8: *Stokes-Einstein-Gleichung* zur Bestimmung der Partikelgröße (hydrodynamischer Radius R_h) mittels dynamischer Lichtstreuung [109]

Die DLS-Methode benötigt als Adsorptionsmittel monodisperse Nanopartikel mit kleiner Partikelgröße (< 100 nm). Dies ist wichtig, um kleine Veränderungen der Partikelgröße, welche durch die Adsorption von Polymeren verursacht werden, reproduzierbar erfassen zu können. Mit Hilfe dieser Technik konnten bereits die adsorbierten Schichtdicken von nichtionischen Polymeren wie z.B. von Poly(vinylalkohol) [120, 121] oder Poly(ethylenoxid) [122, 123] auf Polystyrol-Nanopartikeln oder auf kolloidalem SiO₂ bei neutralen pH-Bedingungen gemessen werden [124]. Es existieren allerdings keine Studien, welche sich mit der Bestimmung adsorbierter Schichtdicken von anionischen Zementzusatzmitteln mittels DLS befassen.

Neue Ansätze zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicken von polymeren Zementadditiven beruhen auf der Rasterkraftmikroskopie, welche von *Ducker et al.* im Jahre 1991 erstmals durchgeführt wurde [125]. Mit derselben Methode konnten *L. Ferrari et al.* die Dispersionskräfte von Polycarboxylat-Fließmitteln [126] und des Weiteren die als Ankerplätze bevorzugten Zementhydratphasen bestimmen [127]. Andere Autoren die Rasterkraftmikroskopie, um die Schichtdicken verschiedener Fließmittel wie Lignosulfonate oder Polycarboxylate auf MgO-Partikeln in Wasser oder synthetischer Zementporenlösung zu messen [128, 129]. Diese Technik erzielte allerdings sehr kleine Werte für die adsorbierten Schichtdicken von Polycarboxylaten (~ 1 – 4 nm), welche deutlich niedriger liegen als die theoretischen Seitenkettenlängen dieser Moleküle (5 – 10 nm). Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte eine Verknäuelung der Seitenketten oder ein Zusammendrücken der Polymerschichten durch die negativ geladene AFM-Spitze sein. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse dieser AFM-Messungen umstritten. Andere, kürzlich erschienene Studien befassen sich mit der Bestimmung der adsorbierten Schichtdicken von Polyelektrolyten und Proteinen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. „X-ray photoelectron spectroscopy“, XPS) [130, 131]. Diese Methode scheint gute Ergebnisse zu liefern, wie *Z. Li et al.*

am Beispiel der Lignosulfonate mit einer adsorbierte Schichtdicke auf einem organischen Pulver ($C_{21}H_{22}ClNO_4$) zwischen 2 und 6 nm zeigten [132]. Sie benötigt allerdings komplizierte und teure Geräte und ist somit in vielen Fällen nicht zugänglich.

Trotz moderner Techniken ist es nicht möglich, die adsorbierten Schichtdicken auf Zementpartikeln in wässriger Suspension direkt zu messen, da sich Zementkörner permanent in ihrer Oberflächenzusammensetzung verändern (Hydratationsreaktionen) und somit stabile Ergebnisse verhindern. Auch eine Bestimmung der Schichtdicken im stark alkalischen Milieu der Zementporenlösung ($pH \sim 13$) gestaltet sich schwierig, da die meisten Nanopartikel wie z.B. SiO_2 in solcher Umgebung nicht stabil sind. Deshalb müssen neue Messmethoden entwickelt werden, welche die Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von Zement-Zusatzmitteln unter realitätsnahen Bedingungen (hoher pH-Wert und hohe Ionenkonzentrationen) erlauben.

2.3 Hydratationsverzögerer

Tiefbohrzementschlämmen werden über weite Strecken in immer größere Teufen verpumpt. Während des Pumpvorgangs muss die Schlämme auch bei hohen Temperaturen und Drücken flüssig bleiben, um eine vollständige Zementierung und damit eine gute Abdichtung des Bohrlochs gewährleisten zu können. Sobald diese an Ihrem Zielort angelangt ist, muss der Zementleim schnell abbinden und Festigkeit entwickeln, um die Wartezeit und somit auch die Kosten der Bohrung zu minimieren. Zum Einstellen dieser Eigenschaften der Zementschlämme werden sog. Verzögerer (engl. „retarder“) beigemischt [49]. Ein genaues Verständnis der verschiedenen Wirkprinzipien aller als Verzögerer eingesetzten Verbindungen ist unerlässlich, um eine sichere und erfolgreiche Bohrlochzementierung garantieren zu können.

2.3.1 Wirkmechanismen von Verzögerern

Derzeit sind vier Mechanismen zur Verzögerung von Portland-Zement bekannt [49]. Der erste wird mittels einer „Adsorptions-Theorie“ beschrieben. Hierbei adsorbiert der Verzögerer auf der Oberfläche des Zements und bildet somit eine organische

Schutzschicht, welche den Zutritt von Wasser zu den nicht reagierten Klinkerphasen behindert [133]. Der zweite Wirkmechanismus beinhaltet eine *Komplexbildung* des Verzögerers mit Calcium-Ionen, was zu einer Verringerung der Konzentration an freiem Calcium führt. Dies erschwert die Entstehung einer übersättigten Lösung und somit z.B. die Kristallisation der Calcium-Silicat-Hydratphasen [49, 134]. Die *Kristallkeim-Theorie* beschreibt eine Adsorption des Verzögerers auf sich bildende Hydratationsprodukte. Es entsteht eine organische Schicht, durch die ein Weiterwachsen der Kristalle unterdrückt wird [135]. Die vierte Möglichkeit (*Ausfällungstheorie*) ist die Bildung schwer löslicher Verzögerer-Komplexe mit Ca^{2+} - und/oder OH^- -Ionen, welche aus der Lösung ausfallen. Dieser Niederschlag verhindert anschließend den Wasserzutritt zu den Klinkerphasen und somit die Weiterreaktion zu neuen Hydratphasen. Nach einiger Zeit bricht die Schutzschicht auf, da unter ihr, auf Grund fortschreitender Diffusion, hohe Drücke entstehen. Anschließend verläuft die Hydratation des Zements wieder in normaler Geschwindigkeit [136].

Neue Untersuchungen von *Bishop et al.* legen einen fünften Wirkmechanismus der Verzögerung von Zement nahe [137, 138]. Im sog. „*dissolution-precipitation process*“ wird dem Zementkorn durch den Verzögerer Calcium entzogen. Hierdurch entsteht eine aluminiumreiche Oberfläche. Anschließend fällt der Verzögerer als Calcium-Komplex aus und bindet an die Al-reichen Oberflächen der Zementkörner. Es entsteht eine starke Diffusionsbarriere, welche den Wasserzutritt und das Wachstum von Kristallkeimen verhindert.

2.3.2 Typische Produkte

In der Tiefbohrzementierung werden eine Vielzahl unterschiedlichster Verzögerer eingesetzt. Welchem Wirkmechanismus diese Zusatzmittel zugeordnet werden können ist in den meisten Fällen noch nicht vollständig aufgeklärt. Zudem haben viele Verzögerermoleküle eine geringe Temperaturstabilität, was deren Einsatz in tiefen Bohrungen unmöglich macht. Nachfolgend sind die wichtigsten Klassen an Verzögerern aufgeführt.

2.3.2.1 Lignosulfonate

Den größten Anteil der in der Tiefbohrzementierung verwendeten Verzögerer stellen die Calcium- oder Natrium-Salze der Lignosulfonate dar. Hierbei handelt es sich um Biopolymere mit Molmassen zwischen 20.000 und 100.000 Da, die aus Holz gewonnen werden können. Abhängig von der chemischen Struktur (Molmasse, Sulfonierungsgrad) und dem Grad an Verunreinigungen (z.B. Zucker) können Lignosulfonate in Bohrlöchern bis maximal 122 °C verwendet werden. Durch eine Beimischung von Natriumborat lässt sich ihre verzögernde Wirkung bis zu einer Temperatur von maximal 315 °C sicherstellen [49]. **Abbildung 7** zeigt die chemische Grundstruktur der Lignosulfonate (hier: Natrium-Salz).

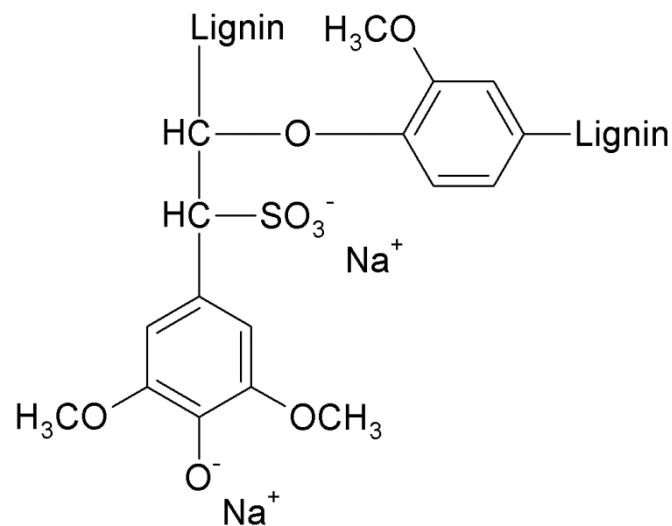


Abbildung 7: Chemische Grundstruktur eines Natrium-Lignosulfonats

Der Wirkmechanismus der Lignosulfonat-Verzögerer ist bis heute umstritten. Da es sich bei Lignosulfonaten um Naturprodukte handelt, enthalten kommerzielle Produkte häufig Zuckerverunreinigungen, wie Xylose, Arabinose, Mannose, Glucose, Fruktose, Galaktose und viele mehr [139, 140]. Diese können, wie später in **Kapitel 2.3.2.3** beschrieben, einen stark verzögernden Effekt auf die Zementhydratation ausüben.

Reines Lignosulfonat beeinflusst hauptsächlich die Hydratation der C₃S-Klinkerphase, indem es die durch Osmose gesteuerte dormante bzw. Induktionsperiode verlängert [141, 142]. Frühe Studien zeigen, dass Lignosulfonat-

Moleküle auf den frisch gebildeten C-S-H-Phasen adsorbieren und somit eine organische Schicht mit geringer Wasserpermeabilität bilden, wodurch eine weitere Hydratation des Zements behindert wird [143, 144].

Eine neue Studie belegt, dass das Lignosulfonat in Gegenwart von Calcium-Ionen große Agglomerate bilden kann [145]. Diese sind im alkalischen Milieu schwer löslich und fallen aus der Zementporenlösung aus. Hierdurch entsteht eine Diffusionsbarriere auf den Zementkornoberflächen und das Abbinden des Zements wird verzögert. **Abbildung 8** zeigt die REM-Aufnahme des Filterkuchens einer Zementschlämme, welche mit 0,2 % bwoc Na-Lignosulfonat-Verzögerer versetzt wurde. In dieser Aufnahme ist der organische Niederschlag deutlich zu erkennen.

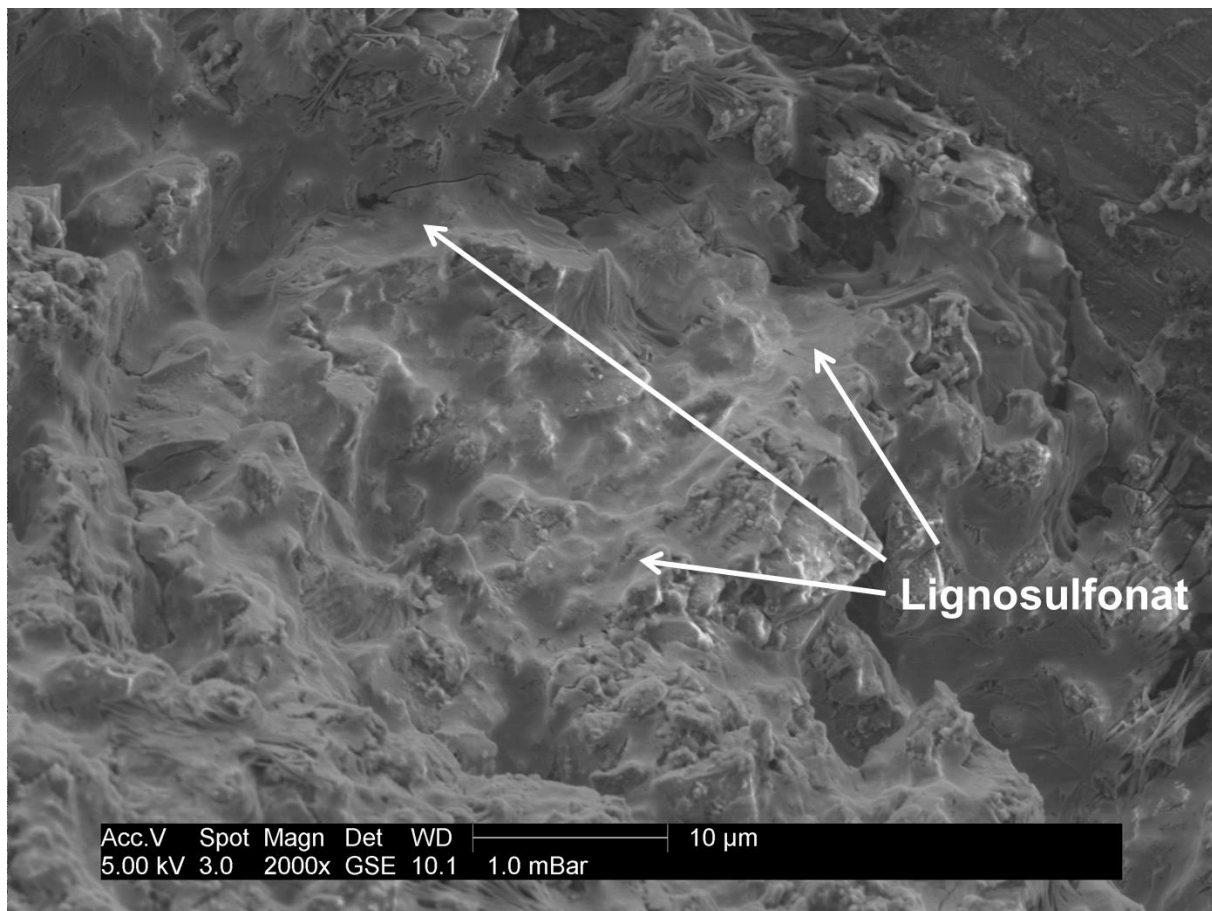


Abbildung 8: REM-Aufnahme einer Zementoberfläche mit 0,2 % bwoc Natrium-Lignosulfonat (w/z = 0,44) [145]

2.3.2.2 α -Hydroxycarbonsäuren

Typische Vertreter der α -Hydroxycarbonsäuren sind Zitronensäure, Weinsäure und Gluconsäure. Ihre chemischen Strukturen sind in **Abbildung 9** zusammengefasst. Üblicherweise werden sie bis zu Temperaturen von 150 °C eingesetzt [49].

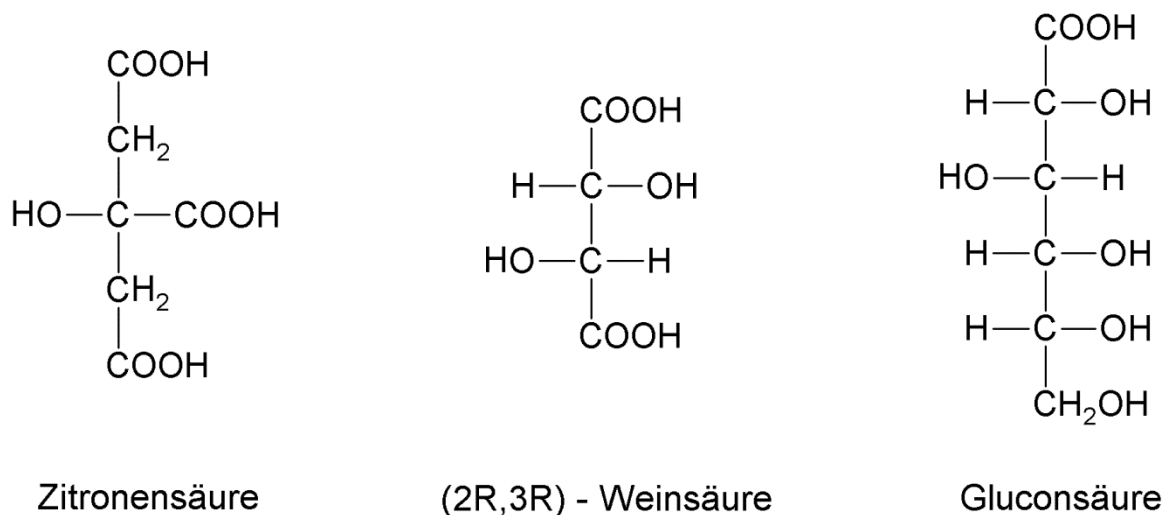


Abbildung 9: Chemische Strukturen der Zitronensäure (links), der (2R,3R)-Weinsäure (mitte) und der Gluconsäure (rechts)

Die Wirkung der Hydroxycarbonsäuren ist häufig auf mehrere Mechanismen zurückzuführen [146]. So zeigen Zeta-Potentialmessungen, dass Zitronensäure auf den positiv geladenen Bindemittelkörnern adsorbieren kann [147]. Auch eine Adsorption der Carbonsäuren auf entstehende Hydrat-Phasen konnte bereits beobachtet werden [148]. Die Fähigkeit der α -Hydroxycarbonsäuren, Calcium-Ionen zu komplexieren, scheint jedoch der wichtigste Faktor für deren verzögernden Effekt zu sein [136, 138]. Hierbei entstehen, abhängig von der Stöchiometrie der Verzögerer, lösliche oder unlösliche Komplexe. **Abbildung 10** zeigt als Beispiel die 3-dimensionale Struktur eines Calcium-Zitrat-Komplexes [149]. In beiden Fällen wird die Konzentration an freien Ca^{2+} -Ionen in der Lösung reduziert und somit die Bildung der Zementhydratphasen verhindert. Bilden sich Neutralkomplexe aus Verzögerer und Calcium-Ionen, lagert sich der entstehende Niederschlag an den Zementkornoberflächen an und bildet eine organische Diffusionsbarriere. Dies unterdrückt ebenfalls die Hydratation des Zements.

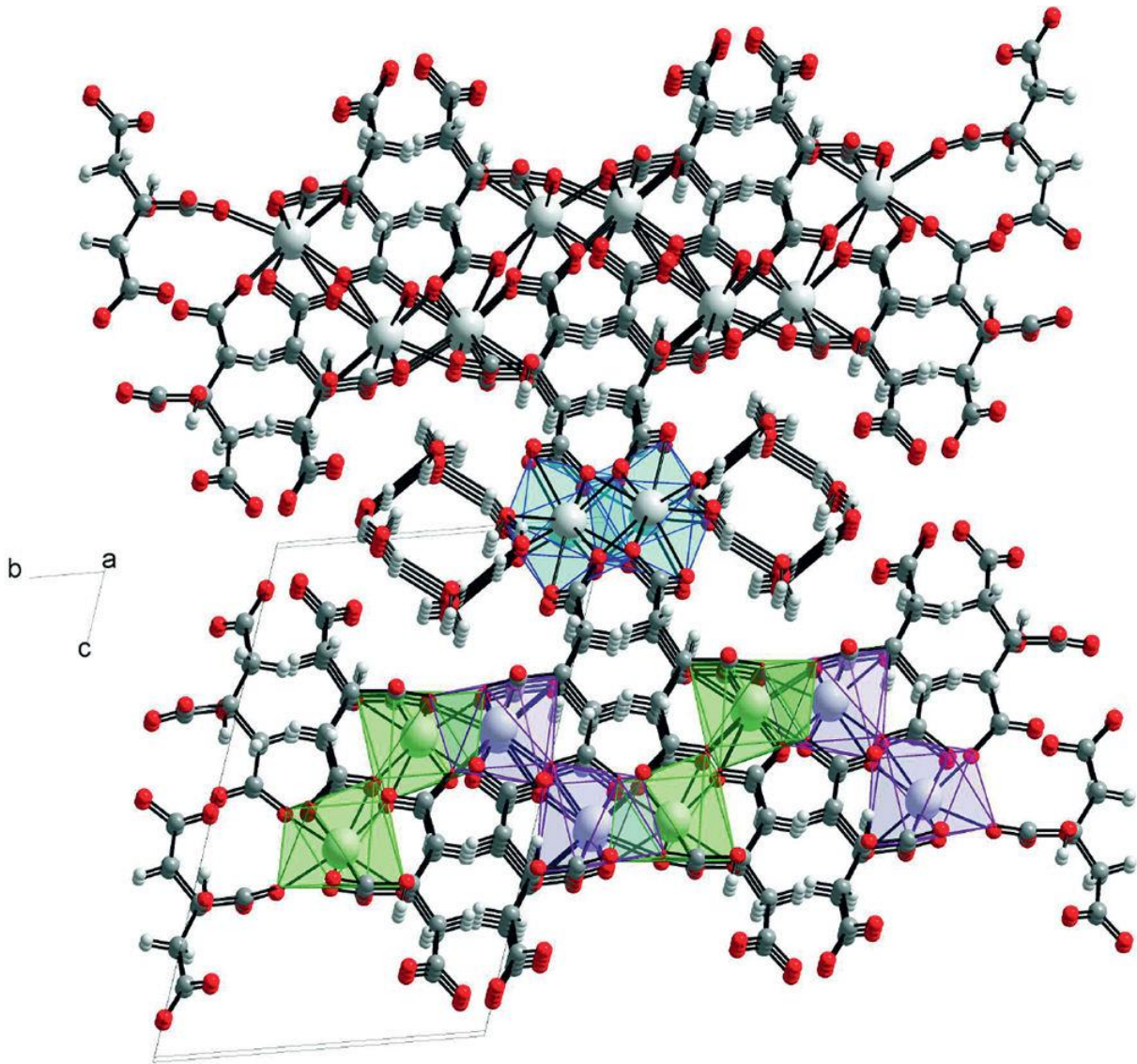


Abbildung 10: Einkristall-Röntgenstruktur des Tricalcium-dicitrat-tertrahydrat-Komplexes $[\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [149]

2.3.2.3 Zucker und Cellulosederivate

Zuckermoleküle sind äußerst effektive Verzögerer. Den größten Einfluss auf die Zementhydratation üben Zuckermoleküle mit einer 5-Ringstruktur, wie z.B. Saccharose oder Raffinose (siehe **Abbildung 11**), aus [150-152]. Die Stärke der Verzögerung hängt maßgeblich von der Stabilität der Zuckermoleküle in basischer Umgebung ab. Bei hohen pH-Werten werden die Zucker hydrolysiert und bilden Zuckersäuren, welche freie α -Carboxylgruppen enthalten. Diese adsorbieren stark an den sich bildenden C-S-H-Keimen, so dass ein weiteres Wachstum der Hydratphasen verhindert wird. Zusätzlich zur Adsorption auf C-S-H können die freien

Carboxylgruppen Ca^{2+} -Ionen komplexieren, wodurch wiederum eine Bildung von Hydratphasen erschwert wird [135, 140, 153, 154].

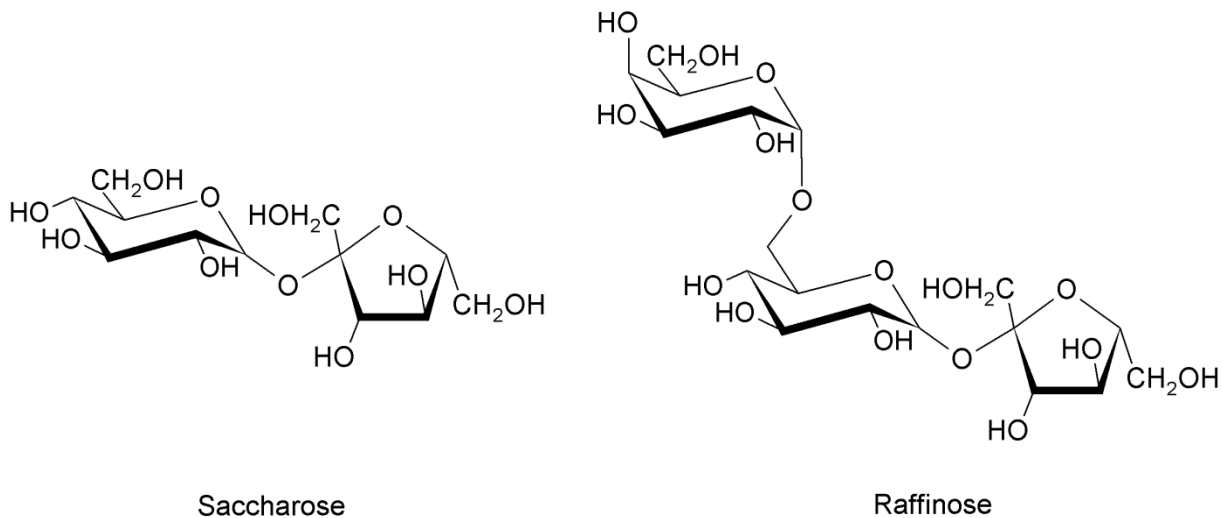


Abbildung 11: Chemische Strukturen der Saccharose und Raffinose

Neueste Festkörper-NMR Untersuchungen (^1H , ^{13}C , ^{29}Si und ^{27}Al) von *Smith et al.* zeigen, dass Zuckermoleküle auch auf den Zementklinker-Phasen (Silikate und Aluminate) adsorbieren und somit einen Wasserzutritt zum Bindemittel verhindern können [155, 156]. Bei der Verzögerung des Zements durch Zucker handelt es sich demnach um eine Mischung dreier grundsätzlich verschiedener Wirkmechanismen, der Adsorption auf dem Bindemittel, der Verhinderung des Wachstums der kristallinen Hydratphasen und der Ca^{2+} -Komplexierung.

Festzuhalten bleibt, dass Zuckermoleküle, trotz ihrer enormen Wirkung, in der Praxis nur sehr selten zur Anwendung gelangen, da ihre Verzögerung durch geringe Schwankungen von Temperatur, Druck und Konzentration stark beeinflusst wird und somit die Abbindezeit des Zements nur bedingt kontrollierbar ist [49, 157].

Auch Cellulosederivate zeigen eine verzögernde Wirkung auf die Zementhydratation. Bei diesen handelt es sich um Polysaccharide, welche aus Holz oder anderem pflanzlichen Material gewonnen werden [158]. Für Tiefbohrungen wird hauptsächlich Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC) verwendet [49], welche in **Abbildung 12** dargestellt ist. Sie behält ihre verzögernde Wirkung bis zu einer Temperatur von 121 °C [49].

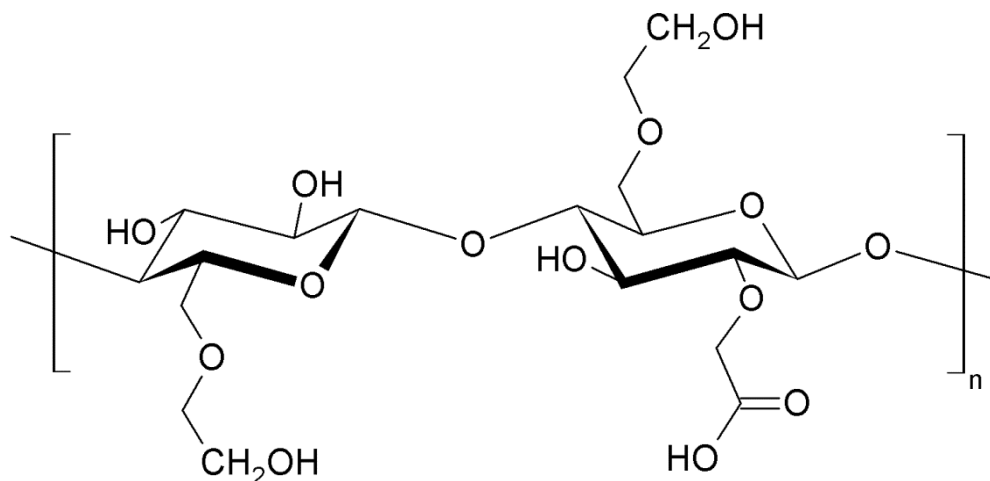


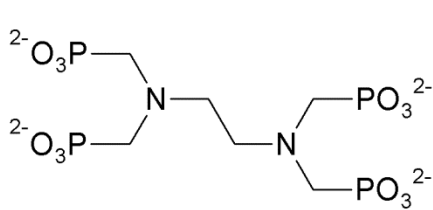
Abbildung 12: Chemische Struktur der Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC)

Der Wirkmechanismus der Celluloseether ist bis heute umstritten. Zum einen können diese Polysaccharide auf den Zementhydratphasen adsorbieren und somit deren Wachstum behindern [49]. Zum anderen zerfallen Celluloseether im stark alkalischen Milieu des Zementleims in freie Carbonsäuren (wie z.B. Milchsäure oder Glycolsäure) [159-161]. Diese haben die gleichen Effekte (Ca^{2+} -Komplexierung und Adsorption) auf die Zementhydratation wie die oben beschriebenen α -Hydroxycarbonsäuren (siehe **Kapitel 2.3.2.2**).

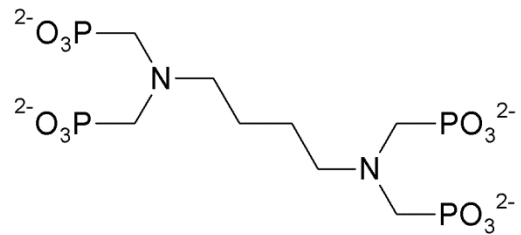
Weyer et al. untersuchten den Einfluss der Celluloseether auf die Hydratation des Zements in situ mittels Synchrotron-Strahlung [162]. Hierbei stellten sie fest, dass das Molekulargewicht der Biomoleküle keinen Einfluss auf die verzögernde Wirkung ausübt. Sie konnten zeigen, dass die Verzögerung alleine vom Substitutionsgrad DS (= „Degree of Substitution“) abhängt. Dieser gibt an, wie viele der drei reaktionsfähigen Hydroxyl-Gruppen der Anhydroglucose-Einheit der Cellulose verethert sind. Je niedriger der DS-Wert ist, umso stärker ist die verzögernde Wirkung. Ähnliche Ergebnisse erzielten *Pourchez et al.* [163]. Sie zeigten deutlich, dass ein verringerter Anteil an Methoxy-Gruppen im Celluloseether eine deutlich stärkere Verzögerung hervorruft. Der Anteil an Hydroxypropyl- oder Hydroxyethyl-Gruppen scheint hingegen keinen Einfluss auf die Zementhydratation auszuüben.

2.3.2.4 Organophosphonate

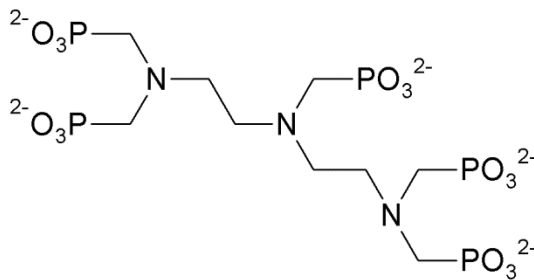
Organophosphonate gehören zu den stärksten bekannten Verzögerern. Seit den 1980er Jahren werden lineare Phosphonate, wie zum Beispiel Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) (EDTMP), Butylendiamintetra(methylenphosphonat) (BDTMP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) (DTPMP) (siehe **Abbildung 13**) in der Tiefbohrzementierung eingesetzt [164-166].



Ethyldiamintetra(methylenphosphonat)
(EDTMP)



Butylendiamintetra(methylenphosphonat)
(BDTMP)



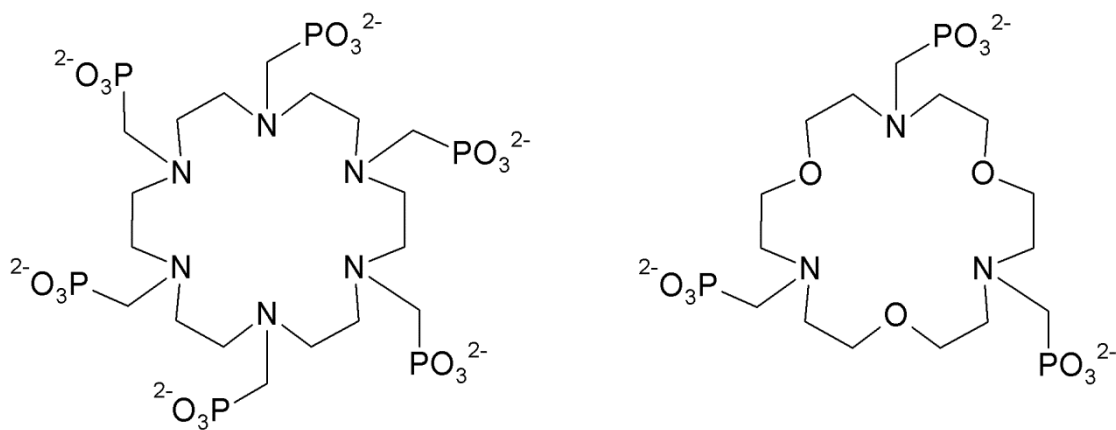
Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat)
(DTPMP)

Abbildung 13: Chemische Strukturen linearer Organophosphonatverzögerer: Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) (EDTMP), Butylendiamintetra(methylenphosphonat) (BDTMP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) (DTPMP)

Diese zeigen im Allgemeinen eine gute verzögernde Wirkung bis zu einer Temperatur von ca. 132 °C [167]. Der Vorteil dieser Verzögerer-Moleküle ist, dass sie die Viskosität der Zementschlämme herabsetzen und somit das Verpumpen des Zements erleichtern. Zudem zeigen die Organophosphonate eine große Toleranz

gegenüber Zementen mit stark unterschiedlichen Klinkerzusammensetzungen [49]. Die Temperaturstabilität der Organophosphonate lässt sich durch Zugabe von Boraten bis auf 232 °C erhöhen [168-170]. Eine weitere Steigerung auf 288 °C lässt sich durch eine Mischung aus Organophosphonat, Borat und einem AMPS®-basierten Polymer erzielen [171, 172].

Die Verzögerung der Organophosphonate beruht auf einem dualen Wirkmechanismus. So beschreiben *Ramachandran et al.*, dass diese Moleküle Calcium- und Silicium-Ionen komplexieren und somit den Hydratationsprozess verlangsamen [173]. Theoretische Studien von *Coveney et al.* belegen eine Adsorption der Organophosphonate auf frühem Ettringit und somit eine Verhinderung des Kristallwachstums [133]. Mit Hilfe von Molekülsimulationen konnten sie vorhersagen, dass makrocyclische Phosphonate, wie sie in **Abbildung 14** dargestellt sind, besonders stark mit den wachsenden Ettringit-Nadeln wechselwirken und somit extrem starke Verzögerer darstellen müssen. Dies konnte später experimentell bestätigt werden [174, 175].



N,N,N,N,N,N-Hexa(methylenphosphonat)-
Hexaaza-18-Krone-6

N,N,N-Tri(methylenphosphonat)-Trioxo-
Triaza-18-Krone-6

Abbildung 14: Cyclische Organophosphonatverzögerer: N,N,N,N,N,N-
Hexa(methylenphosphonat)-Hexaaza-18-Krone-6 und N,N,N-
Tri(methylenphosphonat)-Trioxo-Triaza-18-Krone-6

2.3.2.5 Synthetische Polymer-Verzögerer

Der Vorteil der polymeren Zementverzögerer liegt in ihrer relativ linearen Korrelation zwischen Additivdosierung und Verzögerungszeit [176]. Dies hat für den Anwender den Vorteil, dass die Schlämmenzusammensetzung ohne großen Testaufwand ermittelt werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Zusatzmittel liegt in den zumeist geringen Dosierungen und somit in verringerten Kosten gegenüber herkömmlichen Verzögerern.

Eine Vielzahl der polymeren Verzögerer beruht auf dem Monomer 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure (AMPS[®]), da dieses hervorragende Temperatur- und Salzstabilität besitzt. Ein typischer Vertreter ist ein Copolymer aus AMPS[®] und Acrylsäure (siehe **Abbildung 15**, links) [177, 178]. Dieses Polymer zeigt eine gute Verzögerung bis zu einer Temperatur von ~ 120 °C. Eine Weiterentwicklung dieses Zusatzmittels ist ein AMPS[®]-co-Itaconsäure Verzögerer. Dieser verlängert die Zementhydratation auch bei einer Bohrlochtemperatur von ~ 150 °C [179, 180]. Die chemische Struktur dieses Moleküls ist in **Abbildung 15** (rechts) dargestellt. Eine Verbesserung der Wirkung lässt sich sehr einfach durch Zugabe eines weiteren Verzögerers erzielen. Als Beispiel hierfür kann eine Mischung aus AMPS[®]-co-Itaconsäure und Lignosulfonat bzw. Borat genannt werden. Diese besitzt eine gute verzögernde Wirkung bis zu einer Temperatur von maximal 300 °C [181].

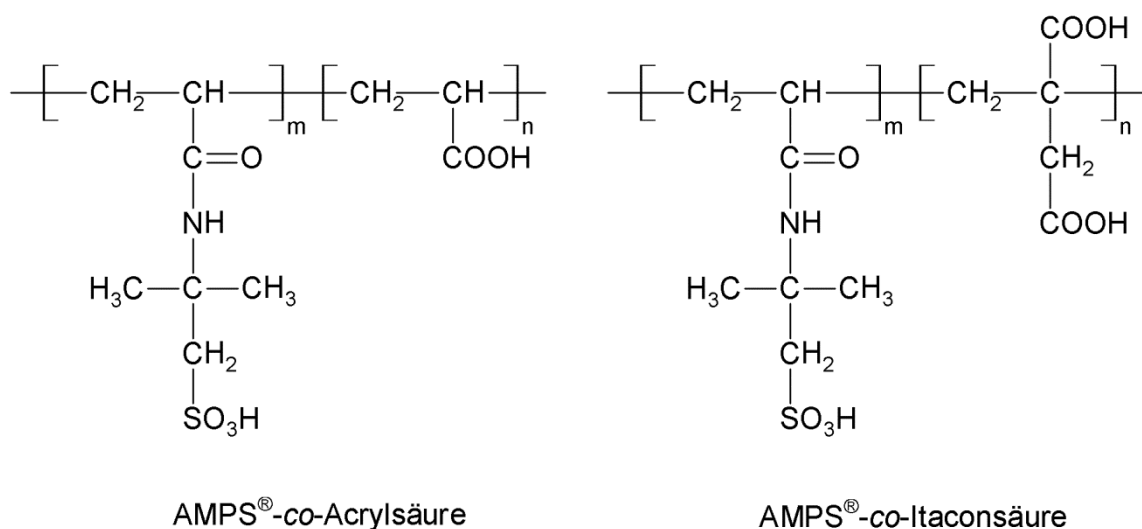


Abbildung 15: Chemische Strukturen eines AMPS[®]-Acrylsäure- und eines AMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers

Eine weitere Möglichkeit die Temperaturstabilität der polymeren Verzögerer zu erhöhen, ist der Einbau eines oder mehrerer zusätzlicher Monomere. Auf diese Weise konnte der stärkste, bis heute bekannte Verzögerer auf AMPS[®]-Basis synthetisiert werden, ein Copolymer aus AMPS[®], Itaconsäure und Maleinsäureanhydrid (siehe **Abbildung 16**) [179, 180]. Dieses verzögert Zement ohne Zusatz weiterer Additive bis zu einer Temperatur von ~ 260 °C.

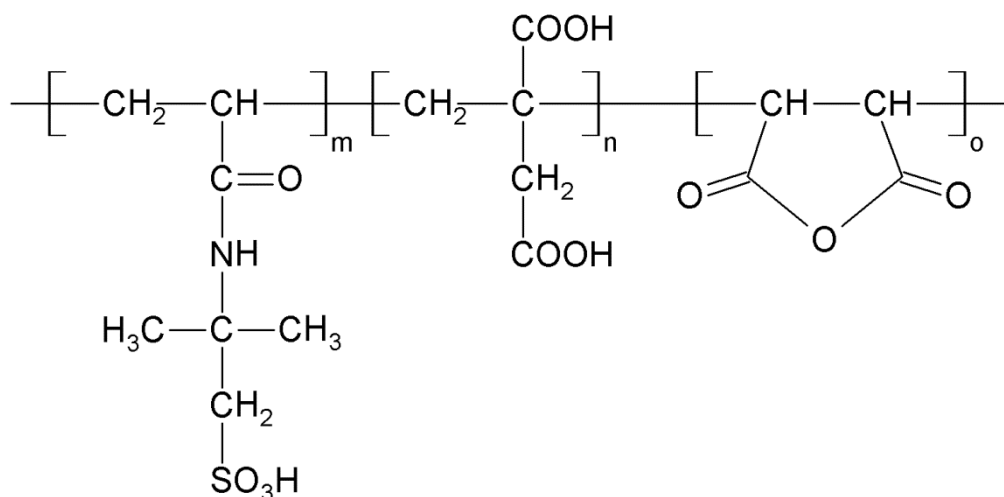


Abbildung 16: Chemische Struktur eines Terpolymers aus AMPS[®], Itaconsäure und Maleinsäureanhydrid

Der Wirkmechanismus der polymeren Zementverzögerer ist bis heute nicht ganz geklärt. Um diese Additive gezielt verbessern zu können, bedarf es weiterer Studien über deren Verhalten im zementären System.

2.4 Wasserretentionsmittel

Passiert die Zementschlämme während des Verpumpens Gesteinsformationen mit erhöhter Permeabilität, kommt es aufgrund von Druckdifferenzen zu einer Filtration [49, 182]. Hierbei wird das Wasser aus dem Zement in das Gestein gepresst und lediglich die Feststoffpartikel bleiben zurück. Dies erhöht zum einen die Viskosität der Schlämme und erschwert somit ihr Verpumpen. Zum anderen kann der unkontrollierte Austrag von Wasser zu Schwachstellen und Mikrorissen im ausgehärteten Zementstein führen, durch die das Öl oder Gas im ungünstigsten Fall

ungehindert bis an die Oberfläche gelangen kann. Eine hieraus resultierende Undichtigkeit gilt als eine der größten Sicherheitsrisiken für Tiefbohrungen.

Ein weiterer Nachteil der ungehinderten Zementfiltration ist, dass kleine Teilchen aus dem Zement in die Gesteinsporen der umliegenden Formation wandern können. Passiert dies in der öltragenden Schicht, so wird diese geschädigt und die Förderleistung der Bohrung wird deutlich verringert [183, 184].

Um all diese negativen Effekte zu reduzieren oder ganz zu verhindern, werden der Zementschlämme spezielle Zusatzmittel, sog. Wasserretentionsmittel (engl. „fluid loss additives“ / FLAs) zugesetzt. In den nachfolgenden Kapiteln sollen sowohl die Wirkmechanismen als auch typische Vertreter der FLAs in der Tiefbohrzementierung erläutert werden.

2.4.1 Wirkmechanismen

Die Wirkmechanismen, die der Wasserretention zugrunde liegen, sind bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Im Jahr 1993 veröffentlichte *Desbrières* zwei grundlegende Arbeiten über die Wirkmechanismen von synthetischen und Cellulosebasierten Wasserretentionsmitteln [115, 116]. Er beschrieb einen strikten Zusammenhang der Entwässerung durch einen sich bildenden Filterkuchen mit dem Gesetz von *Darcy* (**Gleichung 9**) [185].

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K_z \cdot A}{\eta} \cdot \frac{dp}{dz}$$

Gleichung 9: Filtrationsgleichung nach *Darcy* [185]

Dieses besagt, dass die Filtrationsgeschwindigkeit dV/dt direkt proportional zur Permeabilität des Filterkuchens K_z , zur Filterkuchenfläche A und zur Druckdifferenz dp sowie indirekt proportional zur Viskosität des Filtrats η und zur Schichthöhe des Filterkuchens dz ist. Das Gesetz nach *Darcy* kann unter den folgenden zwei Bedingungen vereinfacht werden: 1. die einzelnen Filterkuchenschichten sind identisch und inkompressibel; 2. die Filtrationsgeschwindigkeit ist zu jedem Zeitpunkt

t an jeder Stelle des Filterkuchens konstant. Hierdurch ergibt sich unter Berücksichtigung der Permeabilität des Filterkuchens K , der Druckdifferenz Δp und dem relativen elementaren Filterkuchenvolumen R folgende **Gleichung 10**, welche einen linearen Zusammenhang zwischen dem Filtratvolumen V_t und der Filtrationszeit t beschreibt [115].

$$V_t = \sqrt{\frac{2 \cdot K \cdot A^2 \cdot \Delta p}{\eta \cdot R}} \cdot \sqrt{t} = m \cdot \sqrt{t}$$

Gleichung 10: Zusammenhang zwischen dem Filtratvolumen V_t und der Filtrationszeit t während der Filtration einer Zementschlämme [115]

Aus dieser Gleichung lässt sich unter der Voraussetzung von konstantem Druck, Fläche und relativem Filterkuchenvolumen ablesen, dass ein niedriges Filtratvolumen V nach einer definierten Zeiteinheit nur dann realisiert werden kann, wenn sich entweder die Viskosität des Filtrats η erhöht oder sich die Permeabilität des Filterkuchens verringert.

Aufbauend auf diesen theoretischen Betrachtungen zur Filtration einer Zementschlämme konnte *Desbrières* anhand experimenteller Ergebnisse zeigen, dass sich durch die Zugabe verschiedener Wasserretentionsmittel (Celluloseether und synthetische anionische Polymere) die Filterkuchenpermeabilität im Vergleich zur reinen Zementschlämme um den Faktor 1.000 verringert [115, 116]. Da gleichzeitig die Filtratviskosität lediglich um den Faktor 5 anstieg, schloss er, dass die Wasserrückhaltewirkung der eingesetzten Fluid Loss Additive nur auf die Verringerung der Filterkuchenpermeabilität zurückzuführen ist.

Als Ursache für die Verringerung der Filterkuchenpermeabilität führte *Desbrières* verschiedene, theoretisch denkbare Ursachen auf. So können bestimmte Zusatzmittel (z.B. Fließmittel, Dispersants) die Struktur des Filterkuchens signifikant verändern. Hierbei handelt es sich nicht um eine echte Wasserretentionswirkung, sondern um eine starke Dispergierung und somit eine Sedimentation der Zementpartikel. Bei der Filtration bildet sich ein dichter Filterkuchen mit kleinen Poren und niedriger Permeabilität, so dass die Filtrationsgeschwindigkeit deutlich verringert

wird (siehe **Abbildung 17**). Auf diese Weise wird eine gute Wasserretention vorgetäuscht (sog. „faked“ fluid loss), die allerdings mit freiem Oberflächenwasser (sog. „free water“) verbunden ist. Dies ist in der Tiefbohrzementierung außerordentlich unerwünscht, da so die Dichtigkeit der Zementierung nicht gewährleistet ist [49].

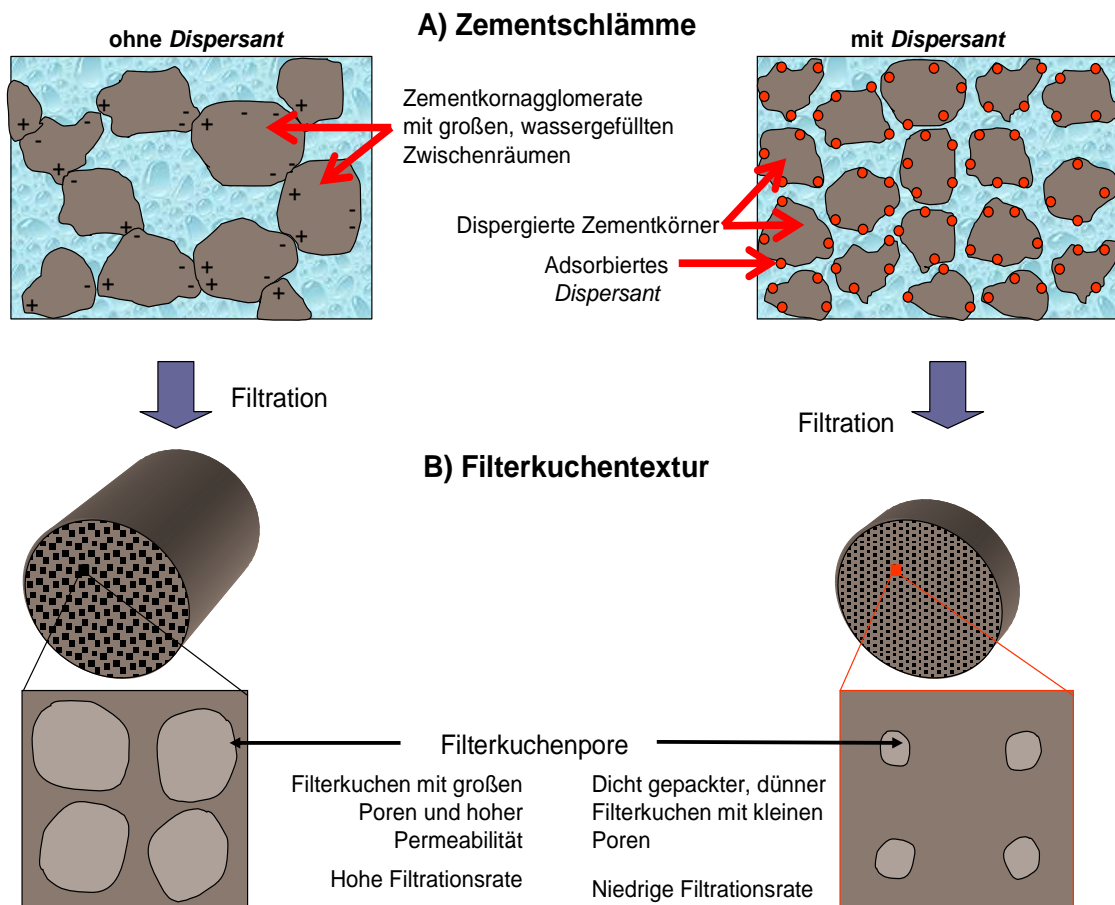


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Filterkuchenstruktur von Zementschlämmen mit und ohne Zugabe dispergierender Zusatzmittel [186]

Eine weitere Möglichkeit die Filterkuchenpermeabilität zu reduzieren, liegt in einer Verengung der Filterkucheporen durch das Wasserretentionsmittel. In diesem Fall kommen drei Mechanismen in Frage, welche in **Abbildung 18** dargestellt sind. Anionische Fluid Loss Additive können, wie bereits in **Kapitel 2.2.1** beschrieben, auf positiv geladenen Zementkornoberflächen adsorbieren. Hierdurch wird der Porenzwischenraum zwischen den Zementkörnern verengt und eine Migration des

Wassers erschwert. Eine Bildung von Assoziaten der Polymere untereinander ist ebenfalls möglich. Dabei „verhaken“ sich die FLA-Moleküle oberhalb einer bestimmten Konzentration (sog. „overlapping concentration“) und bilden ein Polymer-Netzwerk, welches die Filterkuchenporen physikalisch verstopft und somit die Wasserretention in der Zementschlämme verbessert. Der dritte Mechanismus beruht auf einer Mischung aus Adsorption und Assoziatbildung.

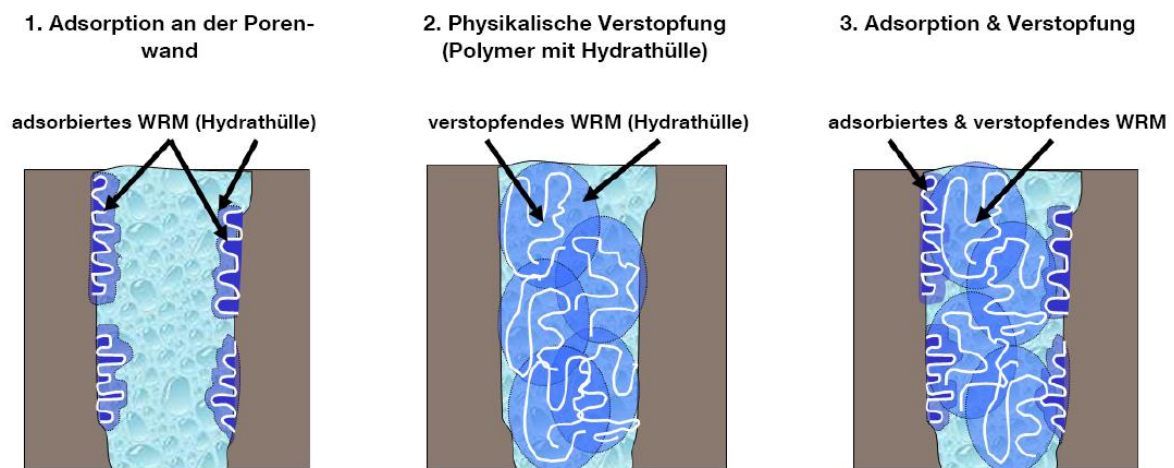


Abbildung 18: Mechanismen der Porenverstopfung durch Wasserretentionsmittel: links: Adsorption; mitte: Assoziatbildung und physikalische Verstopfung; rechts: Kombination aus Adsorption und Verstopfung [186]

Eine Möglichkeit, gute Wasserretention zu erzielen, welche nicht auf der Reduzierung der Filtrationsgeschwindigkeit und somit auch nicht auf dem Gesetz von Darcy beruht, ist die Bildung von Mikrogelen oder Hydrokolloiden. Spezielle Zusatzmittel, wie z.B. einige Polysaccharide, können bis zu vier Wassermoleküle pro Anhydroglucose-Einheit binden, so dass das Wasser in der Zementschlämme verbleibt und nicht ausgepresst werden kann [187].

2.4.2 Typische Produkte

Die in der Tiefbohrzementierung eingesetzten Fluid Loss Additive werden im Allgemeinen in zwei Kategorien eingeteilt. Zum einen sind es wasserunlösliche

Partikel, wie anorganische Feststoffe oder Latex-Partikel, zum anderen wasserlösliche Chemikalien, wie zum Beispiel Celluloseether oder anionische Polymere [49]. In den nachfolgenden Kapiteln sollen typische Vertreter der Wasserretentionsmittel vorgestellt sowie deren Wirkmechanismen erläutert werden.

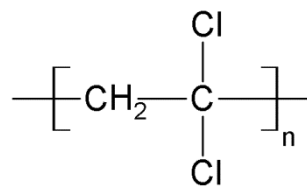
2.4.2.1 Anorganische Feststoffpartikel

Bentonit gilt als erstes, in der Tiefbohrzementierung eingesetztes Wasserretentionsmittel [49]. Dieses Tonmineral besteht hauptsächlich aus dem Schichtsilikat Montmorillonit (chemische Summenformel: $M_x(\text{Mg,Al,Fe})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $M^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, 0,5 \text{Ca}^{2+}$ oder $0,5 \text{Mg}^{2+}$), welches die Morphologie von kleinen Plättchen aufweist. Sie können in die Porenzwischenräume des sich bildenden Zementfilterkuchens eindringen und diese physikalisch verstopfen. Auf ähnliche Weise wirken auch die übrigen, in der Tiefbohrtechnik als Fluid Loss Additive eingesetzten anorganischen Partikel. Als Beispiele hierfür können Kohlenstoff-Pulver, Mikrosilika, Asphaltene oder thermoplastische Kunststoffharze genannt werden.

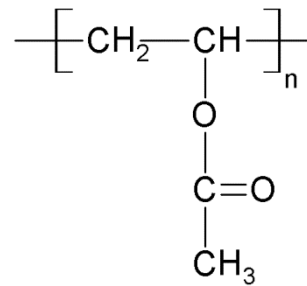
2.4.2.2 Latex-Dispersionen

Bei Latex-Partikeln handelt es sich um sehr kleine, sphärische Polymer-Partikel (normalerweise in der Größenordnung zwischen 50 und 500 nm), welche ebenfalls den Porenzwischenraum des sich bildenden Zementfilterkuchens verstopfen [49]. Die frühen Vertreter dieser Wasserretentionsmittel sind Latex aus 1,1-Dichlorethen oder Polyvinylacetat [188, 189]. Deren chemische Strukturen sind in **Abbildung 19** gezeigt.

Der Nachteil dieser beiden Latex-Partikel besteht darin, dass sie nur bis zu einer Temperatur von maximal 50 °C wirksam sind. Eine deutliche Verbesserung der Temperaturstabilität bis ca. 190 °C konnte durch den Einsatz von Styrol-Butadien-Partikeln (**Abbildung 20**) erzielt werden [190-192].



Poly(1-1-dichlorethan)



Polyvinylacetat

Abbildung 19: Chemische Strukturen von Latexpartikeln aus 1,1-Dichlorethen und Polyvinylacetat

Neben der guten Wasserretention liegt ein großer Vorteil beim Einsatz von Latexpartikeln in der Verbesserung weiterer Eigenschaften des Zements. So verhindern sie zum Beispiel das Eindringen von Gas in die Bohrung (sog. „gas migration“) und verbessern so deren Dichtigkeit [190]. Zudem fördern sie die Biegezugfestigkeit und somit die Flexibilität des ausgehärteten Zementsteins, wodurch die Bildung von Rissen aufgrund tektonischer Bewegungen verhindert wird [193].

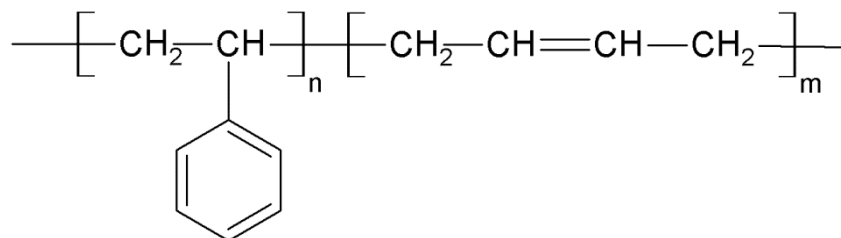


Abbildung 20: Chemische Struktur eines Styrol-Butadien-Latex Polymers

2.4.2.3 Polysaccharide und Celluloseether

Eines der für die Bohrindustrie wichtigsten Polysaccharide ist Guar Gum. Dieses Biopolymer besteht aus β -1,4-verknüpften D-Mannose-Ketten, welche mit D-Galactose über α -1,6-Bindungen verzweigt sind (siehe **Abbildung 21**) [49]. Typisches Einsatzgebiet dieses Polysaccharids in der Tiefbohrtechnik ist als Verdickungsmittel für Fracking-Fluide [194]. Daneben wird hydrophob modifiziertes

Hydroxypropyl-Guar (HPG) mit Molmassen kleiner 2 Millionen Dalton als Wasserretentionsmittel in der Tiefbohrzementierung bis zu Temperaturen von ~ 110 °C eingesetzt [195].

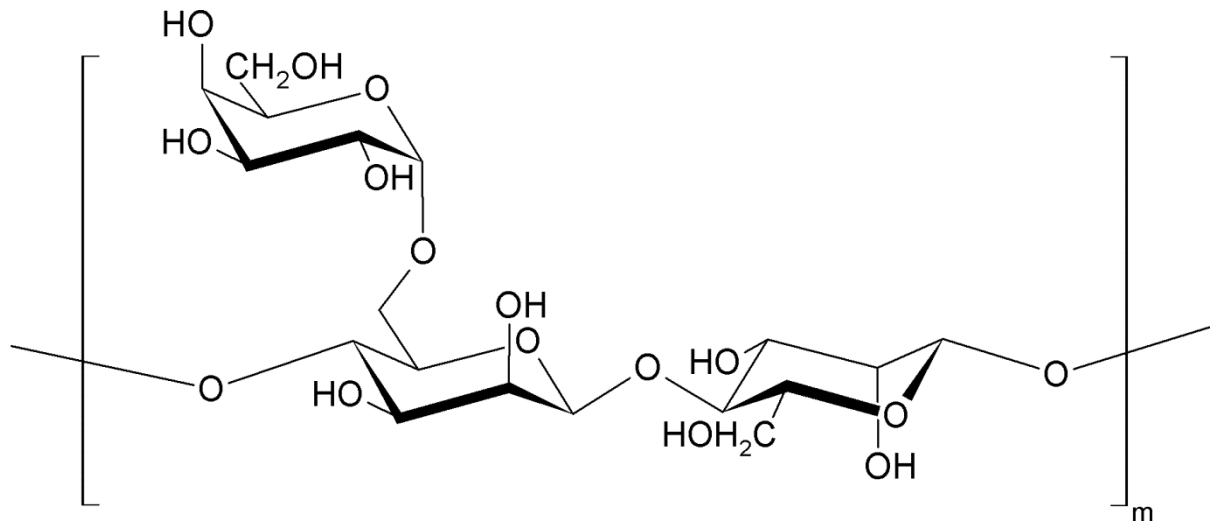


Abbildung 21: Chemische Struktur von Guar Gum

Weitaus häufiger als die Guar-Derivate werden Celluloseether verwendet. So war das erste organische Wasserretentionsmittel aus dem Jahr 1949 ein Celluloseether, der aus Soja-Bohnen extrahiert wurde [196]. Kurz darauf wurde Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC) als Fluid Loss Additiv etabliert (siehe **Abbildung 12**) [197, 198]. Bei diesem Celluloseether zeigte sich, dass Moleküle mit einem DS („degree of substitution“ = Anzahl der veretherten Gruppen pro Anhydroglucose-Einheit) von ca. 0,7 und einem MS („molar degree of substitution“ = durchschnittliche Anzahl von Etherbindungen pro Anhydroglucose-Einheit) von ca. 2,5 besonders wirksam sind [199, 200].

Das heute mengenmäßig am häufigsten verwendete Wasserretentionsmittel ist Hydroxyethylcellulose (HEC), dessen chemische Struktur in **Abbildung 22** dargestellt ist. Dieses wurde im Jahr 1969 von *F. E. Hook* (Firma: *Dow Chemical Company*) entwickelt und besitzt typischerweise einen DS zwischen 0,25 und 2,5 [201].

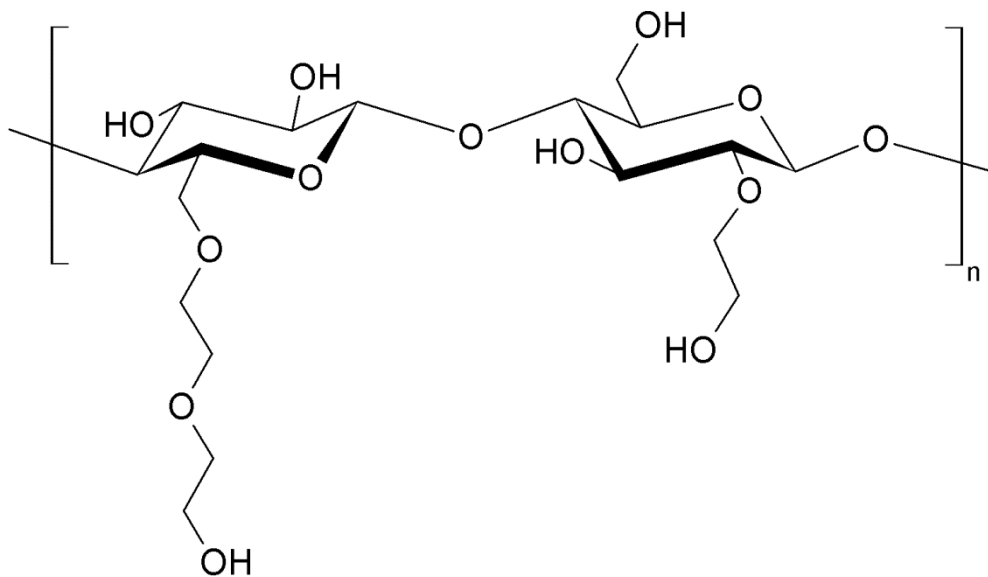


Abbildung 22: Chemische Struktur einer Hydroxyethylcellulose (HEC)

Der Einsatz von Celluloseethern bringt einige Nachteile mit sich. Durch die Zugabe erhöhter Dosierungen dieser Wasserretentionsmittel verdickt die Zementschlämme stark, wodurch das Anmischen und Verpumpen des Zements erschwert wird. Celluloseether sind aber auch, wie in **Kapitel 2.3.2.3** beschrieben, Hydratationsverzögerer. Dieser Effekt muss bei der Planung der Zementschlammzusammensetzung experimentell bestimmt und berücksichtigt werden. Ein weiterer Nachteil ist ihre begrenzte Temperaturstabilität. So ist eine HEC mit niedriger Molmasse von ~ 60.000 Da sowie 1 bis 4 Ethylenoxid-Einheiten pro Anhydroglucose-Ring als einziger Celluloseether für den Einsatz bei erhöhter Temperatur bis ca. 140 °C geeignet [202, 203].

Der Grund für den weit verbreiteten Einsatz der Celluloseether, trotz der oben beschriebenen Nachteile, liegt in ihrem sehr guten Kosten/Nutzen-Faktor. Die Celluloseether gelten aber auch als umweltverträgliche Zusatzmittel, was besonders für die behördliche Genehmigung zur Erschließung von Öl- und Gaslagerstätten in Meeresgebieten (z.B. Nordsee) ausschlaggebend ist [202].

Der Wirkmechanismus der Celluloseether wird in der Fachliteratur kontrovers diskutiert. Studien von *Pourchez et al.* zeigten, dass Celluloseether die Permeabilität und kapillare Wasseradsorption einer Zementschlämme verringern, wodurch der Wassertransport behindert wird [204]. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die molekulare

Zusammensetzung (Art der Substituenten, Anzahl der substituierten Gruppen), die Struktur und die Molmasse der Celluloseether die Wasserretentionseigenschaften dieser Biopolymere maßgeblich beeinflussen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen *L. Patural et al.* [205]. Sie untersuchten mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie den Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in der Zementschlämme. Dabei konnten sie feststellen, dass sich dieser durch Zugabe von Celluloseethern nicht verändert. Sie schlossen zunächst daraus, dass die wasserrückhaltende Wirkung durch Veränderung der rheologischen Parameter im Zement erzielt wird. Gleichzeitig gaben die Autoren jedoch zu bedenken, dass andere verdickende Polymere, wie z.B. hochmolekulares Polyethylenoxid oder unmodifizierte Stärke die Rheologie ebenfalls massiv beeinflussen, aber wenig oder keinen Einfluss auf die Wasserretention besitzen. Aus diesem Grund zogen sie auch alternative Wirkmechanismen, wie z.B. die Bildung von organischen Filmen oder Mikrofiltern, in Betracht.

Alternative Mechanismen wurden auch in früheren Studien von *A. Jenni et al.* vorgestellt [206, 207]. Mit Hilfe eines fluoreszierenden Farbstoffs konnte diese Gruppe das Migrationsverhalten von Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) unter dem Mikroskop sichtbar machen. Sie stellten fest, dass der Celluloseether frei durch das Porensystem des Bindemittels wandern kann und sich an der Grenzfläche zum Substrat anreichert. Basierend auf diesen Beobachtungen folgerten die Autoren, dass die Celluloseether nicht auf dem Zement adsorbieren, sondern einen Mikrofilter an der Grenze zum Substrat bilden.

Neue Arbeiten von *C. Marliere et al.* zeigten anhand von Filtrationsuntersuchungen in einer Vielzahl von porösen Medien wie Sand, Mörtel und Glaskugeln, dass Celluloseether aufgrund von Polymerassoziaten wirken [208]. Diese Ergebnisse bestätigen eine frühere Studie von *Büllichen* und *Plank* [209]. Hier wurde gezeigt, dass der Wirkmechanismus der Wasserretention von HEC nicht auf Adsorption, sondern auf der Bildung von Polymerassoziaten und Netzwerken oberhalb einer kritischen „overlapping concentration“ und somit der Verstopfung des Porenzwischenraums beruht.

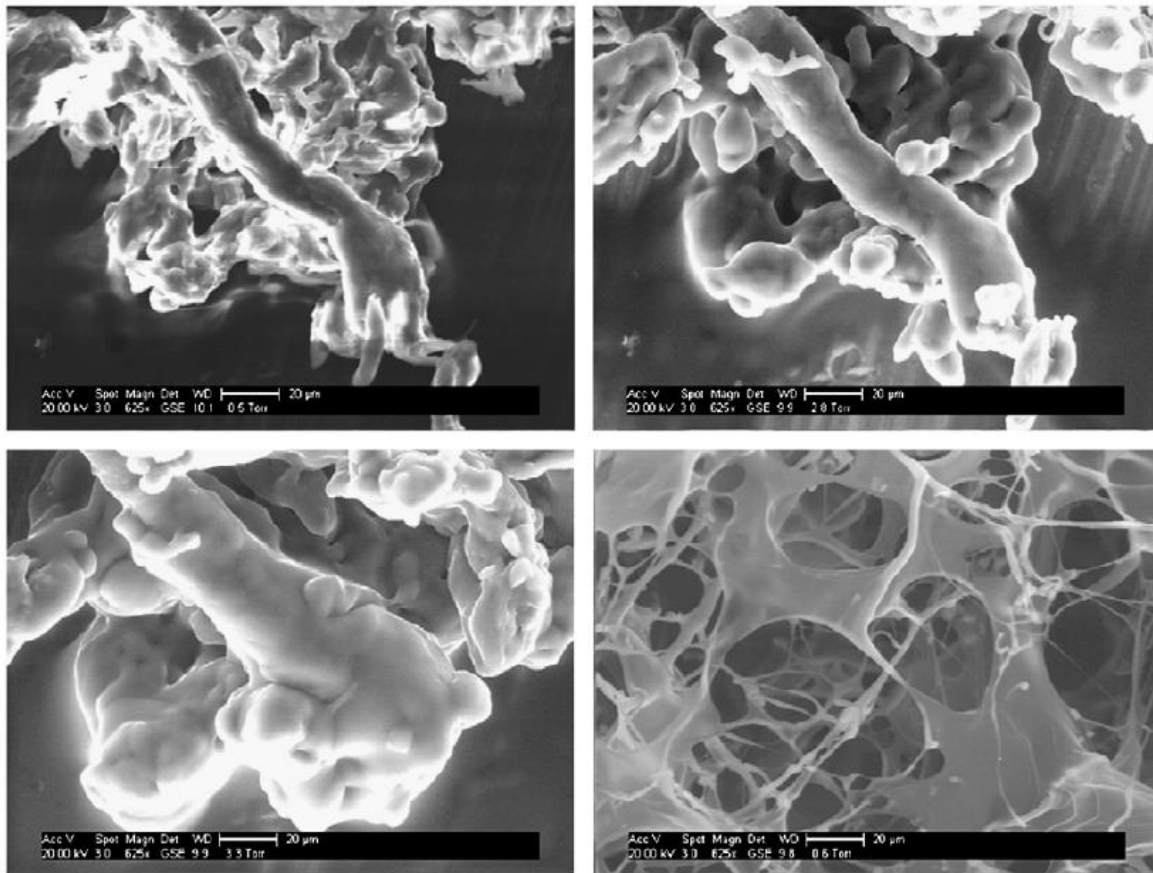


Abbildung 23: ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) -Aufnahmen einer trockenen Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) vor der Wassersorption (oben links); nach 5 Minuten unter einer Wasserdampfatmosfera von 50 bzw. 60 % relativer Luftfeuchtigkeit (oben rechts und unten links); und nach Reduzierung der relativen Luftfeuchtigkeit auf 10 % (unten rechts) [210]

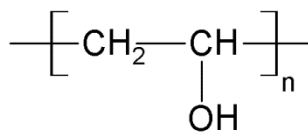
Weiterführende Untersuchungen mit CMHEC und MHEC zeigten, dass es zwei dosierungsabhängige Regime im Wirkmechanismus der Celluloseether gibt, welche durch die anionische Ladungsmenge des eingesetzten Biopolymers definiert werden [210, 211]. Beide Celluloseether bilden oberhalb der „overlapping concentration“ Assoziate und Netzwerke, wie sie in **Abbildung 23** zu sehen sind (hier MHEC). Unterhalb dieser kritischen Konzentration verhalten sich CMHEC und MHEC wegen ihrer Ladung unterschiedlich. So kann die stark anionische CMHEC auf dem Bindemittel adsorbieren und somit den Porenraum schon bei niedrigen Dosierungen effektiv verringern. Dies kann die nahezu ungeladene MHEC nicht. Ihre Wirksamkeit bei niedrigen Konzentrationen beruht darauf, dass das Biopolymer eine signifikante

Menge an Wasser in seine Hydrathülle aufnimmt, welches anschließend nicht mehr ausfiltriert werden kann.

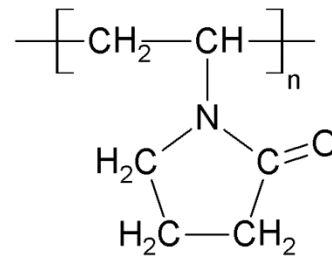
Das Konzept der zwei Wirkregime konnte von *C. Brumaud et al.* in einer neuen Studie bestätigt werden, in der sie ebenfalls den Wirkmechanismus von MHEC im zementären System untersuchten [212]. Sie stimmen mit der Studie von *Büllichen* und *Plank* darin überein, dass sich über einer kritischen Konzentration Assoziate bilden, welche den Porenzwischenraum verstopfen. Der Hauptunterschied zu den vorherigen Studien liegt in der Interpretation des Wirkmechanismus unterhalb der „overlapping concentration“. *Brumaud et al.* folgern, basierend auf Messungen der Rheologie und der Wasserretention im Zement, dass die Wirkung der MHEC bei niedrigen Dosierungen hauptsächlich auf einer Verdickung und somit der Veränderung der rheologischen Eigenschaften der Zementschlämme zurückzuführen ist. Hierbei berufen sie sich auf die bereits oben beschriebenen Ergebnisse von *L. Patural et al.* [205].

2.4.2.4 Nichtionische, synthetische Polymere

Das erste synthetische Wasserretentionsmittel für die Tiefbohrzementierung, ein Polyvinylalkohol (PVA) (siehe **Abbildung 24**, links), wurde Ende der 1960er Jahre von der Firma *Dow Chemical Company* eingeführt und wird bis heute im Feld verwendet [213]. Dieses Polymer hat, im Vergleich zu den Celluloseethern, den Vorteil, dass es nicht in die Zementhydratation eingreift, wodurch das Erhärtungsverhalten des Bindemittels sicherer und genauer vorhergesagt werden kann. Größter Nachteil des Polyvinylalkohols ist seine sehr geringe Temperaturstabilität. So verliert es bei Temperaturen um 40 °C seine Wasserretentionsfähigkeit nahezu vollständig [49]. Um die Wirksamkeit dieses FLAs auch bei höheren Temperaturen gewährleisten zu können, muss PVA mit Borsäure vernetzt werden [214]. Hierdurch kann die Temperaturstabilität bis auf ca. 100 °C gesteigert werden.



Polyvinylalkohol



Polyvinylpyrrolidon

Abbildung 24: Chemische Strukturen von Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Eine Studie von *J. Plank et al.* aus dem Jahr 2010 beschreibt den Wirkmechanismus des Polyvinylalkohols als Fluid Loss Additiv [215]. Es bildet sich ein organischer Film aus wasserunlöslichen PVA-Partikeln ($d_{50} \sim 2,4 \mu\text{m}$), welcher anschließend die Poren im Zementfilterkuchen verstopft. Ein solcher Polymerfilm ist in **Abbildung 25** gezeigt. *Plank et al.* erklären in ihrer Arbeit auch die geringe Temperaturstabilität des Polyvinylalkohols. Sie zeigten anhand von Partikelmessungen mittels dynamischer Lichtstreuung, dass sich die Löslichkeit des PVAs mit steigender Temperatur erhöht. Aus diesem Grund kann sich ab ca. 40 °C kein Polymerfilm mehr bilden und die Wasserretentionswirkung geht verloren.



Abbildung 25: Polymerfilm zwischen dem Zementfilterkuchen und einem Edelstahlsieb nach Hochdruckfiltration (Differenzdruck 70 bar, Raumtemperatur) einer Zementschlämme mit einer Dosierung an Polyvinylalkohol von 0,5 % bwoc [215]

Außer Polyvinylalkohol werden in der Tiefbohrzementierung noch weitere nichtionische Wasserretentionsmittel eingesetzt. Hierzu gehört unter anderem Polyvinylpyrrolidon (PVP). Die chemische Struktur von PVP ist in **Abbildung 24** dargestellt. Um mit diesem Polymer eine ausreichende Wasserrückhaltewirkung erzielen zu können, müssen dem Zement noch weitere Additive hinzugesetzt werden. In Frage kommen hierfür HEC oder CMHEC [199, 200, 216], aber auch das Fließmittel Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd - Polykondensat (NSF) [217]. Über den Wirkmechanismus des Polyvinylpyrrolidons existieren bis heute keine veröffentlichten Studien.

2.4.2.5 Kationische synthetische Polymere

Als typischer Vertreter der kationischen Wasserretentionsmittel gilt das Polyethylenimin (PEI) (**Abbildung 26** (links)) [218, 219]. Hierbei handelt es sich um ein stark verzweigtes Molekül, in dessen Hauptkette sekundäre sowie tertiäre Aminogruppen zu finden sind. In den Seitenketten befinden sich sekundäre und primäre Aminofunktionalitäten. Vorteil des PEIs ist seine hohe Temperaturstabilität bis ca. 225 °C [49]. Andererseits tendiert die Zementschlämme durch Zugabe dieses FLAs stark zum Sedimentieren, was einen großen Nachteil darstellen kann.

Um seine volle Wasserretentionswirkung entfalten zu können, muss dem PEI ein anionisches Fließmittel, wie zum Beispiel das Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (AFS), zugesetzt werden [220]. Eine neue Studie von *Dugonjić-Bilić* und *Plank* aus dem Jahr 2011 behandelt den Wirkmechanismus des Polyethylenimins in Kombination mit AFS [221]. Es bilden sich große Polyelektrolyt-Komplexe (Durchmesser zwischen 5 und 10 µm), welche die Porenräume physikalisch verstopfen. Diese Komplexbildung beruht auf ionischen Wechselwirkungen zwischen den kationischen Aminogruppen des PEI und den anionischen Sulfonatgruppen des Fließmittels. Die Studie konnte belegen, dass sich die größten Polyelektrolyt-Komplexe bei vollständigem Ladungsausgleich zwischen PEI und Fließmittel bilden. An diesem Punkt ist die Wasserretentionswirkung am größten.

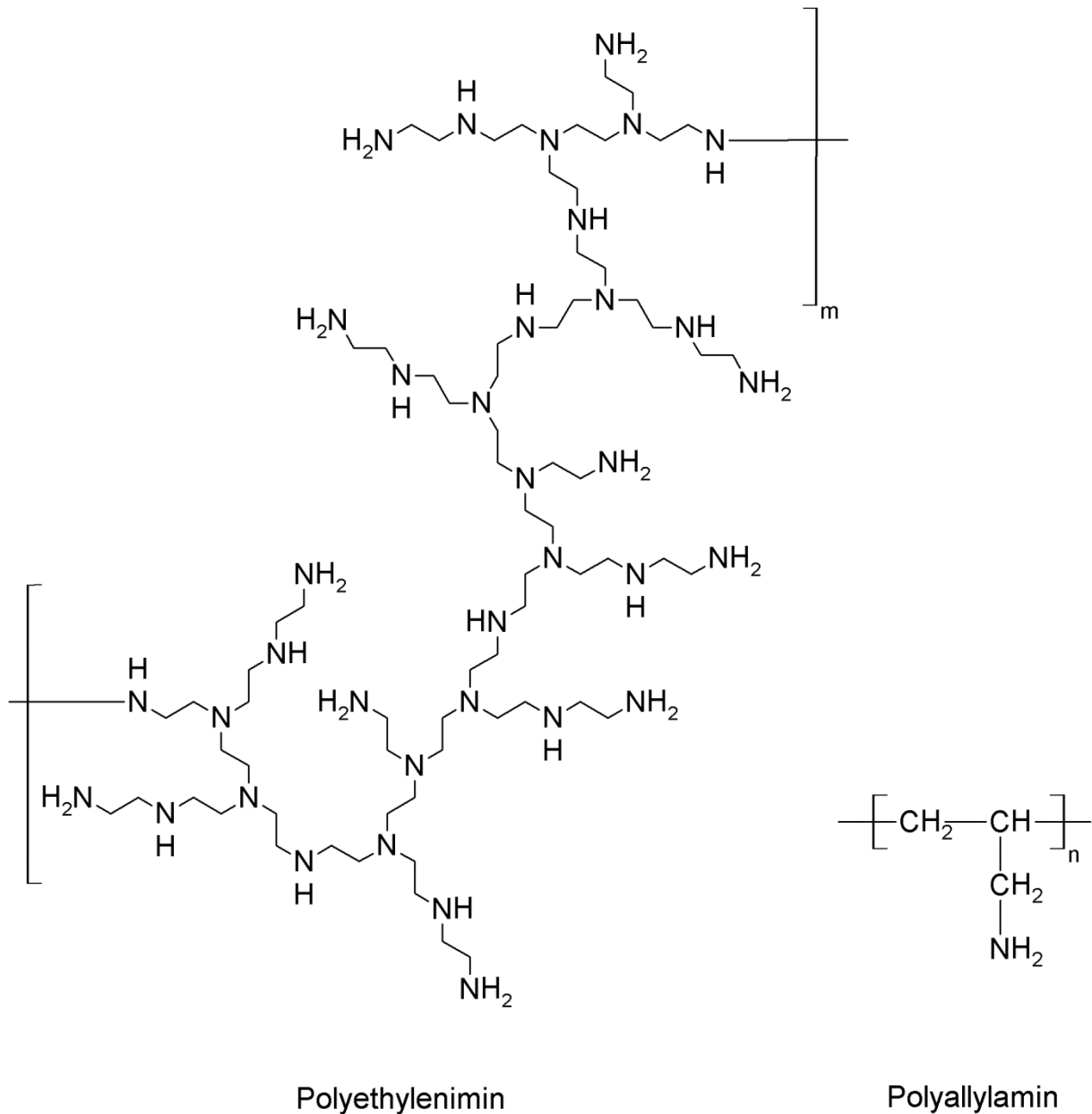


Abbildung 26: Chemische Strukturen von Polyethylenimin (PEI) und Polyallylamin

Abbildung 27 zeigt die Bildung der unlöslichen Polyelektrolyt-Komplexe zwischen PEI und AFS mit steigender Zugabemenge des Fließmittels als trübe Suspension. Sobald der Ladungsausgleich überschritten ist, geht das PEI/AFS wieder in Lösung. Hierdurch verliert das Gemisch seine Wasserretentionswirkung.

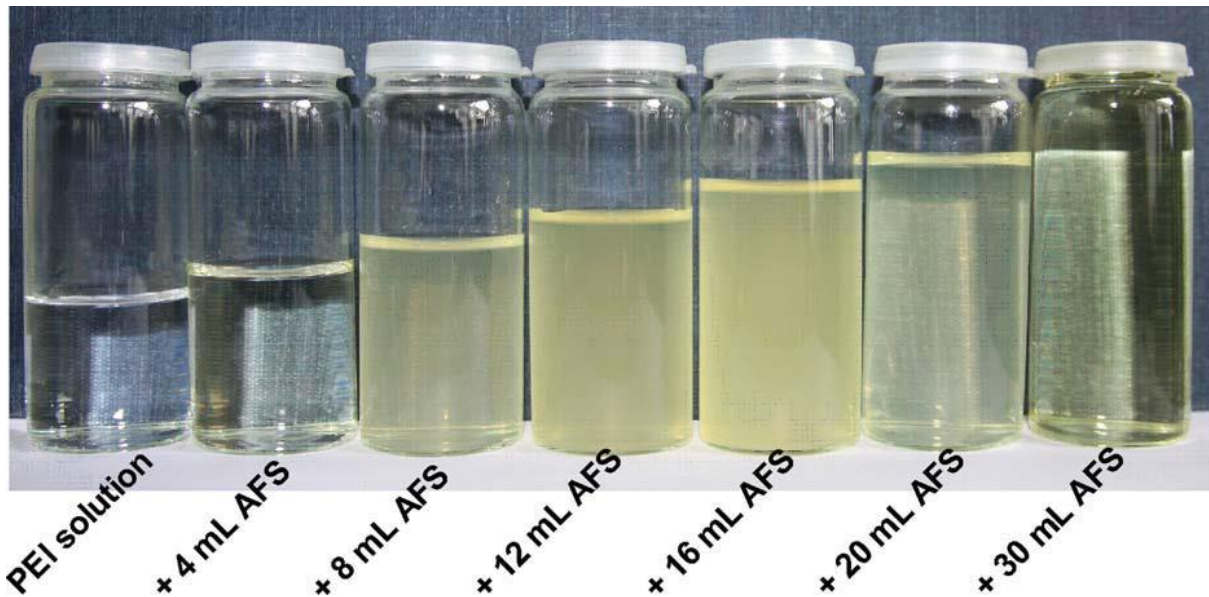


Abbildung 27: Ausfällung eines PEI/AFS-Polyelektrolytkomplexes mit steigender Zugabemenge an AFS; Nach Überschreiten des Ladungsausgleichs (hier Zugabe von 16 mL AFS Lösung) geht der nun geladene Komplex wieder in Lösung [221]

Ein weiterer Vertreter der kationischen Wasserretentionsmittel ist das Polyallylamin (siehe **Abbildung 26**) [222, 223]. In diesem Molekül befindet sich die Amino-Funktionalität nicht in der Hauptkette, sondern als Endgruppe in den Seitenketten. Durch leichtes Crosslinking dieses Polymers kann die Problematik der Zementsedimentation durch kationische FLAs verhindert werden. Entscheidend für die Wirksamkeit des Polyallylamins ist auch hier die Zugabe eines anionischen Fließmittels.

2.4.2.6 Anionische synthetische Polymere

Die größte Gruppe der in der Tiefbohrzementierung eingesetzten Wasserretentionsmittel sind Co- oder Terpolymere von Acrylamid-Derivaten. Eines der frühesten Vertreter dieser FLAs ist ein Copolymer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS[®]) und Acrylamid (AA) [224-226]. Die chemische Struktur dieses Moleküls ist in **Abbildung 28** dargestellt. Dieses Polymer zeigte gute Wasserretentionswirkungen bei sehr geringen Dosierungen. Nachteil des AMPS[®]-co-AA FLAs ist seine geringe Temperatur- (bis 52 °C) und Salzstabilität (bis 10 % bwoc NaCl) [227]. Des Weiteren hydrolysieren die Amidgruppen des Acrylamids sehr

schnell und bilden freie Carboxylate. Diese haben eine stark verzögernde Wirkung auf die Zementhydratation, wodurch eine Vorhersage des Abbindeverhaltens erschwert wird.

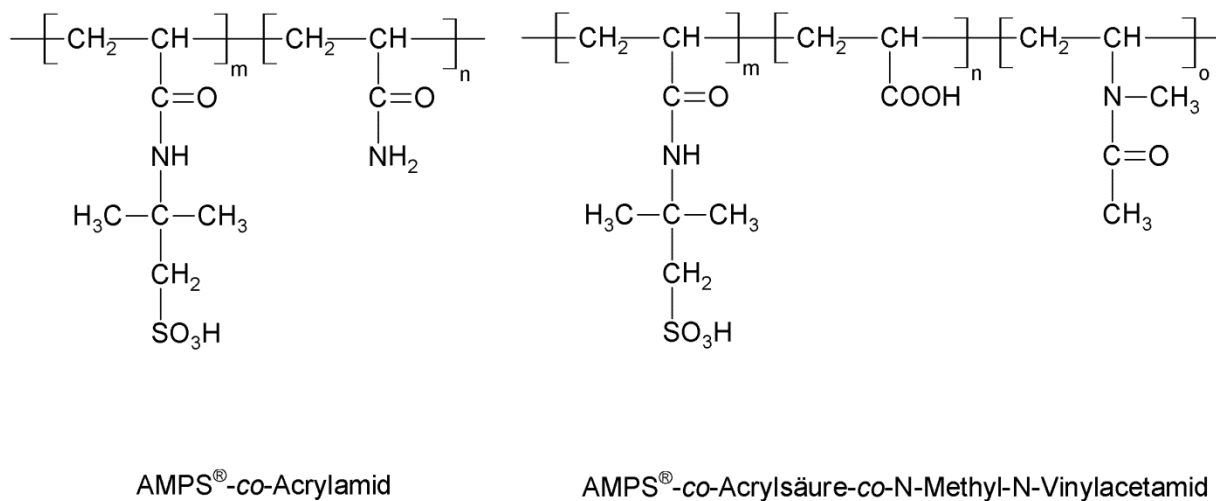


Abbildung 28: Chemische Struktur eines AMPS[®]-Acrylamid-Copolymers und eines AMPS[®]-co-Acrylsäure-co-N-Methyl-N-Vinylacetamid-Terpolymers (HOSTAMER[®])

Eine Weiterentwicklung dieses FLAs war ein Produkt der Firma *Hoechst AG* unter dem Namen *HOSTAMER*[®] aus dem Jahr 1986 [228]. Hierbei handelte es sich um ein Terpolymer aus AMPS[®], Acrylsäure und *N*-Methyl-*N*-Vinylacetamid mit Molmassen zwischen 100.000 und 500.000 g/mol (siehe **Abbildung 28**, rechts), welches eine gute Wirkung bis 200 °C aufweist. Nachteil dieses Produkts ist, neben seinen hohen Produktionskosten, das limitierte Wasserrückhaltevermögen unterhalb von 100 °C.

Um die Nachfrage der Bohrindustrie nach einem salzstabilen, nicht verzögernde FLA mit guter Wasserretentionswirkung über einen breiten Temperaturbereich zu bedienen, wurde ein hochmolekulares, sehr starres Copolymer aus AMPS[®] und *N,N*-Dimethylacrylamid (NNDMA) entwickelt (**Abbildung 29**) [227]. Das AMPS[®]-co-NNDMA zeigt eine gute Wirksamkeit bis 150 °C, keinen verzögernden Einfluss auf die Zementhydratation und ist wirksam in Salzschlämmen bis zu 18 % bwoc NaCl. Laut einer Studie von *J. Plank et al.* beruht der Wirkmechanismus des AMPS[®]-NNDMA Fluid Loss Additivs auf einer Adsorption des Polymers und der damit verbundenen Verengung der Filterkuchenporen [229]. Bei hohen Temperaturen

führen erhöhte Sulfat-Konzentrationen in der Zementporenlösung zu einem Verknäulen der AMPS[®]-NNDMA-Ketten, wodurch die Adsorption erschwert wird, und das FLA verliert seine Wasserretentionswirkung [230]. Durch den Einbau stärkerer Ankergruppen, wie z.B. dem Maleinsäureanhydrid, kann dieser Effekt abgemildert werden.

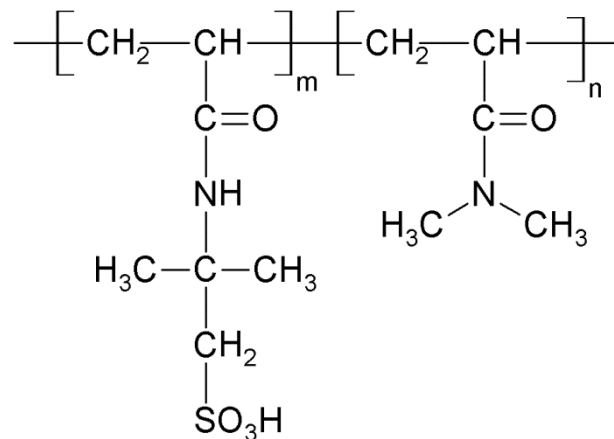


Abbildung 29: Chemische Struktur des Wasserretentionsmittels AMPS[®]-co-N,N-Dimethylacrylamid

Nachteilig für die Anwendung des AMPS[®]-NNDMA-Copolymers ist sein stark verdickender Effekt auf die Zementschlämme. Tiefe HT-Bohrungen benötigen Zementschlämme mit hoher Dichte (niedrige Wasser-zu-Zement (w/z) -Werte), um einen hohen hydrostatischen Druck auf die Lagerstätte ausüben zu können. Hierfür sind verdickende Zusatzmittel sehr ungünstig, da sie den vermehrten Einsatz von Fließmitteln zur Senkung der Rheologie notwendig machen. Das erhöht jedoch die Kosten und führt zu einem komplizierten Mehrkomponenten-System, dessen Eigenschaften nur sehr schwer vorhersehbar sind.

Zu den dispergierenden Wasserretentionsmitteln mit guter Temperaturstabilität zählen Pflanzpolymere auf Lignin- oder Huminsäure-Basis [231]. **Abbildung 30** zeigt ein solches Wasserretentionsmittel aus Huminsäure mit Seitenketten aus AMPS[®], NNDMA und Acrylsäure. Neueste Studien von *Salami* und *Plank* belegen, dass diese Huminsäure-Pflanzcopolymeren ihre Wasserretentionswirkung selbst bei einer Temperatur von 200 °C nicht verlieren [232, 233]. Den Autoren gelang mit Hilfe von

Zeta-Potential- und „total organic carbon“ (TOC) –Messungen auch der Nachweis, dass der Wirkmechanismus der Huminsäure-Pfropfcopolymere auf Adsorption beruht.

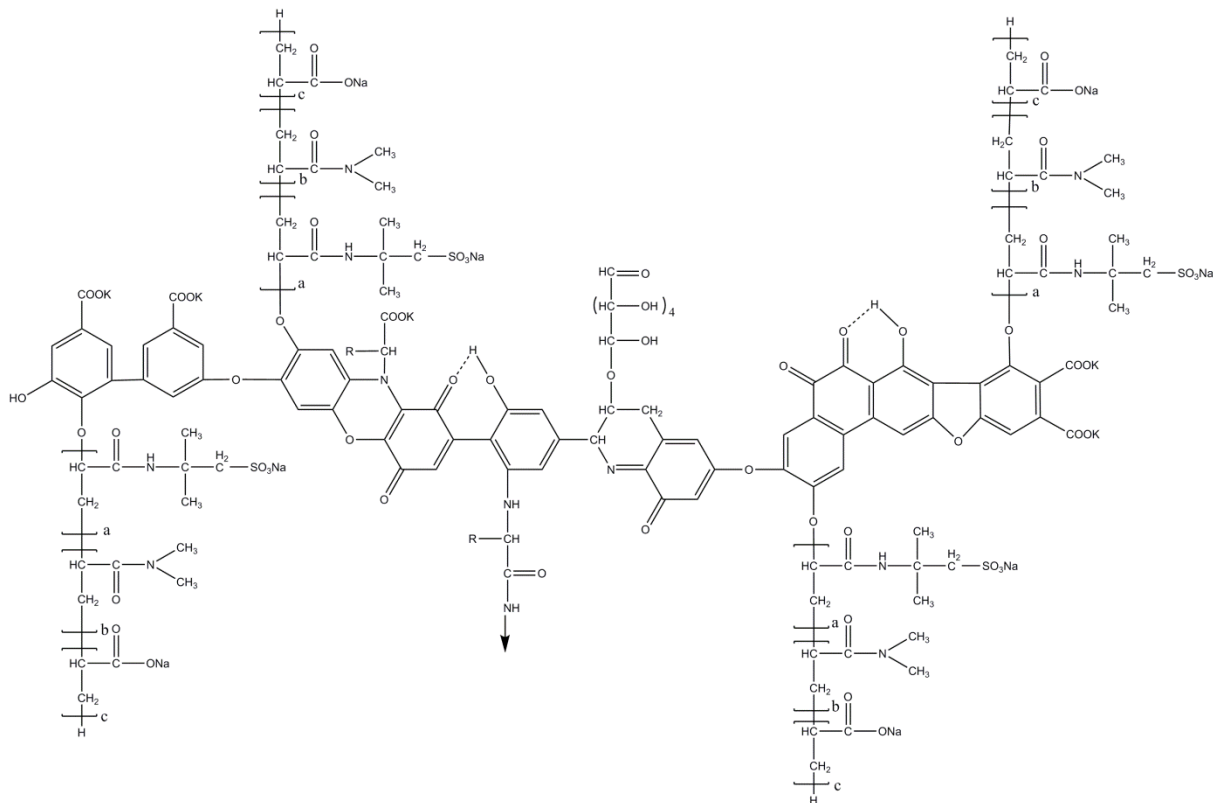


Abbildung 30: Chemische Struktur eines Huminsäure-Pfropfcopolymers mit AMPS[®]-co-NNDMA-co-Acrylsäure-Seitenketten [233]

Ein Haupttrend bei Entwicklung neuartiger Fluid Loss Additive ist der Einbau hochtemperaturstabiler Monomere. So untersuchte *M. Stephens* ein Polymer aus AMPS[®], N-Vinyl-2-Pyrrolidon, Acrylamid und Acrylsäure, welches bis zu einer Temperatur von ca. 180 °C wirksam bleibt [234]. Im selben Temperaturbereich wirkt auch ein Polymer aus AMPS[®], Acrylamid, Acrylsäure und dem neuen Monomer Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure (AHPS), das von *K. Bair et al.* im Jahr 2003 eingeführt wurde [235]. Die chemischen Strukturen dieser beiden Polymere sind in **Abbildung 31** und **Abbildung 32** gezeigt. Über den Wirkmechanismus dieser hochtemperaturstabilen Polymere existieren bis heute keine detaillierten Studien.

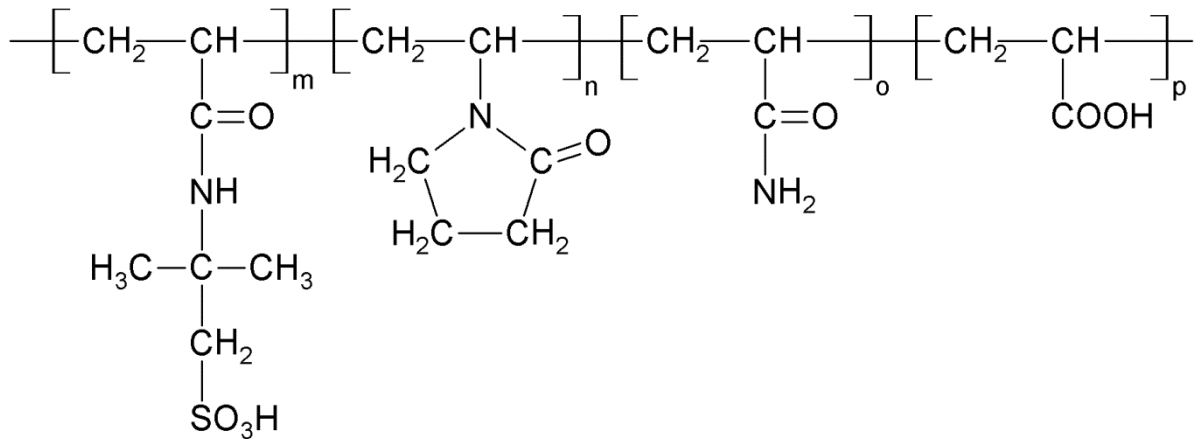


Abbildung 31: Chemische Struktur eines Polymers aus AMPS[®], N-Vinyl-2-Pyrrolidon, Acrylamid und Acrylsäure

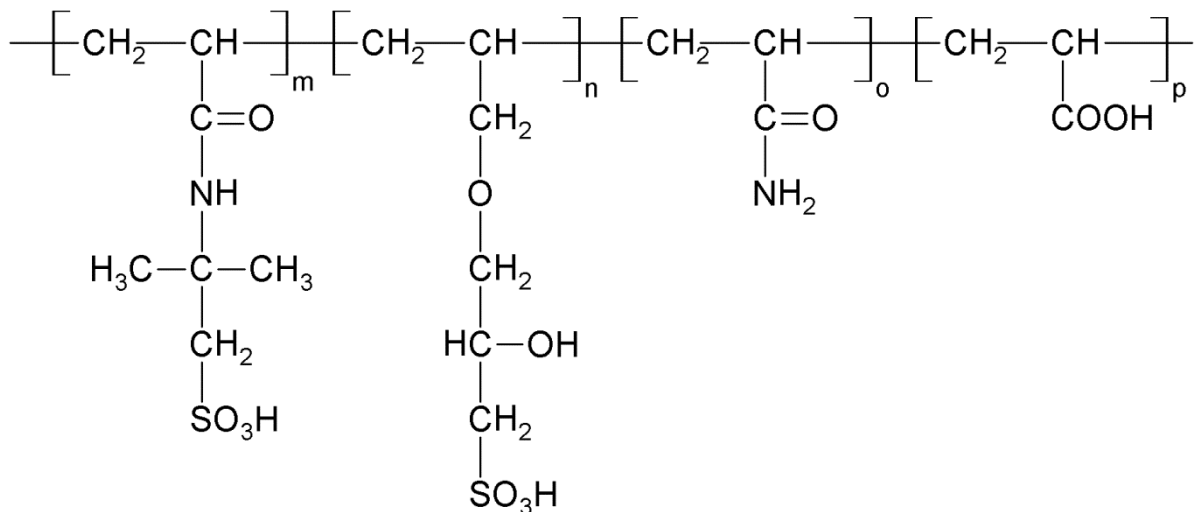


Abbildung 32: Chemische Struktur eines hochtemperaturstabilen Fluid Loss Additivs aus AMPS[®], 2-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure (AHPS), Acrylamid und Acrylsäure

Eine Publikation aus dem Jahr 2013 von *Chu et al.* schlägt eine neue Herangehensweise zur Synthese hochtemperaturstabiler Wasserretentionsmittel vor [236]. Sie beschreiben den Einbau eines Organosilan-Monomers in ein Terpolymer aus AMPS[®], N-Vinyl-2-Pyrrolidon und Acrylamid (siehe **Abbildung 33**) sowie die Wirksamkeit dieses neuen Produkts in Bohrspülungen. Theoretisch kann das FLA über freie Silanolgruppen, welche im basischen Milieu der Zementporenlösung vorliegen, kovalent an die Zementkornoberfläche binden, wodurch die Wirkung des FLAs selbst bei äußerst hohen Temperaturen gewährleistet wird. Studien zur

Wirksamkeit dieses neuartigen Wasserretentionsmittels in Zement stehen bislang jedoch noch aus.

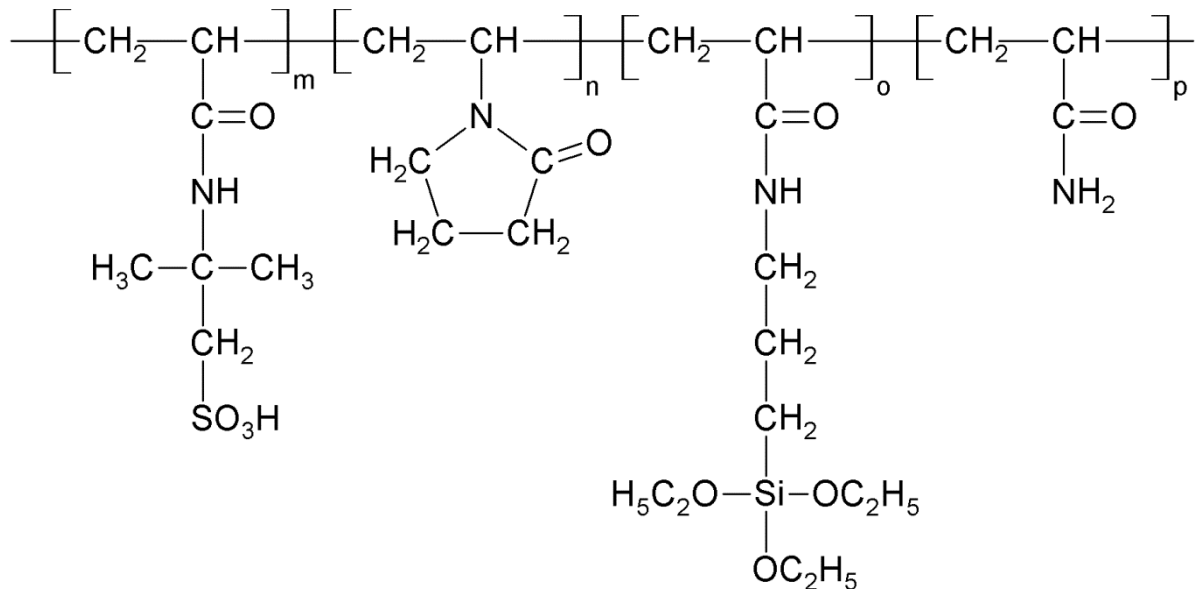


Abbildung 33: Neuartiges Fluid Loss Additiv aus AMPS[®], N-Vinyl-2-Pyrrolidon, Acrylamid und einem Organosilan-Monomer

2.5 Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Zusatzmitteln

Um die Materialeigenschaften des Zements optimal einstellen zu können, werden üblicherweise mehrere verschiedene Additive, wie zum Beispiel Verzögerer, Wasserretentionsmittel, Fließmittel, Verdickungsmittel und Entschäumer, nebeneinander zugesetzt. Diese können sich in ihrer Wirksamkeit gegenseitig beeinflussen. So beschreiben *J. Plank et al.* kompetitive Wechselwirkungen zwischen einem AMPS[®]-co-NNDMA-Fluid Loss Additiv und einem AFS-Fließmittel bzw. dem Verdickungsmittel Welan Gum [229, 237]. Da es sich bei diesen Zusatzmitteln um anionische Moleküle handelt, welche auf den Zementkornoberflächen adsorbieren müssen um ihre Wirkung entfalten zu können, konkurrieren sie um die limitierten Ankerplätze auf dem Zement (kompetitive Adsorption). Hierbei verringert sich die Wirksamkeit des Additivs mit der geringeren Affinität zu den geladenen Adsorptionsplätzen (in diesem Fall das Wasserretentionsmittel) oder sie geht ganz verloren. Entscheidend für das Adsorptionsverhalten und somit für die kompetitive Wechselwirkung zwischen verschiedenen Additiven sind sowohl die anionischen

Ladungen der verwendeten Zusatzmittel als auch die Stärke der in den Molekülen eingebauten Ankergruppen.

Um eine kompetitive Adsorption zwischen verschiedenen Additiven zu vermindern oder ganz zu unterdrücken, kommen zwei Lösungswege in Frage, welche am System AMPS[®]-co-NNDMA/AFS aufgezeigt werden. Die erste Methode besteht in der Angleichung der anionischen Ladungen der verwendeten Additive. Im Fall AMPS[®]-co-NNDMA/AFS besitzt das Fließmittel eine signifikant höhere Ladungsmenge im Vergleich zum Wasserretentionsmittel. Aus diesem Grund adsorbiert das AFS bevorzugt auf dem Zement und blockiert die Oberfläche. Wird die Ladungsmenge des AFS-Fließmittels durch eine Erniedrigung des Sulfonierungsgrads verringert (weniger Sulfonat-Ankergruppen im Molekül), so wird der kompetitive Effekt aufgehoben und das FLA kann seine Wirkung entfalten [238]. Ist eine Angleichung der anionischen Ladung nicht möglich, können gemäß der zweiten Methode Ankergruppen mit einer höheren Affinität zur Zementkornoberfläche, wie z.B. Carboxylat- oder Phosphonatgruppen, in das „schwächere“ Zusatzmittel eingebaut werden [239, 240]. Hierdurch lässt sich die Adsorption und somit die Wirkung dieser Additive deutlich verbessern.

In einigen Fällen kann auch ein synergistisches Verhalten zwischen Zusatzmitteln beobachtet werden, das heißt ihre Wirkung wird verstärkt. So bilden Lignosulfonat-Verzögerer und CaAMPS[®]-co-NNDMA aufgrund von Copräzipitation große Agglomerate, welche den Porenzwischenraum effektiver verstopfen können und somit das Wasserrückhaltevermögen des Zements verbessern [145]. Gleichzeitig bildet der Niederschlag eine Polymerschicht mit niedriger Permeabilität auf den Hydratphasen, wodurch die verzögernde Wirkung des Lignosulfonats verlängert wird. Eine weitere synergistische Wechselwirkung lässt sich beobachten, wenn Hydroxyethylcellulose (HEC) mit Polykondensat-Fließmitteln wie z.B. Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MFS) kombiniert wird [209]. Die Zugabe des Fließmittels führt zu einer geringen Löslichkeit der HEC-Moleküle und somit zu einer früheren Assoziation des Wasserretentionsmittels. Hierdurch wird die Wirksamkeit der HEC deutlich verbessert.

3. Experimenteller Teil

3.1 Charakterisierungsmethoden

3.1.1 Eigenschaften des API Class G Tiefbohrzements

3.1.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Phasenanalyse des API Class G Zements (*Dyckerhoff „black label“*) erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (engl. „X-ray diffraction“, XRD). Hierfür wird das zu untersuchende Zementpulver in sogenannter „back preparation“ flach auf den Probenträger aufgetragen. Die Messung erfolgt an einem *D8 Advance* Pulverdiffraktometer mit Bragg-Bretano Geometrie (Feinfokusröhre mit Cu-Anode, Cu K_{α} Strahlung 60 kV, K_{β} Filter, Winkelbereich 5° - 80° 2θ) der Firma *Bruker*, Karlsruhe, Deutschland mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA. Zur quantitativen Auswertung der einzelnen Phasen wurde die Verfeinerung nach *Rietveld* verwendet [241].

Zur genauen Bestimmung der Nebenphasen des Zements (Aluminate, Periklas, Alkalisulfate) ist eine Abtrennung der Silikate notwendig. Hierfür werden 12 g der Zementprobe in einer methanolischen Salicylsäurelösung (66,66 g/L) suspendiert und anschließend 2 Stunden gerührt, bis eine intensive Rotfärbung zu erkennen ist. Die Suspension wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Methanol gewaschen. Der getrocknete, mit Aluminat-Phasen angereicherte Feststoff kann anschließend mittels XRD und *Rietveld*-Verfeinerung untersucht werden.

3.1.1.2 Bestimmung des Freikalkgehalts nach *Franke*

Zur Bestimmung des freien Calciumoxids („Freikalk“) nach *Franke* werden 1 g der Zementprobe in 60 mL Isopropanol und 10 mL Aceton suspendiert und anschließend 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Der Rückstand wird abfiltriert und zweimal mit 10 mL Isopropanol gewaschen. Das Filtrat wird mit 5 Tropfen Bromphenolblau versetzt und mit einer 0,1 M HCl titriert (Farbumschlag von blau nach gelb). Mit Hilfe von **Gleichung 11** kann der Gehalt an freiem CaO im Zement aus dem Verbrauch an HCl (V_{HCl}) berechnet werden [242].

$$m(\text{CaO}) = 0,1 \cdot \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \cdot 56,1 \cdot \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_{\text{HCl}} [\text{mL}]}{1000}$$

Gleichung 11: Berechnung des Freikalkgehalts nach *Franke*

3.1.1.3 Bestimmung der Korngrößenverteilung, der spezifischen Dichte und der spezifischen Oberfläche

Die Korngrößenverteilung wird in einer Suspension aus 200 mg Tiefbohrzement und 250 mL Isopropanol nach Ultraschall-Behandlung in einem Lasergranulometer *Cilas 1064* der Firma *Cilas* (Marseille, Frankreich) bestimmt.

Die spezifische Dichte einer API Class G-Tiefbohrzementprobe wird mittels eines *Ultrapycnometer[®] 1000* der Firma *Quantachrome Instruments* (Boynton Beach, Florida, USA) ermittelt.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird ein Durchströmungsgerät (*Blaine Instrument* der Firma *Toni Technik*, Berlin, Deutschland) verwendet.

3.1.2 Charakterisierung und thermische Behandlung der Polymere

3.1.2.1 Aufreinigung und Trocknung der Polymere

Für die Charakterisierung der Polymere durch Gelpermeationschromatographie (GPC), NMR- / Infrarot- (IR) Spektroskopie und Elementaranalyse ist eine Reinigung von überschüssigen Monomeren und Salzen notwendig. Hierfür werden die Polymerproben einen Tag lang durch *Spectra/Por[®]* Membranen (*Spectrum Laboratories*, Rancho Dominguez, Kalifornien, USA) mit einer Ausschlussgröße von 15.000 Da dialysiert (Medium: vollentsalztes Wasser). Die gereinigten, wässrigen Proben werden anschließend an einem *ALPHA 1-4 plus* Apparat der Firma *Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen* (Osterode am Harz, Deutschland) gefriergetrocknet.

3.1.2.2 Gelpermeationschromatographie

Die Molmassen (gewichtsmittlere Molmasse M_w und zahlenmittlere Molmasse M_n), der Polydispersitätsindex (PDI) und die Molekülradien (hydrodynamischer Radius $R_{h(z)}$ und Gyrationradius $R_{g(z)}$) der verwendeten Zusatzmittel wurden an einer *Waters Alliance 2695* Anlage der Firma *Waters*, Eschborn, Deutschland ermittelt. Diese ist mit einem 18-Winkel dynamischen Lichtstredetektor (*Dawn EOS* von *Wyatt Technologies*, Santa Barbara, Kalifornien, USA) und einem *2414 Brechungsindex-Detektor* der Firma *Waters* (Eschborn, Deutschland) ausgerüstet.

Der NaAMPS[®]-co-Itaconsäure- und der NaAMPS[®]-co-Acrylsäure (*SCR-100*[®])-Verzögerer sowie das CaAMPS[®]-co-NNDMA Fluid Loss Additiv, die Huminsäure- (viskosifizierend und dispergierend) und das Lignit-Pfropfcopolymer (*HALAD-413*[®]) wurden mit Hilfe einer Vorsäule und zwei *Aquagel-OH 60* Säulen der Firma *Polymer Laboratories* (vertrieben durch *Varian*, Darmstadt, Deutschland) aufgetrennt. Als Laufmittel dient eine 0,2 M wässrige NaNO₃-Lösung (pH mittels 0,1 M NaOH auf 9,0 eingestellt) mit einer Pumprate von 1,0 mL/min. Die Polymerkonzentration beträgt jeweils 2 g/L.

Aufgrund geringeren Molmassen wurden das Wasserretentionsmittel NaAMPS[®]-co-NaAHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure, die Huminsäure, das Alkali-Lignit und das AFS-Fließmittel an einer anderen GPC-Anlage untersucht. Hier werden die Zusatzmittel mit Hilfe einer Ultrahydrogel[™] Vorsäule und drei Ultrahydrogel[™] (*120*, *250* und *500*) Trennsäulen der Firma *Waters*, Eschborn, Deutschland separiert. Als Laufmittel dient eine 0,1 M wässrige NaNO₃-Lösung mit einem pH-Wert von 12 (eingestellt mit NaOH). Die Pumprate beträgt wiederum 1,0 mL/min und die Polymerkonzentration 2 g/L.

Der dn/dc-Wert für die Berechnung der Molmassen (M_w , M_n) für alle AMPS[®]-basierten Polymere beträgt 0,156 mL/g (Wert für Polyacrylamid) [243]. Für die Messungen der reinen Huminsäure und des Lignits wird ein dn/dc-Wert von 0,218 mL/g (Wert für Lignit) verwendet [244]. Für das Aceton-Formaldehyd-Sulfit Polykondensat wird ein dn/dc-Wert von 0,177 mL/g (Wert für Polystyrolsulfonat) gewählt [245].

3.1.2.3 Bestimmung der anionischen Ladungsmenge

Die anionische Ladung der polymeren Additive wurde mittels eines *Particle Charge Detectors PCD 03 pH* der Firma *BTG Mütek GmbH* (Herrsching, Deutschland) durch Polyelektrolyttitration bestimmt. Die Polymerproben werden in Wasser, 0,1 M NaOH oder Zementporenlösung vorgelegt (Polymerkonzentration 0,1 g/L) und mit einer 0,0001 M wässrigen Lösung von kationischem Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PolyDADMAC) (*BTG Mütek GmbH*, Herrsching, Deutschland) bis zum Ladungsausgleich titriert. Hierbei entspricht eine Polyelektrolytkonzentration von 0,001 mol/L einer Ladungsmenge von 0,001 eq/L. Der Fehler dieser Methode beträgt typischerweise ± 5 C/g.

3.1.2.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

Die gereinigten und gefriergetrockneten Proben wurden an einem *JOEL JMX-GX-270 Spektrometer* (*Joel GmbH*, Eching bei München, Deutschland) vermessen. Als Lösungsmittel dient deuteriertes Wasser (D_2O). Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels *MestreC 4.9.9.6* der Firma *Mestrelab Research*, Santiago de Compostela, Spanien.

3.1.2.5 Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren werden die gereinigten und getrockneten Polymerproben auf den Diamanten einer ATR-Zelle (abgeschwächte Totalreflexionszelle) fixiert und mittels eines *Vertex 70* Spektrometers der Firma *Bruker* (Karlsruhe, Deutschland) vermessen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software *Opus 6.5* der Firma *Bruker* (Karlsruhe, Deutschland).

3.1.2.6 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Wasserstoffgehalts in den gereinigten und getrockneten Proben erfolgte mittels eines *Perkin Elmer 2400 Analyzer* (*Perkin Elmer*, Waltham, Massachusetts, USA). Hierbei werden die Proben

dynamisch spontanverbrannt. Anschließend werden die Verbrennungsgase NO_2 , CO_2 , H_2O und SO_2 chromatographisch aufgetrennt und mittels Wärmeleitfähigkeit detektiert.

3.1.2.7 Bestimmung der dynamischen Viskosität von Polymerlösungen

Die kinematischen Viskositäten von Polymerlösungen wurden mittels Ubbelohde-Viskosimetrie bei 27 °C, 80 °C oder 95 °C bestimmt. Hierfür werden Viscometerröhrchen vom Typ 501 30/II (Messbereich: 10 – 100 mm^2/s), Typ 501 10/I (Messbereich: 1 – 10 mm^2/s) und vom Typ 532 00/0 (Messbereich: 0,3 – 1 mm^2/s) verwendet. Mit Hilfe der Dichte der Polymerlösung kann aus der kinematischen die dynamische Viskosität berechnet werden.

3.1.2.8 Thermische Alterung der Polymere

Die thermische Alterung der Polymerproben erfolgte in einem beheizbaren *Roller Oven* der Firma *OFITE Testing Inc.*, Houston, Texas, USA (siehe **Abbildung 34**, links). Hierfür werden 20 g des Polymers in 230 g Zementporenlösung gelöst (entspricht 8 Gew.-%) und in eine 500 mL Edelstahl-Hochdruckzelle (#175-50, *OFITE Testing Equipment*, Houston, Texas, USA) gefüllt, welche mit einem Teflon-Behälter ausgestattet ist (**Abbildung 34**, rechts). Anschließend wird die Zelle verschlossen und ein Stickstoff-Druck von 35 bar angelegt. Hierbei beträgt das Verhältnis von Gasraum zu flüssiger Probe ca. 250 mL : 250 mL. Der Roller Oven wird auf die gewünschte Temperatur (100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C oder 220 °C) aufgeheizt und die Hochdruckzelle 8 Stunden bei 25 U/min rotiert. Daraufhin wird die Zelle aus dem Roller Oven entfernt und zuerst an Luft und anschließend in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach langsamem Ablassen des Druckes wird die gealterte Probe der Hochdruckzelle entnommen.



Abbildung 34: OFITE Roller Oven (links) und Edelstahl-Hochdruckzelle (rechts) [246, 247]

3.1.3 Wechselwirkung der Polymere mit Tiefbohrzement

3.1.3.1 Herstellung der Zementschlämmen und der Zementporenlösung

Die Zementschlämme wurden gemäß *API Specification 10B-2* angemischt [248]. Hierfür werden 308 g vollentsalztes Wasser in einem *Waring Blender* (*Waring Products*, Torrington, Connecticut, USA) vorgelegt. Separat werden 700 g *Dyckerhoff API Class G (black label)* -Tiefbohrzement abgewogen und innerhalb von 15 s bei 4.000 U/min dem Anmachwasser zugegeben. Anschließend wird die Suspension 35 s lang bei 12.000 U/min geschert. Flüssige Additive werden im Anmischwasser gelöst, während feste Zusatzmittel oder Mikrosilika mit dem Zementpulver trocken vermengt werden.

Um die Homogenität der Zementschlämme zu gewährleisten, wurde diese in einem *Atmospheric Consistometer Model 1250* der Firma *Chandler Engineering* (Tulsa, Oklahoma, USA) 20 Minuten lang bei der gewünschten Zieltemperatur (27 °C, 80 °C oder 95 °C) gerührt. Dieser Arbeitsschritt ist für manche Messmethoden, wie z.B. Thickening Time – oder Stirred Fluid Loss Tests, nicht notwendig.

Zur Herstellung der Zementporenlösung wurde die ohne Zusatzmittel und Silika angemischte Zementschlämme mittels Saugflasche durch ein Filterpapier (Blauband der Firma *Whatman GmbH*, Dassel, Deutschland) abfiltriert. Die so gewonnene klare Lösung wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.1.3.2 Bestimmung der Zementleim-Rheologie

Die Rheologien der nach *API Specification 10B-2* angemischten Zementschlämmen wurden mittels eines Rotationsviskosimeters Model 35SA der Fa. *Fann Instruments Company* (Houston, Texas, USA) vermessen (siehe **Abbildung 35**), welches mit einem R1 Rotormantel (Rotorradius = 18,4 mm) und einem B1 Bob (Radius = 17,3 mm; Höhe = 38 mm) ausgestattet ist [248]. Die Werte der Rheologie müssen nach *API Specification 10B-2* bei sechs verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten in der Reihe 3, 6, 100, 200, 300, 200, 100, 6, 3 und 600 U/min ermittelt werden.



Abbildung 35: Rotationsviskosimeter *Model 35SA* der Firma *Fann Instruments Company* [249]

3.1.3.3 Bestimmung des freien Oberflächenwassers (Free Water Test)

250 mL der nach API-Norm angemischten Zementschlamm (siehe **Kapitel 3.1.3.1**) werden in einen 250 mL Messzylinder gefüllt und 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird das freie Oberflächenwasser vorsichtig mit einer Pipette abgezogen und das Volumen in einem geeigneten Messzylinder bestimmt. Diese Vorschrift folgt der Norm *API Specification 10B-2*.

3.1.3.4 Bestimmung des API Fluid Loss der Zementschlamm

Die Wasserretention der nach API-Richtlinien angemischten Zementschlamm (siehe **Kapitel 3.1.3.1**) wurde je nach Messtemperatur mittels unterschiedlicher Techniken bestimmt [248]. Für Messungen bis maximal 100 °C wird die Schlamm in eine beheizbare *Static HP/HT-Filterpresse* der Firma *OFI Testing Equipment* (Houston, Texas, USA) gefüllt, wie sie in **Abbildung 36** dargestellt ist.

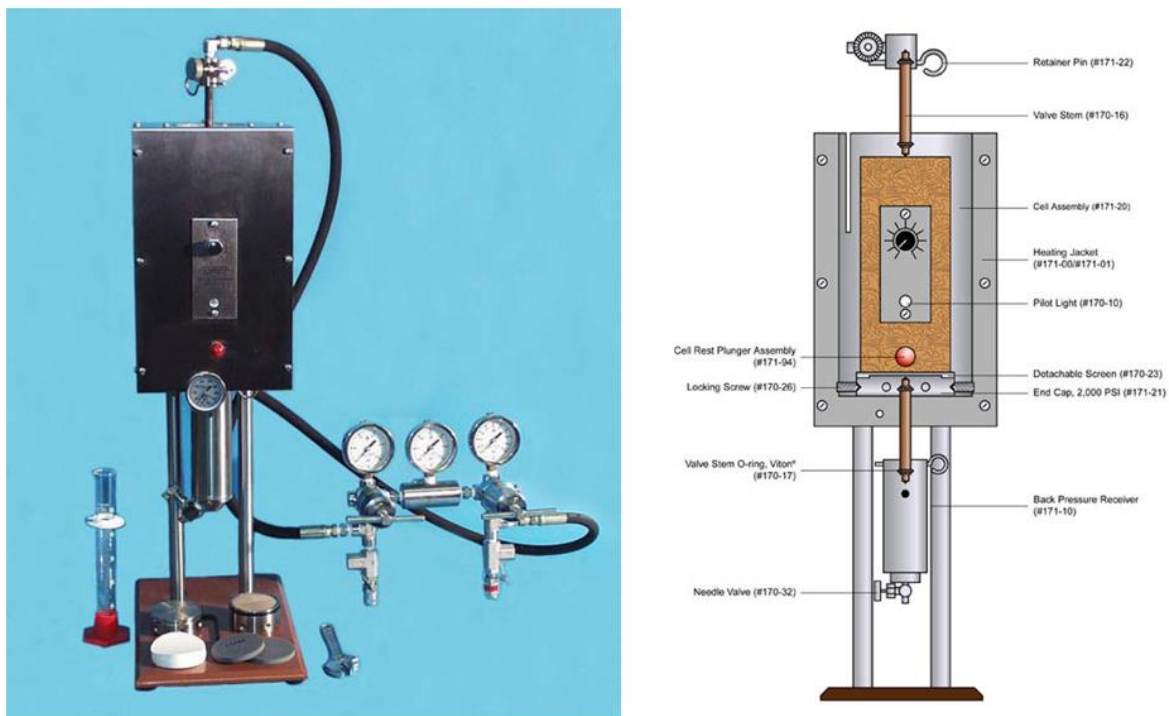


Abbildung 36: *Static HP/HT-Filterpresse* der Firma *OFI Testing Equipment* [250]

Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur und dem Anlegen eines Differenzdruckes von 70 bar wird das Bodenventil der Filtrationszelle geöffnet und das austretende Filtrat gesammelt. Die Filtration erfolgt hierbei 30 Minuten lang durch ein 22,6 cm² großes Metallsieb, welches sich am Boden der Druckzelle befindet.

Bei Temperaturen über 100 °C wurde eine *Model 7120 Stirred Fluid Loss Zelle* der *Chandler Engineering Company* (Tulsa, Oklahoma, USA) verwendet (siehe **Abbildung 37**). Hier erfolgt die Homogenisierung der Zementschlämme durch konstantes Rühren bei 150 U/min und gleichzeitigem Aufheizen innerhalb von 60 Minuten in der Filterzelle unter 35 bar N₂-Druck, um ein Kochen der Suspension zu verhindern. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird das Durchmischen der Schlämme beendet und die Filtration erfolgt 30 Minuten lang bei einem Differenzdruck von 70 bar. Bei dieser Methode erfolgt die Filtration ebenfalls durch ein 22,6 cm² großes Metallsieb. Anschließend kann die Zementschlämme im Gerät auf Raumtemperatur gekühlt werden.



Abbildung 37: *Model 7120 Stirred Fluid Loss Zelle* der Fa. *Chandler Engineering Company* [251]

Bei beiden Messmethoden muss das nach 30 Minuten gesammelte Filtratvolumen verdoppelt werden, um den API Fluid Loss Wert zu erhalten. Im Falle eines vollständigen Wasseraustritts aus der Zementschlämme (sog. „blow out“) lässt sich der API Fluid Loss Wert unter Berücksichtigung von V_t (gesamtes Filtratvolumen) und t (Zeit bis zum Einsetzen des blow out) nach **Gleichung 12** berechnen. Der Fehler der HP/HT-Filtrationen beträgt typischerweise $\pm 5 \%$.

$$\text{API Fluid Loss} = V_t \cdot \frac{10,944}{\sqrt{t}}$$

Gleichung 12: Berechnung des API Fluid Loss-Werts nach vollständigem Wasseraustritt („blow out“) [248]

3.1.3.5 Bestimmung des „Total Organic Carbon“ (TOC) - Gehalts

Die mittels Hochdruckfiltration gewonnenen Filtrate werden mit 0,01 M H_3PO_4 auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und mit Reinstwasser in den optimalen Messbereich der „total organic carbon“-Bestimmung (TOC) verdünnt (Verdünnungen normalerweise zwischen 1:2 und 1:10). Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalts in den wässrigen Proben erfolgt an einem *High Temperature TOC-Analyzer, High TOC II* der Firma *Elementar* (Hanau, Deutschland).

3.1.3.6 Zeta-Potentialmessungen

Die Bestimmung der Zeta-Potentiale der Zementschlämmen erfolgte bei Raumtemperatur in einem *DT-1200* elektroakustischen Spektrometer der Firma *Dispersion Technology* (Bedford Hills, New York, USA). Hierfür werden die Schlämmen direkt nach dem Anmischen und ohne Homogenisierung kontinuierlich über einen Zeitraum von 30 Minuten vermessen. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt typischerweise ± 1 mV.

3.1.3.7 Bestimmung des Abbindeverhaltens mittels HP/HT- Konsistometer

Das Abbindeverhalten der zu untersuchenden Zementschlämme wurden über die sog. Thickening Time im HP/HT-Konsistometer bestimmt. Hierfür werden die Zementschlämme nach API-Norm angemischt (vgl. **Kapitel 3.1.3.1**) und ohne Homogenisierung in die Messzelle eines *Model 8240 Konsistometers* der *Chandler Engineering Company* (Tulsa, Oklahoma, USA) gefüllt (siehe **Abbildung 38**). Dieses Gerät kann die Konsistenz von Zementschlämme als Widerstand gegen ein rotierendes Rührblatt bis zu einer Temperatur von 315 °C und Drücken bis 2750 bar bestimmen. In dieser Arbeit werden HP/HT-Konsistometer-Tests bis zu 200 °C und 400 bar N₂-Druck durchgeführt (Heizrate: 1,2 °C/Min; Anstieg des Drucks: 8,9 bar/Min).



Abbildung 38: *Model 8240 Konsistometer* der Fa. *Chandler Engineering Company*

Die Viskositäten der Zementschlämmen werden in der dimensionslosen Einheit „Bearden Units of Consistency“ (Bc) angegeben [248]. Hierbei weist ein Anstieg der Konsistenz über einen Wert von 30 Bc auf ein Einsetzen des Erstarrens und der Erhärtung des Zements hin. Die Zeit bis zum Erreichen eines Konsistenz-Werts von 70 Bc wird als Abbindezeit (sog. „thickening time“) definiert, da höhere Viskositäts-Werte im Allgemeinen als nicht mehr verpumpbar gelten.

3.1.4 *Eigenschaften der Latex-Nanopartikel*

3.1.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Polystyrol Latex-Partikel im Rasterelektronenmikroskop (*XL30 ESEM FEG, Philips/FEI Company*, Eindhoven, Niederlande) werden ein Tropfen der in vollentsalztem Wasser stark verdünnten Proben (Partikel-Konzentration = 10 mg/L) auf Standard-Aluminiumprobenträger aufgetragen. Alle Untersuchungen werden im Hochvakuum (REM-Modus) durchgeführt und die Geräteeinstellungen wie Beschleunigungsspannung und Arbeitsabstand für jede Messung so gewählt, dass die bestmögliche Bildqualität erreicht wird.

3.1.4.2 Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von Zusatzmitteln auf Latex-Nanopartikeln

Die adsorbierten Schichtdicken auf Polystyrol-Nanopartikeln wurden mittels eines *ZetaSizer Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments Limited* (Worcestershire, England) ermittelt. Hierfür wird zuerst der Partikeldurchmesser der Latex-Partikel in 0,1 M NaOH (Konzentration der Partikel: 100 mg/L) bei 25 °C bestimmt. Diese Partikelkonzentration ist ideal, da hier keine Verfälschungen durch multiple Lichtstreuung beobachtet werden können. Alle Messungen (pro Messung 10 s Lichtstreuung) werden 100mal pro Probe wiederholt und der Mittelwert gebildet.

Anschließend werden die Lichtstreu-Messungen in Gegenwart der verschiedenen Zusatzmittel wiederholt. Hierbei wird die Konzentration an Additiv so lange erhöht, bis ein Plateau in der adsorbierten Schichtdicke und somit die maximale adsorbierte Menge erreicht wird (zwischen 0 und 200 mg/L Zusatzmittel). Aus den gewonnenen

Daten lässt sich die adsorbierte Schichtdicke der einzelnen Additive nach **Gleichung 13** berechnen.

$$\text{Adsorbierte Schichtdicke} = \frac{1}{2} (\text{Partikelgröße mit adsorbiertem Polymer} - \text{Partikelgröße ohne Polymer})$$

Gleichung 13: Berechnung des adsorbierten Schichtdicken aus den Partikelgrößen mit und ohne Zusatzmittel

3.2 Verwendete Materialien

3.2.1 API Class G Tiefbohrzement und Mikrosilika

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche erfolgten mit einem *API Class G (black label)* Tiefbohrzement der Firma *Dyckerhoff*. Die Klinkerzusammensetzung dieses Zements wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und *Rietveld*-Verfeinerung quantitativ ermittelt und ist in **Tabelle 5** zusammengefasst.

Tabelle 5: Phasenzusammensetzung des API Class G (black label) Tiefbohrzements

| Klinkerphase | Anteil [M.-%] |
|---|---------------|
| C ₃ S monoklin | 59,6 |
| C ₂ S monoklin | 22,8 |
| C ₃ A kubisch | 1,2 |
| C ₃ A orthorhombisch | 0 |
| C ₂ (A,F) | 13,0 |
| CaO (Freikalk nach <i>Franke</i>) | 0,15 |
| Periklas (freies MgO) | 0 |
| Gips (CaSO ₄ · 2 H ₂ O) | 2,7* |
| Halbhydrat (CaSO ₄ · 0,5 H ₂ O) | 0* |
| Anhydrit (CaSO ₄) | 0,7 |
| Alkalisulfate | 0,8 |

* bestimmt mittels Thermogravimetrie

Die Lasergranulometrische Bestimmung der Korngrößenverteilung im Tiefbohrzement ergibt einen d_{50} -Wert von $9,8 \mu\text{m}$. Die Messung der spezifischen Oberfläche nach *Blaine* zeigt einen Wert von $3058 \text{ cm}^2/\text{g}$ und die spezifische Dichte beträgt $3,18 \text{ kg/L}$. Beim *API Class G (black label)*-Zement handelt es sich demnach um einen C_3A -armen, relativ grob gemahlten Zement mit geringem Freikalk-Gehalt. Alle ermittelten Parameter liegen im Normbereich der in **Kapitel 2.1.2** beschriebenen API-Richtlinie [58].

Im Falle von Hochtemperaturexperimenten (oberhalb von 120°C) muss dem Zement Mikrosilika zugesetzt werden, um einen Festigkeitsverlust des ausgehärteten Zementsteins (sog. „strength retrogression“, siehe **Kapitel 2.1.4**) zu verhindern. In dieser Arbeit wurde hierfür *SSA-1* der Firma *Halliburton* (Celle, Deutschland) verwendet. Dieses besteht zu $97,60 \text{ M.-%}$ aus Quarz und zu $0,57 \text{ M.-%}$ aus CaO . Nebenbestandteile sind MgO ($0,18 \text{ M.-%}$), Al_2O_3 ($0,17 \text{ M.-%}$) und TiO_2 ($0,06 \text{ M.-%}$). Die spezifische Oberfläche des *SSA-1* beträgt $1857 \text{ cm}^2/\text{g}$ und die spezifische Dichte $2,65 \text{ kg/L}$. Die Partikelgrößenbestimmung des Mikrosilikas ergibt einen d_{50} -Wert von $32,7 \mu\text{m}$. In allen HT-Versuchen wurde eine Mischung aus 65 M.-% *API Class G* Tiefbohrzement und 35 M.-% Mikrosilika *SSA-1* verwendet.

3.2.2 Synthese und Eigenschaften der verwendeten Additive

3.2.2.1 Synthese des AMPS^\circledast -co-Itaconsäure-Verzögerers

Der AMPS^\circledast -co-Itaconsäure-Verzögerer wurde mittels radikalischer Polymerisation in wässriger Lösung synthetisiert. In einem 2 L 5-Halskolben werden 1400 g vollentsalztes Wasser und 70 g einer wässrigen NaOH -Lösung (20 M.-% ; $0,35 \text{ mol}$) vorgelegt. Anschließend wird die Mischung 30 Minuten lang mit Stickstoff entgast. Danach werden 700 g ($3,06 \text{ mol}$) 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure (AMPS^\circledast , *Type 2402, Lubrizol, Wickliffe, Ohio, USA*) zugegeben. Um eine Homopolymerisation des AMPS^\circledast zu vermeiden, muss hierbei darauf geachtet werden, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 30°C steigt, und dass der pH nicht unter einen Wert von 7 fällt. Sobald das AMPS^\circledast vollständig gelöst ist, werden innerhalb von 15 Minuten portionsweise 161 g ($1,24 \text{ mol}$) Itaconsäure (Reinheit $99+ \%$, *Acros Organics, Geel, Belgien*) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird mittels NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und auf 55°C erwärmt. Sobald

die Temperatur erreicht ist, werden 18,5 g (78 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 3,04 g (0,02 mol) Tertaethylenpentamin (TEPA, 95 % für Synthese, *Merck*, Darmstadt, Deutschland) zugefügt. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erhitzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Als Produkt wird eine leicht gelbliche und leicht viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 37 M. % erhalten.

3.2.2.2 Synthese des AMPS[®]-co-NNDMA-Wasserretentionsmittels

Das Copolymer aus AMPS[®] und *N,N*-Dimethylacrylamid (NNDMA) wurde mit radikalischer Polymerisation in wässriger Lösung nach einer früher veröffentlichten Vorschrift synthetisiert [229]. Hierfür werden in einem 2 L 5-Halskolben 850 mL vollentsalztes Wasser vorgelegt und 30 Minuten lang mit Stickstoff entgast. Anschließend werden 18 g (0,24 mol) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gelöst und 100 g (0,48 mol) AMPS[®] (*Type 2402*, *Lubrizol*, Wickliffe, Ohio, USA) zugegeben. Dann werden 30,1 g (0,30 mol) NNDMA (*Sigma-Aldrich Chemical*, München, Deutschland) zugesetzt und der pH-Wert mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf 7 eingestellt. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erhitzt und 1,5 g (6 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hinzugefügt. Nach 2-stündigem Rühren bei dieser Temperatur wird das Produkt als leicht gelbliche, stark viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 15 M. % erhalten.

3.2.2.3 Synthese des AMPS[®]-co-AHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure-Fluid Loss Additivs

Die Synthese des Tetrapolymers aus AMPS[®], 2-Allyloxy-2-hydroxypropan-sulfonsäure (AHPS), NNDMA und Acrylsäure wurde mittels radikalischer Polymerisation in wässriger Lösung durchgeführt. Hierfür werden 91,2 g (0,44 mol) AMPS[®] (*Type 2402*, *Lubrizol*, Wickliffe, Ohio, USA), 27,48 g (0,28 mol) NNDMA (*Sigma-Aldrich Chemical*, München, Deutschland) und 0,28 g (1,8 mmol) *N,N*-Methylenbisacrylamid (NNMBA, *Sigma-Aldrich Chemical*, München, Deutschland) in 66 mL vollentsalztem und ausgegastem Wasser gelöst. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur in der Mischung nicht über 30 °C steigt und der pH nicht unter einen Wert von 7 fällt, um eine vorzeitige Polymerisation der Edukte zu vermeiden. Separat werden 111,6 g (0,22 mol) einer 38,8 Gew.-%igen, wässrigen AHPS-Lösung

(*BIMAX*, Glen Rock, Pennsylvania, USA) in einem 2 L 5-Halskolben mit Stickstoff 30 Minuten lang entgast und anschließend auf 60 °C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden dem AHPS 0,68 g (0,23 mmol) einer wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (9 Gew.-%) zugetropft. Anschließend werden mit Hilfe von Schlauchpumpen über einen Zeitraum von 130 Minuten die AMPS[®]-NNDMA-NNMBA-Mischung und 4,16 g (1,6 mmol) der 9 %igen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Initiatorlösung zur Reaktionsmischung zugegeben, welche anschließend 30 Minuten bei 60 °C gerührt wird. Als nächstes wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und weitere 6,89 g (2,6 mmol) der Initiatorlösung werden zugetropft, um einen vollständigen Umsatz der Monomere zu gewährleisten. Im nächsten Schritt werden 9,36 g (0,13 mol) Acrylsäure (*Merck*, Darmstadt, Deutschland) und weitere 20,6 mL (7,8 mmol) der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zugegeben und für die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei 80 °C gerührt. Schließlich wird die Reaktion mit 16,7 g (8,8 mmol) einer 10 Gew.-%igen wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung abgebrochen und das Produkt mit 800 mL vollentsalztem Wasser verdünnt. Die entstandene Polymerlösung zeigt eine leicht gelbliche Färbung mit geringer Viskosität und einem Feststoffgehalt von 15 M. %.

3.2.2.4 Synthese der Huminsäure Pfropfpolymere

Die Synthese der Huminsäure-Wasserretentionsmittel (verdickend und verflüssigend) erfolgte mit Hilfe einer radikalischen Pfropfung von AMPS[®], NNDMA und Acrylsäure auf native Huminsäure nach zwei Literaturvorschriften [232, 233].

Bei der Synthese des verdickenden Graftcopolymers werden in einem 2 L 5-Halskolben 500 g vollentsalztes Wasser und 380 mL einer 14,5 Gew.-%igen wässrigen Kaliumhumatlösung (*HA 2, Borregaard Lignotech*, Sarpsborg, Norwegen) vorgelegt. Anschließend wird der pH-Wert des Gemischs mit Hilfe von 34 g (0,85 mol) festem NaOH auf einen Wert von 12 eingestellt. Zu dieser Reaktionslösung werden 125 g (0,60 mol) AMPS[®] (*Type 2402, Lubrizol*, Wickliffe, Ohio, USA), 87,5 g (0,88 mol) NNDMA (*Sigma-Aldrich Chemical*, München, Deutschland) und 3 g (0,04 mol) Acrylsäure (*Merck*, Darmstadt, Deutschland) zugegeben. Zusätzlich werden 0,98 g (3,4 mmol) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, *Sigma-Aldrich Chemical*, München, Deutschland) und 2,5 g eines Entschäumers (*TEGO ANTIFOAM MR 2132, Evonik Goldschmidt GmbH*, Essen,

Deutschland) zugesetzt und die Reaktionslösung eine Stunde mit Stickstoff entgast. Nach Aufheizen auf 50 °C werden 13 g (0,05 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben und die Mischung 50 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden weitere 13 g (0,05 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt und die Reaktionslösung 70 Minuten bei 50 °C durchmischt. Als nächstes wird die Temperatur auf 60 °C erhöht und dort für eine Stunde gerührt. Schließlich wird die Reaktionsmischung weitere 60 Minuten bei 80 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 15,6 g (0,08 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ abgebrochen. Das Produkt erscheint als tief schwarze, hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 18 M. %.

Für die Synthese des verflüssigenden Pfropfpolymeren werden 320 mL vollentsalztes Wasser und 234 mL einer 14,5 Gew.-%igen wässrigen Kaliumhumatlösung (*HA 2, Borregaard Lignotech*, Sarpsborg, Norwegen) in einem 2 L 5-Halskolben vorgelegt und mit 27 g (0,68 mol) festem NaOH auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Anschließend werden 100 g (0,48 mol) AMPS[®] (*Type 2402, Lubrizol*, Wickliffe, Ohio, USA), 30 g (0,30 mol) NNDMA (*Sigma-Aldrich Chemical*, München, Deutschland) und 2,4 g (0,03 mol) Acrylsäure (*Merck*, Darmstadt, Deutschland) in der Reaktionsmischung gelöst und diese mit 600 mg (2,1 mmol) EDTA und 2 g Entschäumer (*TEGO ANTIFOAM MR 2132, Evonik Goldschmidt GmbH*, Essen, Deutschland) versetzt. Die Lösung wird eine Stunde mit Stickstoff entgast und daraufhin auf 50 °C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden 8 g (0,03 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben. Nach 50 minütigem Rühren bei 50 °C werden weitere 8 g (0,03 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugefügt und die Reaktionslösung daraufhin weitere 70 Minuten durchmischt. Anschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht. Nach Rühren für eine Stunde wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die Polymerisation durch die Zugabe von 9,6 g (0,05 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ abgebrochen. Das Produkt liegt hiernach als tief schwarze, schwach viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 13 M. % vor.

3.2.2.5 Beschreibung weiterer verwendeter Zusatzmittel

In dieser Arbeit wurden weitere Zusatzmittel verwendet, welche nicht selbst synthetisiert, sondern von Industriepartnern bezogen wurden. **Tabelle 6** zeigt die

einzelnen Additive in alphabetischer Reihenfolge sowie deren Stoffklasse, deren Hersteller und deren Funktion.

Tabelle 6: Verwendete Industrieprodukte, deren Stoffklasse, Hersteller und Funktion im Zement

| Name | Stoffklasse | Hersteller | Funktion |
|-----------------------------------|---|---|--------------------|
| CFR-3 [®] | Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat | Halliburton, Celle, Deutschland | Fließmittel |
| HALAD-413 [®] | Lignit-co-AMPS [®] -co-NNDMA-co-Acrylsäure Ppropfcopolymer | Halliburton, Celle, Deutschland | Fluid Loss Additiv |
| HEC-59 [®] | Hydroxyethylcellulose | Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA | Fluid Loss Additiv |
| HR-5 [®] | Modifiziertes Lignosulfonat | Halliburton, Celle, Deutschland | Verzögerer |
| HR-25 [®] | Weinsäure | Halliburton, Celle, Deutschland | Verzögerer |
| Melcret 500 F [®] | Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat | BASF, Trostberg, Deutschland | Fließmittel |
| Na-Lignosulfonat | Modifiziertes Lignosulfonat | Chemische Werke Zell-Wildshausen, Düsseldorf, Deutschland | Fließmittel |
| SCR-100 [®] | AMPS [®] -Acrylsäure Copolymer | Halliburton, Celle, Deutschland | Verzögerer |
| Tylose [®] HC 50 NP2 | Carboxymethylhydroxyethylcellulose | SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden, Deutschland | Fluid Loss Additiv |
| Tylose [®] MHB 10.000 P2 | Methylhydroxyethylcellulose | SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden, Deutschland | Fluid Loss Additiv |

Wasserretentionsmittel:

HALAD-413[®] wurde von der Fa. *Halliburton*, Celle, Deutschland bezogen. Hierbei handelt es sich um ein Lignit-basiertes Pfropfcopolymer mit AMPS[®]-co-NNDMA-Seitenketten in einem Molverhältnis von 1 : 0,62. Es wird typischerweise zwischen 82 bis 204 °C eingesetzt [231, 252].

HEC-59[®] ist eine Hydroxyethylcellulose mit einem DS-Wert von ~ 1,0 und einem MS-Wert von ~1,5 (Herstellerangaben). Sie wurde von der *Dow Chemical Co.* (Midland, Michigan, USA) zur Verfügung gestellt.

Tylose[®] HC 50 NP2 ist eine Carboxymethylhydroxyethylcellulose, welche von der Fa. *SE Tylose GmbH & Co. KG* (Wiesbaden, Deutschland) bezogen wurde. Das hier verwendete Produkt besitzt laut Hersteller einen DS-Wert von ~ 0,43 und einen MS-Wert von ~ 1,01.

Bei der Tylose[®] MHB 10.000 P2 handelt es sich um eine Methylhydroxyethylcellulose der Firma *SE Tylose GmbH & Co. KG*, Wiesbaden, Deutschland, welche einen DS-Wert von 1,81 und einen MS-Wert von 0,15 aufweist (Herstellerangaben).

Verzögerer:

HR-5[®] ist ein chemisch modifiziertes Lignosulfonat mit einem Sulfonierungsgrad, laut Hersteller, von ~ 0,3 – 0,4. Es wird bei Temperaturen zwischen 52 und 143 °C eingesetzt [253]. Die Probe wurde von *Halliburton*, Celle, Deutschland zur Verfügung gestellt.

HR-25[®] der Firma *Halliburton*, Celle, Deutschland ist ein häufig eingesetzter Hochtemperatur-Verzögerer (zwischen 93 und 204 °C) [254]. Hierbei handelt es sich um natürliche Weinsäure mit hohem Reinheitsgrad.

SCR-100[®] (*Halliburton*, Celle, Deutschland) ist ein mittels radikalischer Polymerisation in wässriger Lösung hergestelltes Copolymer aus AMPS[®] und Acrylsäure in einem Molverhältnis von 1 : 1 [177]. Typischer Anwendungsbereich dieses Verzögerers sind Bohrungen mit Temperaturen zwischen 121 und 177 °C [255].

Fließmittel:

Bei CFR-3[®] handelt es sich um ein Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat, welches durch eine basische katalysierte Aldolkondensation hergestellt wird [238]. Das hier verwendete Produkt wurde von der Firma *Halliburton* (Celle, Deutschland) als Feststoff bezogen.

Als Beispiel für ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF) wurde Melcret 500 F[®] der Firma *BASF*, Trostberg, Deutschland verwendet. Diese Art Fließmittel wird mittels säurekatalysierter Polykondensation von Naphthalinsulfonat und Formaldehyd synthetisiert [256].

Das in dieser Arbeit verwendete Na-Lignosulfonat (*Chemische Werke Zell-Wildshausen*, Düsseldorf, Deutschland) ist ein typischer Betonverflüssiger. Chemisch handelt es sich um ein nicht modifiziertes Lignosulfonat.

3.2.3 Synthese der Latex-Nanopartikel

Die Synthese der monodispersen Polystyrol-Nanopartikel mit positiv geladener Oberfläche erfolgte nach einer Vorschrift aus der Fachliteratur [257]. Hierbei werden 300 mg (0,5 mmol) Zinkpalmitat (Merck, Darmstadt, Deutschland) in 20 g (0,19 mol) Styrol (Merck, Darmstadt, Deutschland) gelöst und anschließend in 200 mL einer 0,1 M NaOH-Lösung gegeben. Es entsteht eine milchige Suspension, welche mit Stickstoff entgast und auf 80 °C erhitzt wird. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden 300 mg (1,3 mmol, vorgelöst in 5 mL vollentsalztem Wasser) Na₂S₂O₈ zugegeben und die Reaktionslösung 3 Stunden gerührt. Als Produkt wird eine milchige, weiße Suspension mit einem Feststoffanteil von 10 M. % erhalten. Die Suspension ist mindestens zwei Monate stabil und enthält monodisperse Polystyrol-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 75,5 ± 0,5 nm.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers

In diesem Kapitel wird der Wirkmechanismus eines hochtemperaturstabilen NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers als Verzögerer für Tiefbohrzement beschrieben werden. Für die Untersuchung wurden Thickening Time-Tests bei hohen Temperaturen durchgeführt, Rheologien und Zeta-Potentiale bestimmt sowie die zurückgehaltene Menge im Zement als auch die anionische Ladung des Copolymers gemessen. Zusätzlich wurde eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem Verzögerer und dem CaAMPS[®]-co-NNDMA-Fluid Loss Additiv erforscht. Hierbei sollte herausgefunden werden, ob sich die Wirksamkeit eines der beiden Zusatzmittel in Gegenwart des anderen verändert und ob hierbei Unverträglichkeiten zwischen den beiden Additiven existieren.

4.1.1 Eigenschaften des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers

Die chemische Charakterisierung des AMPS[®]-co-Itaconsäure Verzögerers wurde bereits in einer früheren Arbeit vorgestellt [258]. Aus diesem Grund wird hier nur kurz auf die Kenndaten für dieses Zusatzmittel eingegangen. Mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie konnte das Molverhältnis von AMPS[®] : Itaconsäure zu 1 : 0,32 bestimmt werden. Dieser Wert weicht vom eingesetzten Molverhältnis (AMPS[®] : Itaconsäure = 1 : 0,41) ab, was auf eine deutlich erhöhte Reaktivität des AMPS[®]-Monomers zurückzuführen ist. Die chemische Struktur des AMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers ist in **Abbildung 15** auf der rechten Seite dargestellt.

Tabelle 7 zeigt die Molmassen (M_w , M_n), den Polydispersitätsindex, die Polymerradien ($R_{g(z)}$, $R_{h(z)}$) und die anionische Ladungsmenge des Copolymers in Zementporenlösung. Die Molmassen liegen bei 180.000 g/mol (M_w) bzw. 110.000 g/mol (M_n) und der PDI weist einen Wert von 1,6 auf. Dies spricht für ein sehr einheitliches Polymer. Der hydrodynamische Radius $R_{h(z)}$ liegt bei 3 nm und der Gyrationradius unterhalb der methodischen Nachweisgrenze von 13 nm. Aufgrund des Einbaus von Acrylsäure zeigt das Copolymer in Zementporenlösung eine sehr hohe anionische Ladung von – 528 C/g.

Tabelle 7: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$), Gyrationradius ($R_{g(z)}$) und anionische Ladungsmenge des AMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers in Zementporenlösung

| M_w [Da] | M_n [Da] | PDI | $R_{g(z)}$ [nm] | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge [C/g] |
|---------------|---------------|-----|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 180.000 | 110.000 | 1,6 | Nicht messbar | 3 | - 528 |

Zur Untersuchung der verzögernden Wirkung des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers wurden HTHP-Konsistometer-Tests bei steigenden Messtemperaturen zwischen 27 °C und 200 °C und 400 bar Druck durchgeführt. Hierfür wurden Schlämmen mit einer Polymerdosierung von 1 % bwoc und einem w/z-Wert von 0,44 verwendet. Bei Messungen oberhalb von 100 °C muss eine Mischung aus 65 M.-% API Class G Tiefbohrzement und 35 M.-% SSA-1[®] Mikrosilika verwendet werden, um „strength retrogression“ zu vermeiden. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 8** zusammengefasst.

Tabelle 8: Thickening Times von Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit 1 % bwoc NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer, gemessen bei verschiedenen Temperaturen und 400 bar Druck

| Temperatur [°C] | Thickening Time [Stunden : Minuten] |
|--------------------|--|
| 27 | > 8 : 00 |
| 100 | > 8 : 00 |
| 150* | 2 : 58 |
| 200* | 1 : 15 |

* Mischung aus 65 M.-% API Class G Zement und 35 M.-% Mikrosilika

Bei Raumtemperatur und 100 °C bleibt die Schlämme länger als 8 Stunden flüssig und somit verpumpbar. Steigt die Temperatur auf 150 °C, verringert sich die Abbindezeit („thickening time“) auf 3 Stunden. Bei 200 °C kann eine Thickening Time

von lediglich 1 Stunde und 15 Minuten beobachtet werden. Diese ist bei weitem zu kurz für die praktische Anwendung in einer Bohrung.

Um ein besseres Verständnis über das Verhalten des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers bei den extremen Bedingungen von 200 °C und 400 bar Druck zu gewinnen, wurden dosierungsabhängige HTHP-Konsistometer-Versuche durchgeführt (siehe **Tabelle 9**). Hierbei wird ersichtlich, dass sich die Verzögerungszeit durch Erhöhung der Polymerdosierung signifikant verlängern lässt. Bei einer Zugabe von 1,4 % bwoc lässt sich eine Thickening Time von 2 Stunden und 30 Minuten erzielen. Eine Dosierung von 2 % bwoc bewirkt gar eine Verzögerungszeit von über 4 Stunden. Diese Ergebnisse zeigen die herausragenden verzögernden Eigenschaften des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers bei extremen Bedingungen.

Tabelle 9: API Thickening Times von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,44, 65 M.-% API Class G, 35 M.-% Mikrosilika) mit unterschiedlichen Dosierungen an AMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer, gemessen bei 200 °C und 400 bar Druck

| Verzögerer-Dosierung [% bwoc] | Thickening Time [Stunden : Minuten] |
|----------------------------------|--|
| 1,0 | 1 : 15 |
| 1,2 | 1 : 56 |
| 1,4 | 2 : 32 |
| 1,6 | 3 : 35 |
| 1,8 | 3 : 55 |
| 2,0 | 4 : 11 |

Von anwendungstechnischer Bedeutung ist ein möglicher Effekt des Verzögerers auf die Zementleimviskosität. **Tabelle 10** zeigt die Rheologiewerte von Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit steigender Dosierung des AMPS[®]-Itaconsäure Copolymers bei 27 °C. Bei einer Zugabe von nur 0,1 % bwoc verringert sich die Rheologie im Vergleich zur reinen Zementschlämme signifikant. Höhere Dosierungen verflüssigen die Zementschlämme weiter und führen schließlich zur Sedimentation (sog. „Bluten“) der Zementpartikel. Dies wird auch aus den Messungen des freien Oberflächenwassers (engl. „free water“) deutlich (siehe **Tabelle 10**). Die Ergebnisse

zeigen, dass der AMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer einen stark dispergierenden Effekt auf den Zement ausübt, welcher in der Praxis bei der Formulierung von Zementschlämmen für den Einsatz im Feld berücksichtigt werden muss. Er ist deshalb aufgrund seiner Dispergierwirkung ideal für Zementschlämmen mit hoher Dichte (d.h. niedriger w/z-Wert), welche typischerweise für Hochtemperaturbohrungen eingesetzt werden.

Tabelle 10: Scherratenabhängige Rheologie und freies Oberflächenwasser („free water“) von Zementschlämmen mit verschiedenen Dosierungen an NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer, gemessen bei 27 °C

| Verzögerer Dosierung [% bwoc] | Schubspannung [mPa] bei verschiedenen Scherraten [s ⁻¹] | | | | | | Free Water [mL] |
|-------------------------------------|---|-----|-----|-----|------|------|-----------------------|
| | 1022 | 511 | 340 | 170 | 10,2 | 5,1 | |
| 0 | 56 | 80 | 94 | 138 | 1281 | 2028 | - |
| 0,1 | 51 | 66 | 80 | 125 | 907 | 1174 | 4 |
| 0,2 | 30 | 28 | 29 | 29 | 53 | 107 | 7 |
| 0,3 | 27 | 24 | 26 | 26 | 53 | 107 | 19 |
| 0,4 | 28 | 24 | 26 | 22 | 53 | 107 | 114 |

4.1.2 Wirkmechanismus

Um den Wirkmechanismus des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers verstehen zu können, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Der stark verflüssigende Effekt und die hohe anionische Ladungsmenge des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers (- 528 C/g in Zementporenlösung) legen die Annahme nahe, dass der Verzögerer auf Zementkornoberflächen adsorbieren kann. Um dies zu untersuchen, wurde die zurückgehaltene Menge an Verzögerer in Abhängigkeit von seiner Dosierung bei Raumtemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 39** dargestellt.

Die adsorbierte Menge an AMPS[®]-co-Itaconsäure nimmt bei Dosierungen von 0,05 bis 0,15 % bwoc linear zu. Anschließend erreicht die zurückgehaltene Menge bei einer Polymerdosierung von 0,2 % bwoc ein Plateau mit 1,5 mg/g Zement. Die adsorbierte Menge ändert sich auch durch eine größere Zugabemenge an

Verzögerer nicht mehr. Ein derartiges Verhalten wird am besten von einer Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben. Sie beschreibt die Adsorption eines Polyelektrolyten auf einer geladenen Oberfläche als Monolage.

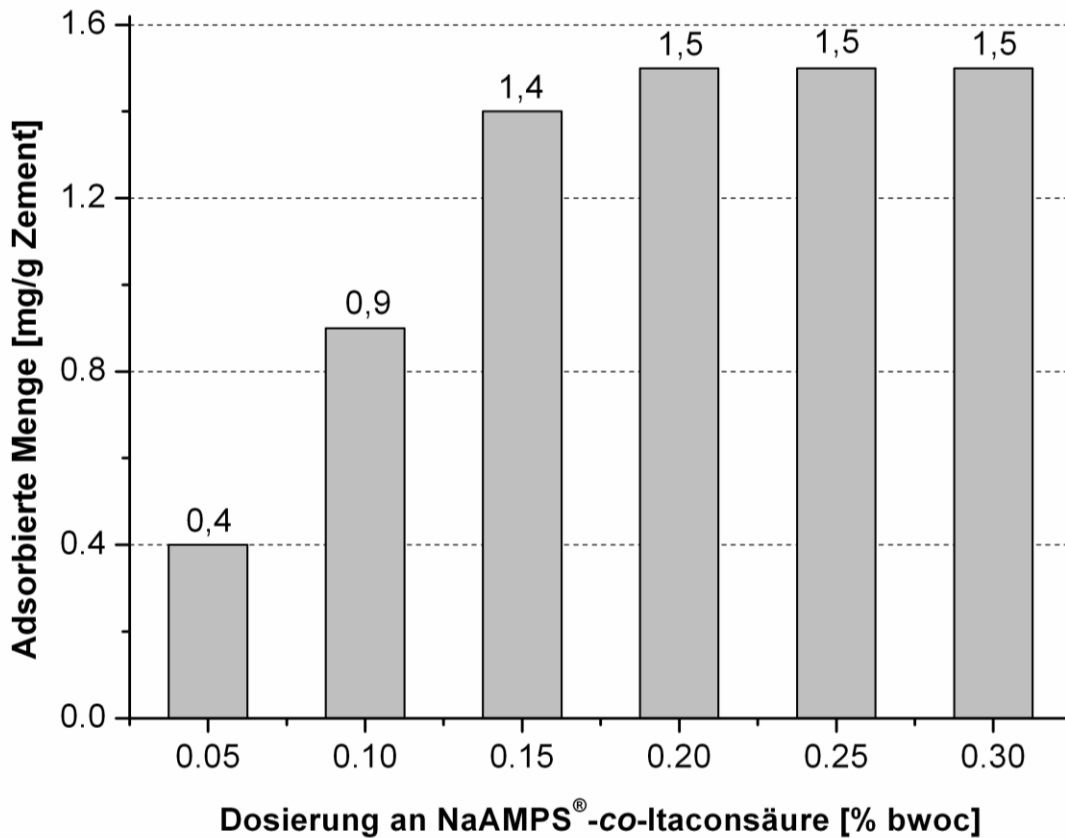


Abbildung 39: Dosierungsabhängige adsorbierte Mengen an NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer in Tiefbohrzementschlämmen (w/z = 0,44), gemessen bei 27 °C

Die Adsorption des Polymers wurde durch Zeta-Potential-Messungen von API Class G-Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit steigender Dosierung an AMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer überprüft. **Abbildung 40** zeigt die hierbei erhaltenen Ergebnisse. Der reine Tiefbohrzement weist ein Zeta-Potential von - 5,9 mV auf. Durch die Zugabe des Copolymers sinkt das Zeta-Potential linear auf einen Wert von ~ - 25 mV bei einer Dosierung von 0,2 % bwoc. Eine höhere Zugabe von Verzögerer verändert das Zeta-Potential nicht mehr. Die Ergebnisse belegen eindeutig, dass sich eine negativ geladene Schicht des anionischen Polymers auf den positiv geladenen Zementkornoberflächen bildet, welche die Zementhydratation verlangsamen kann.

Diese Zusatzmittelschicht bedingt weiterhin die oben beschriebene dispergierende Wirkung des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers. Durch die Adsorption der anionischen Polymer-Moleküle laden sich die Zementpartikel negativ auf und stoßen sich hierdurch elektrostatisch ab.

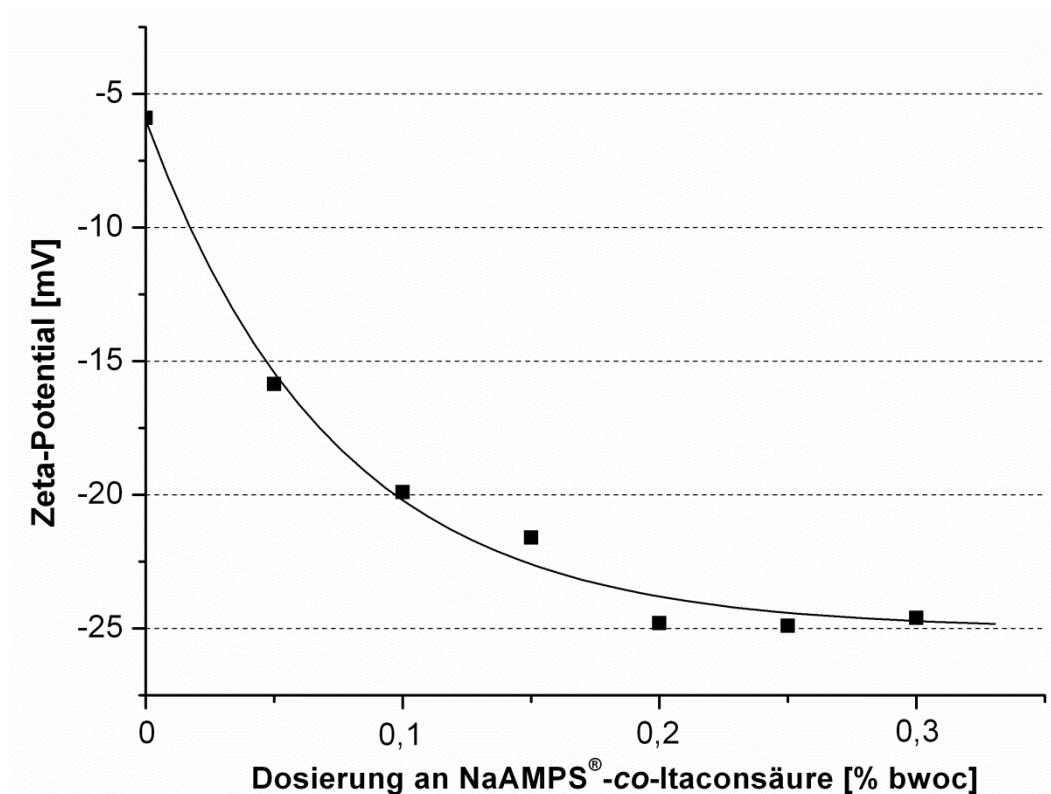


Abbildung 40: Zeta-Potentiale von API Class G Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit steigender Dosierung an NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer, gemessen bei 27 °C

Eine weitere Eigenschaft des AMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers, welche auf die verzögernde Wirkung Einfluss nehmen kann, ist sein Calciumbindevermögen. Dieses wurde durch Bestimmung der spezifischen anionischen Ladungsmenge mittels Ladungstitration unter Zusatz steigender Mengen an Ca²⁺ untersucht. **Abbildung 41** zeigt die anionische Ladungsmenge des AMPS[®]-co-Itaconsäure Verzögerers (Polymerkonzentration = 0,1 g/L) in Abhängigkeit der zugegeben Calcium-Konzentration bei pH-Werten von 7 und 13.

Bei einem pH-Wert von 7 weist die anionische Ladungsmenge des Copolymers, unabhängig von der zugegebenen Menge an Ca²⁺-Ionen, einen konstanten Wert von

~ - 450 C/g auf. Offensichtlich liegen im neutralen Milieu die meisten Carboxylgruppen des Polymers protoniert vor. Die anionische Ladung stammt hauptsächlich von den Sulfonatgruppen des AMPS[®]-Bausteins, welche keine Calcium-Ionen binden.

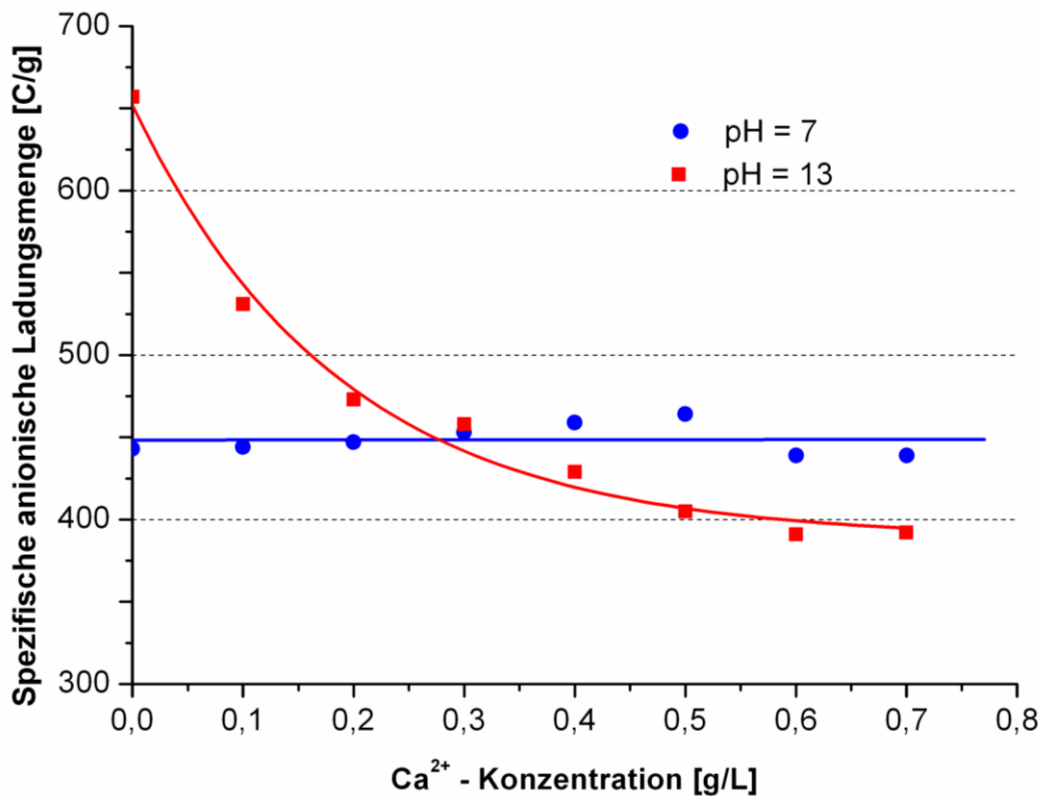


Abbildung 41: Spezifische anionische Ladungsmenge des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers (Polymerkonzentration = 0,1 g/L) als Funktion der Ca²⁺-Konzentration, gemessen bei pH = 7 (Wasser) und 13 (0,1 M NaOH)

Bei einem pH-Wert von 13, wie er auch im Zementleim zu finden ist, deprotonieren die Carboxylgruppen und das Copolymer besitzt eine deutlich erhöhte anionische Ladungsmenge von ~ - 650 C/g. Die nachträgliche Zugabe von Calcium-Ionen verringert die spezifische anionische Ladung des Verzögerers signifikant bis auf einen Wert von ~ - 400 C/g bei einer Ca²⁺-Konzentration von 0,5 g/L. Aus dieser Differenz lässt sich berechnen, dass der NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer ~ 6 % Calcium-Ionen bezogen auf sein Gewicht binden kann. Dieser vergleichsweise hohe Ca²⁺-Bindewert liegt im selben Bereich wie der des kommerziell eingesetzten Lignosulfonatverzögerers HR-5[®] (ebenfalls ~ 6 %, bezogen auf sein Eigengewicht)

[145]. Offensichtlich trägt das hohe Calcium-Bindevermögen des Copolymers signifikant zur verzögernden Wirkung bei.

Im Falle des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers ist der Hauptunterschied zu Lignosulfonat-Verzögerern die hohe Löslichkeit der Calcium-Polymer-Komplexe. Lignosulfonate bilden, wie in **Kapitel 2.3.2.1** beschrieben, wasserunlösliche Calcium-Komplexe, welche aus der Lösung ausfallen [145]. Das NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymer bleibt selbst bei hohen Calcium-Konzentrationen (2 g/L Ca²⁺) in Lösung und behindert die Zementhydratation auch bei hohen Temperaturen effektiv.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Kombination von zwei Eigenschaften des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers für seine exzellente Wirkung bei hohen Temperaturen verantwortlich sind - die Adsorption und die Komplexierung von Calcium-Ionen. Welcher dieser zwei Mechanismen hauptsächlich für die Verzögerung der Zementhydratation verantwortlich ist, soll im nachfolgenden Kapitel erläutert werden.

4.1.3 Wechselwirkung von NaAMPS[®]-co-Itaconsäure mit CaAMPS[®]-co-NNDMA

Wie in **Kapitel 2.5** beschrieben, können sich verschiedene Zusatzmittel kompetitiv oder synergistisch gegenseitig beeinflussen. Da der Wirkmechanismus des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers unter anderem auf der Adsorption an positiv geladenen Oberflächen beruht, besteht der Verdacht, dass dieses Polymer die Wirksamkeit anderer adsorptiv wirkender Zusatzmittel negativ beeinflussen könnte. Ein Additiv, welches häufig mit dem NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer eingesetzt wird und deshalb kompetitive Wechselwirkungen zeigen könnte ist das Wasserretentionsmittel CaAMPS[®]-co-NNDMA. Die wichtigsten Eigenschaften dieses Moleküls wie Molmassen, Polymerradien und anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung sind in **Tabelle 11** aufgelistet.

Tabelle 11: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$), Gyrationradius ($R_{g(z)}$) und anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung des Wasserretentionsmittels AMPS[®]-co-NNDMA

| M_w [Da] | M_n [Da] | PDI | $R_{g(z)}$ [nm] | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge [C/g] |
|---------------|---------------|-----|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 790.000 | 470.000 | 1,7 | 52 | 20 | - 360 |

CaAMPS[®]-co-NNDMA besitzt mit $M_w = 790.000$ Da ein deutlich höheres Molekulargewicht als das NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymer ($M_w = 180.000$ Da). Der Verzögerer besitzt jedoch aufgrund der Carboxylat-Gruppen der Itaconsäure im Vergleich zum Wasserretentionsmittel (- 360 C/g) eine signifikant höhere anionische Ladungsmenge (- 528 C/g). Für das FLA wurde nach **Gleichung 5** ein *Burchard*-Parameters von 2,6 berechnet, welcher einem steifen und linearen Molekül entspricht.

Um die Wirksamkeit dieses Fluid Loss Additivs in Abwesenheit und in Gegenwart von NaAMPS[®]-co-Itaconsäure bestimmen zu können, wurden Hochdruckfiltrationen von API Class G Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) bei 80 °C und einem Differenzdruck von 70 bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 12** zusammen gefasst.

Tabelle 12: API Fluid Loss Werte von API Class G-Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) mit unterschiedlichen Zugabemengen des Wasserretentionsmittels CaAMPS[®]-co-NNDMA und von NaAMPS[®]-co-Itaconsäure Verzögerer, gemessen bei 80 °C

| CaAMPS [®] -co-NNDMA- Fluid Loss Additiv [% bwoc] | NaAMPS [®] -co-Itaconsäure- Verzögerer [% bwoc] | Fluid Loss [mL] |
|--|--|--------------------|
| 0,5 | - | 100 |
| 0,5 | 0,1 | 136 |
| 0,6 | 0,1 | 106 |
| 0,7 | 0,1 | 82 |
| 0,8 | 0,1 | 76 |

Durch die Zugabe von 0,1 % bwoc NaAMPS[®]-*co*-Itaconsäure verschlechtert sich der API Fluid Loss Wert zunächst von 100 mL ohne Verzögerer auf 136 mL mit Verzögerer. Offensichtlich verdrängt der Verzögerer aufgrund seiner höheren anionischen Ladung (Verzögerer – 528 C/g, Fluid Loss Additiv – 360 C/g) und seiner geringeren Größe ($R_{h(z)}$: Verzögerer 3 nm, Wasserretentionsmittel 20 nm) das CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymer von der Zementkornoberfläche. Der negative Effekt des Verzögerers kann durch eine 20 %ige Erhöhung der Zusatzmenge des Wasserretentionsmittels auf 0,6 % bwoc aufgehoben werden. Dieses Verhalten gibt deutliche Hinweise auf eine kompetitive Wechselwirkung der beiden Zusatzmittel während der Adsorption auf der Oberfläche des Zements.

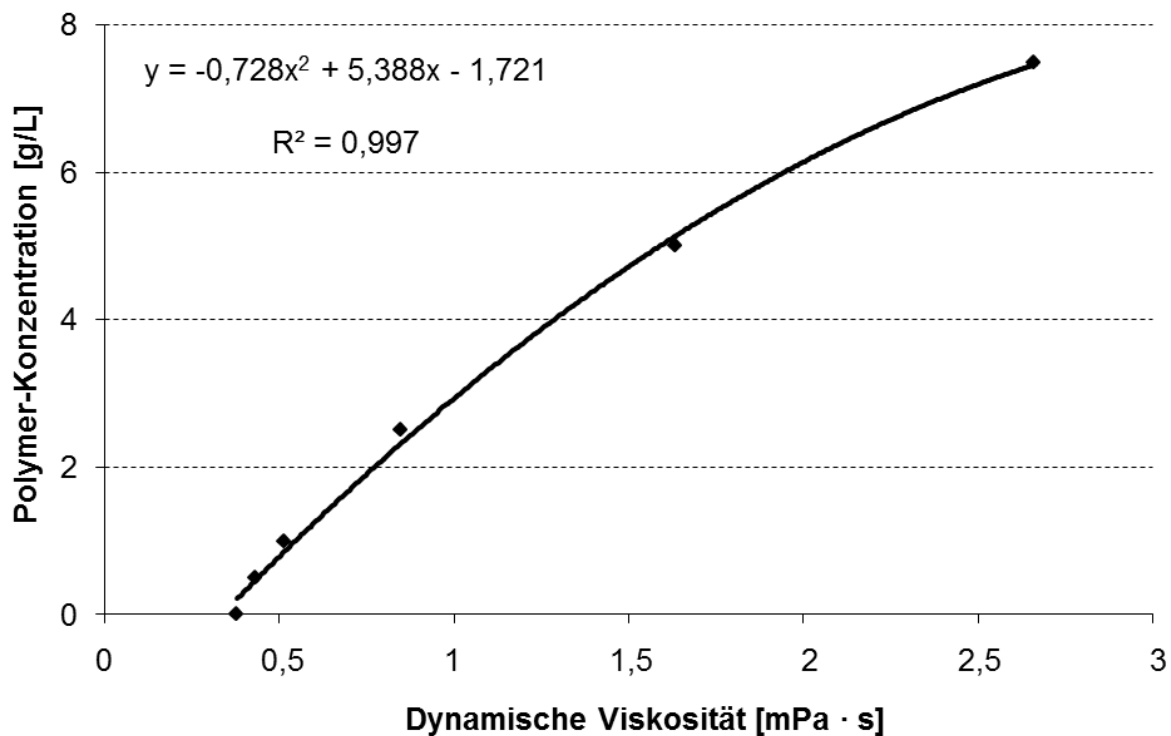


Abbildung 42: Kalibrierkurve zur Bestimmung der CaAMPS[®]-*co*-NNDMA-Konzentration mit Hilfe der dynamischen Viskosität in Zementporenlösung, gemessen bei 80 °C

Um die kompetitive Adsorption zwischen den beiden Additiven besser verstehen zu können, wurden die zurückgehaltenen Mengen an CaAMPS[®]-*co*-NNDMA und NaAMPS[®]-*co*-Itaconsäure bestimmt. Hierfür wurde der Gehalt an Wasserretentionsmittel und Verzögerer in den Filtraten, welche während der

Hochdruckfiltrationen bei 80 °C gewonnen wurden, gemessen. Da das CaAMPS®-NNDMA-Copolymer die dynamische Viskosität der Filtrate signifikant erhöht, während der NaAMPS®-co-Itaconsäure-Verzögerer keinen Einfluss auf die Viskosität ausübt, konnte die Konzentration an Fluid Loss Additiv im Filtrat mit Hilfe der in **Abbildung 42** dargestellten Kalibrierkurve bestimmt werden. Anschließend wurde die Konzentration an Verzögerer im Filtrat mittels TOC-Analytik ermittelt.

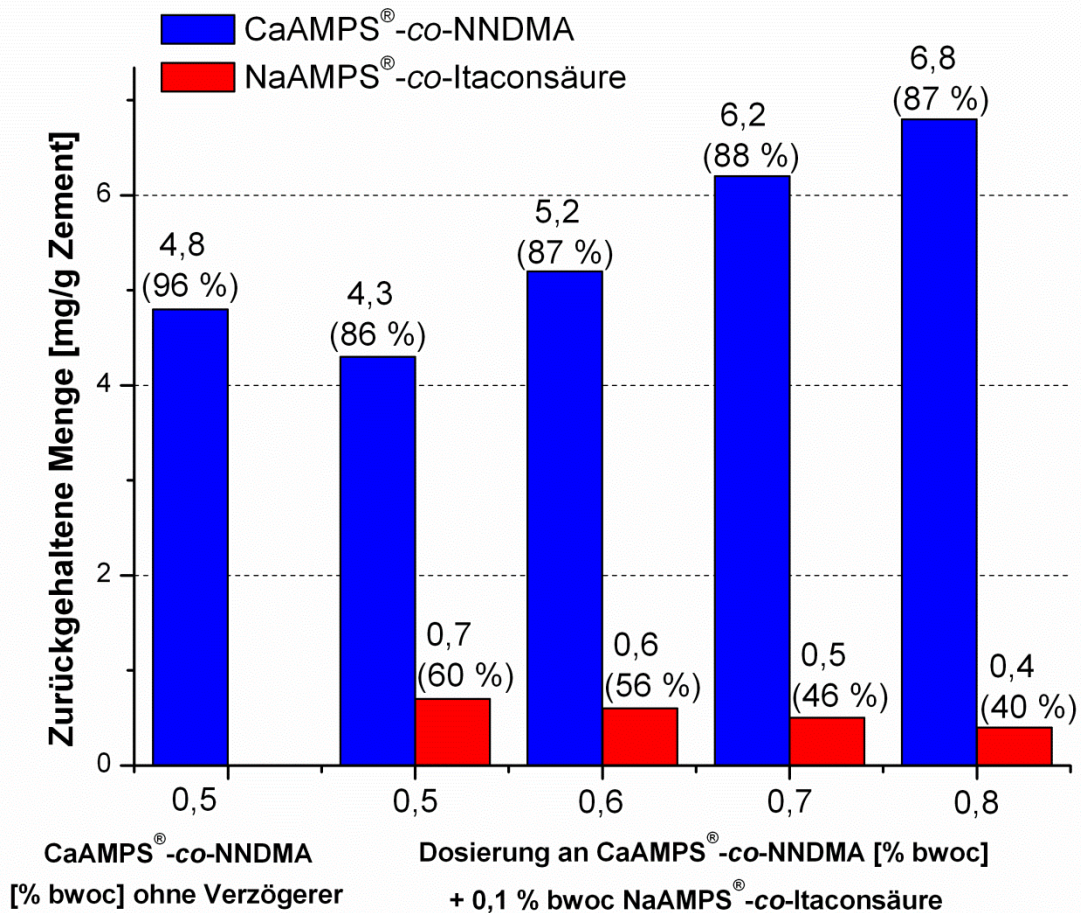


Abbildung 43: Zurückgehaltene Mengen an CaAMPS®-co-NNDMA und NaAMPS®-co-Itaconsäure in API Class G Tiefbohrzement (w/z = 0,44), gemessen bei 80 °C mit unterschiedlichen Dosierungen an Fluid Loss Additiv und 0,1 % bwoc Verzögerer

Abbildung 43 zeigt die zurückgehaltenen Mengen an Fluid Loss Additiv und Verzögerer. Durch die Zugabe von 0,1 % bwoc NaAMPS®-co-Itaconsäure zu einer Zementschlämme mit 0,5 % bwoc CaAMPS®-co-NNDMA verringert sich die adsorbierte Menge des Wasserretentionsmittels von 4,8 mg/g Zement (entspricht

einer zurückgehaltenen Menge von 96 % des eingesetzten FLAs) auf 4,3 mg/g Zement (86 % des eingesetzten FLAs). 60 % des eingesetzten Verzögerers (zurückgehaltene Menge = 0,7 mg/g Zement) adsorbieren in dieser Mischung auf den Zementkornoberflächen und blockieren die vorhandenen Ankerplätze, welche somit nicht mehr für die Adsorption des CaAMPS®-NNDMA-Copolymers zur Verfügung stehen. Hierdurch wird die Wasserretentionswirkung des Fluid Loss Additivs deutlich verringert (siehe **Tabelle 12**).

Durch eine Erhöhung der Dosierung des Wasserretentionsmittels auf 0,8 % bwoc lässt sich dessen zurückgehaltene Menge auf 6,8 mg/g Zement steigern. Dies spiegelt sich auch in der Verbesserung der Wasserrückhaltewirkung wieder, wie sie in **Tabelle 12** gezeigt wird. Auffällig ist, dass die zurückgehaltene Menge des FLAs im Zement in Gegenwart des NaAMPS®-co-Itaconsäure-Verzögerers immer bei ~ 87 % der eingesetzten Menge liegt. Die zurückgehaltene Menge dieses Copolymers verringert sich bei erhöhter Zugabe von Wasserretentionsmittel von 0,7 mg/g Zement (FLA Dosierung 0,5 % bwoc) auf 0,4 mg/g Zement (FLA Dosierung 0,8 % bwoc). Dies entspricht einer Abnahme der Adsorption von 60 % der zugesetzten Verzögerer-Menge auf 40 %. Dieses Ergebnis bestätigt die kompetitive Adsorption zwischen dem CaAMPS®-co-NNDMA-Fluid Loss Additiv und dem NaAMPS®-co-Itaconsäure-Verzögerer um freie Ankerplätze auf den Zementkornoberflächen.

Tabelle 13: Thickening Times von API Class G-Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit unterschiedlichen Zugabemengen des Wasserretentionsmittels CaAMPS®-co-NNDMA und von NaAMPS®-co-Itaconsäure-Verzögerer, gemessen bei 80 °C

| CaAMPS®-co-NNDMA- Fluid Loss Additiv [% bwoc] | NaAMPS®-co-Itaconsäur- Verzögerer [% bwoc] | Thickening Time [Stunden : Minuten] |
|---|--|--|
| 0,5 | - | 1 : 47 |
| 0,5 | 0,1 | 3 : 20 |
| 0,6 | 0,1 | 3 : 19 |
| 0,7 | 0,1 | 3 : 21 |
| 0,8 | 0,1 | 3 : 20 |

Der Einfluss der kompetitiven Wechselwirkung zwischen den zwei Zusatzmitteln auf die Wirksamkeit des Verzögerers wurde mittels Thickening Time-Messungen von API Glass G-Zementschlämmen mit einem w/z-Wert von 0,44 bei 80 °C untersucht (siehe **Tabelle 13**).

Durch Zugabe von 0,1 % bwoc NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymer verlängert sich die Thickening Time von 1 Stunde 47 Minuten ohne Verzögerer auf 3 Stunden 20 Minuten. Eine Erhöhung der FLA-Dosierung und somit eine Erniedrigung der adsorbierten Menge des Verzögerers (siehe **Abbildung 43**) führt zu keiner Veränderung der Thickening Time. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Adsorption keinen großen Einfluss auf die Wirksamkeit des Verzögerers ausübt. Der Wirkmechanismus des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers beruht demnach weitgehend auf seinem hohen Calcium-Bindevermögen und der hohen Löslichkeit der entstehenden Calcium-Copolymer-Komplexe.

4.1.4 Zusammenfassung

Anhand von HP/HT-Konsistometer Tests wurde die verzögernde Wirkung eines NaAMPS[®]-Itaconsäure Copolymers auf die Zementhydratation untersucht. Dieses Zusatzmittel kann Zement selbst unter extremen Bedingungen (200 °C und 400 bar Druck) effektiv verzögern und somit die Schlämme flüssig und verpumpbar halten. Dies ist besonders bei tief liegenden Lagerstätten unabdingbar, um eine vollständige und dichte Zementierung und somit die Sicherheit der Bohrung gewährleisten zu können. Ein weiterer Vorteil des NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers ist seine dispergierende Wirkung. Diese Eigenschaft macht das Copolymer ideal für Zementschlämmen mit hoher Dichte, d.h. mit niedrigem w/z-Wert, welche typischerweise für sehr tiefe Bohrungen eingesetzt werden.

Der Wirkmechanismus des NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers beruht allein auf seinem Calcium-Bindevermögen. Der Verzögerer kann aufgrund seiner Carboxylatgruppen eine große Anzahl von Ca²⁺-Ionen komplexieren und diese aufgrund der hohen Löslichkeit der Calcium-Copolymer-Verbindungen lange in Lösung halten. Hierdurch wird der für die Bildung und das Wachstum von Kristallkeimen der Zementhydratphasen nötige Nachschub an Ca²⁺-Ionen stark behindert und somit das Abbinden des Zementleims verzögert.

Aufgrund seiner hohen anionischen Ladung kann der NaAMPS[®]-co-Itaconsäure Verzögerer auf positiv geladenen Oberflächen adsorbieren. Dies trägt allerdings nicht zur Wirksamkeit des Copolymers als Verzögerer bei. Offensichtlich besitzt das Verzögerermolekül aufgrund seiner linearen Struktur und seines vergleichsweise niedrigen Molekulargewichts eine zu geringe Fläche, um den Zutritt von Wasser zur Zementoberfläche signifikant zu behindern. Die Adsorption kann aber die Wirkung anderer anionisch geladener Zusatzmittel negativ beeinflussen. Hier wurde dies am Beispiel eines CaAMPS[®]-co-NNDMA-Wasserretentionsmittels offensichtlich. Durch die Zugabe an Verzögerer verringert sich die adsorbierte Menge des Fluid Loss Additivs (kompetitive Adsorption), wodurch seine Wasserrückhaltewirkung stark beeinträchtigt wird. Solch negative Wechselwirkungen müssen bei der Formulierung komplexer Zementsysteme, wie sie in realen Tiefbohrungen eingesetzt werden, berücksichtigt werden.

4.2 Untersuchung eines Wasserretentionsmittels auf Basis AHPS-Monomer

In diesem Kapitel wurde die Eignung des 2-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure (AHPS) -Monomers als Baustein für hochtemperaturstabile Fluid Loss Additive untersucht. Hierfür wurde ein Polymer aus AHPS, AMPS[®], NNDMA und Acrylsäure sowie einem geringen Anteil an N,N-Methylenbisacrylamid (NNMBA) synthetisiert, charakterisiert und mittels HP/HT-Filtrationen auf seine Wirksamkeit bei 200 °C getestet. Die Monomierzusammensetzung wurde für das Polymer so gewählt, dass es eine dispergierende Wirkung auf die Zementschlämme ausübt. Diese Eigenschaft ist für die Zementierung von Hochtemperaturbohrungen von entscheidender Bedeutung. Der Wirkmechanismus des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs wurde an Hand der Filterkuchenpermeabilität, der Filtratviskosität und der im Filterkuchen zurückgehaltenen Menge aufgeklärt. Des Weiteren wurden Zeta-Potential-Messungen und Ausfällungstests durchgeführt. Zuletzt wurde die Temperaturstabilität des AHPS-Copolymers mittels thermischer Alterung über 8 Stunden in Zementporenlösung bei 200 °C und anschließender molekularer Charakterisierung in Verbindung mit Hochtemperatur-Fluid Loss Tests überprüft.

4.2.1 Zusammensetzung und Struktur von AMPS[®]-co-AHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure

Abbildung 44 zeigt die chemische Struktur des aus 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure (AMPS[®]), Allyloxy-2-hydroxypropan-sulfonsäure (AHPS), *N,N*-Dimethylacrylamid (NNDMA) und Acrylsäure synthetisierten Fluid Loss Additivs.

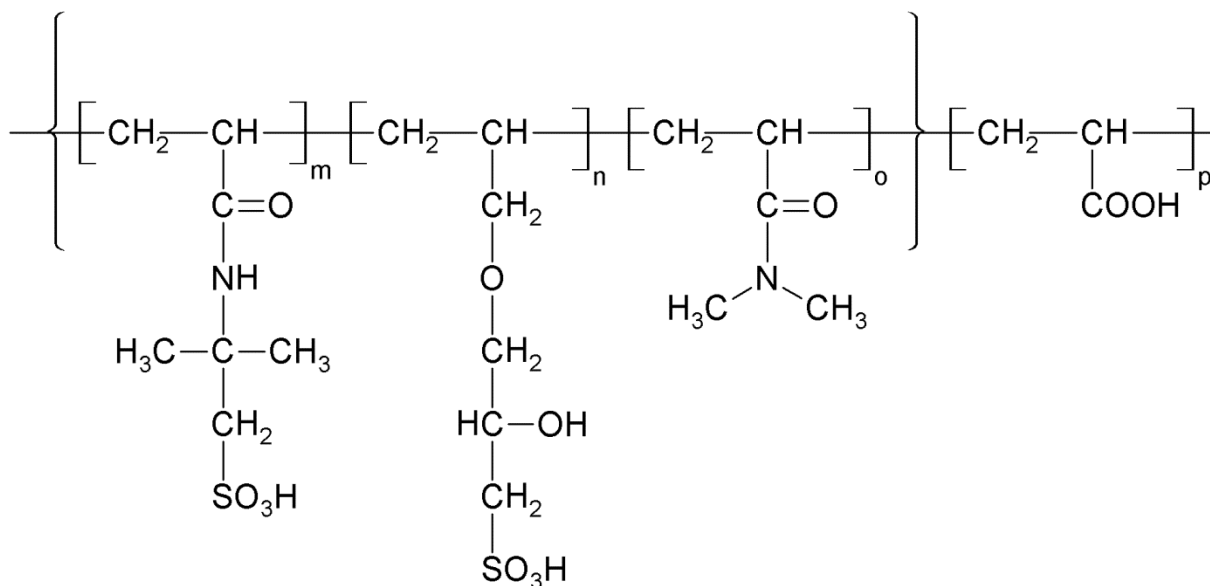


Abbildung 44: Chemische Zusammensetzung des AMPS[®]-co-AHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure-Fluid Loss Additivs

Die Synthese des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels wurde so durchgeführt, dass ein leicht vernetztes Polymer bestehend aus einem Kern aus AMPS[®], AHPS, und NNDMA sowie aus einer Acrylsäure-Hülle entsteht (core-shell Polymer; siehe **Kapitel 3.2.2.3**). Die Wahl der Monomer-Zusammensetzung des Polymers hatte folgende Hintergründe: Der Einbau des AMPS[®]-Monomers bedingt eine hohe Löslichkeit und Calcium-Stabilität des entstehenden Makromoleküls. NNDMA hingegen führt zu einer steifen Konformation der Polymerketten, welche vorteilhaft für die Wasserretentionswirkung ist. Das AHPS-Monomer wurde eingebaut, um das synthetisierte Polymer temperaturstabiler zu machen, während Acrylsäure aufgrund seiner hohen anionischen Ladung die Zementpartikel elektrostatisch dispergiert. Zudem wurde gefunden, dass der Zusatz geringer Mengen des Crosslinkers *N,N*-Methylenbisacrylamid (NNMBA) das Molekulargewicht des Polymeren und seine

rheologischen Eigenschaften verbessert. **Abbildung 45** zeigt einen Strukturvorschlag für das synthetisierte AHPS-basierte Fluid Loss Additiv.

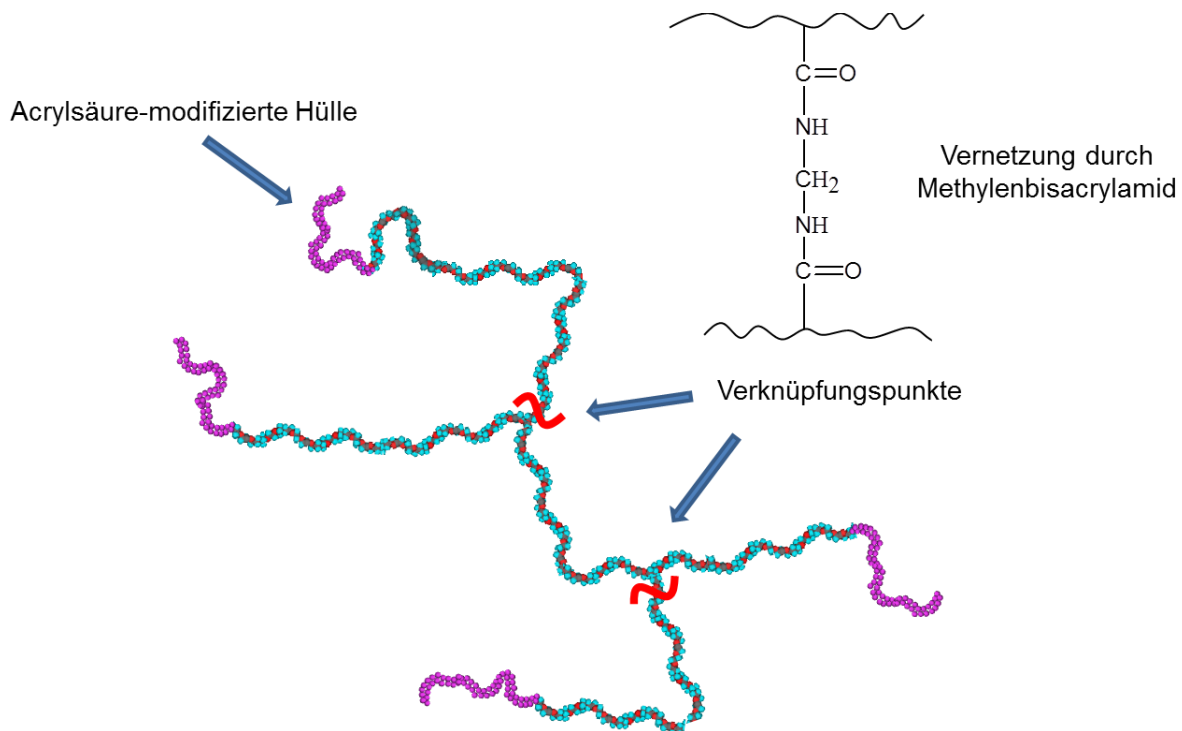


Abbildung 45: Strukturvorschlag für das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel

Zuerst wurden die molekularen Eigenschaften des synthetisierten und dialysierten Polymers mittels Gelpermeationschromatographie untersucht. Die hierbei ermittelten Molekulargewichte (M_w , M_n), der Polydispersitätsindex und die Molekülradien ($R_{g(z)}$, $R_{h(z)}$) sind in **Tabelle 14** zusammengefasst. Das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv besitzt eine Molmasse von $M_w = 400.000$ Da bzw. $M_n = 140.000$ Da. Diese relativ hohen Molmassen und der breite PDI von 2,9 sind typisch für das hier gewählte Syntheseverfahren. Aus den mit GPC ermittelten Molekülradien ($R_{g(z)} = 30,9$ nm; $R_{h(z)} = 27,7$ nm) lässt sich mittels **Gleichung 5** der *Burchard*-Parameter und somit die Lösungsstruktur des Polymers bestimmen. Es wurde ein Wert von $\sim 1,1$ berechnet, welcher auf ein verzweigtes Molekül hinweist (siehe **Abbildung 45**). Die Lösungskonformation des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs unterscheidet sich demnach signifikant von der des CaAMPS[®]-co-NNDMA, welches eine steife, lineare Struktur besitzt (siehe **Kapitel 4.1.3**).

Tabelle 14: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$), Gyrationradius ($R_{g(z)}$) und anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung von AHPS-basierten Wasserretentionsmitteln, synthetisiert mit und ohne *N,N*-Methylenbisacrylamid (NNMBA)

| AHPS Polymer | M_w [Da] | M_n [Da] | PDI | $R_{g(z)}$ [nm] | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge [C/g] |
|--------------|---------------|---------------|-----|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Mit NNMBA | 400.000 | 140.000 | 2,9 | 30,9 | 27,7 | - 486 |
| Ohne NNMBA | 210.000 | 90.000 | 2,2 | 24,1 | 16,4 | - 516 |

Um den Einfluss des Crosslinkers auf die Eigenschaften des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs bestimmen zu können, wurde ein Polymer ohne NNMBA synthetisiert und mit GPC charakterisiert (siehe **Tabelle 14**). Das Molekül weist eine deutlich niedrigere Molmasse von $M_w = 210.000$ Da bzw. $M_n = 90.000$ Da auf. Gleichzeitig verringert sich der hydrodynamische Radius von 27,7 nm (mit NNMBA) auf 16,4 nm (ohne NNMBA). Der gleiche Trend ist beim Gyrationradius zu beobachten (mit NNMBA: 30,9 nm; ohne NNMBA: 24,1 nm). Diese Ergebnisse sind auf eine signifikante Veränderung in der Molekülstruktur zurückzuführen. Der *Burchard*-Parameter des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels ohne NNMBA mit einem Wert von $\sim 1,8$ deutet auf ein lineares Molekül hin, während das mit NNMBA synthetisierte Polymer verzweigt ist. Die Daten belegen, dass der Einbau des Crosslinkers *N,N*-Methylenbisacrylamid in das Wasserretentionsmittel erfolgreich war (siehe **Abbildung 45**).

Da Allylalkohole und deren Derivate während der radikalischen Polymerisation mesomeriestabilisierte Radikale bilden, welche nur sehr langsam mit anderen Monomeren reagieren und eine hohe Tendenz zur Rekombination aufweisen, muss der Einbau des AHPS-Monomers in das synthetisierte Polymer eindeutig nachgewiesen werden [259]. Hierfür wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des dialysierten Fluid Loss Additivs in D_2O aufgenommen (siehe **Abbildung 46**).

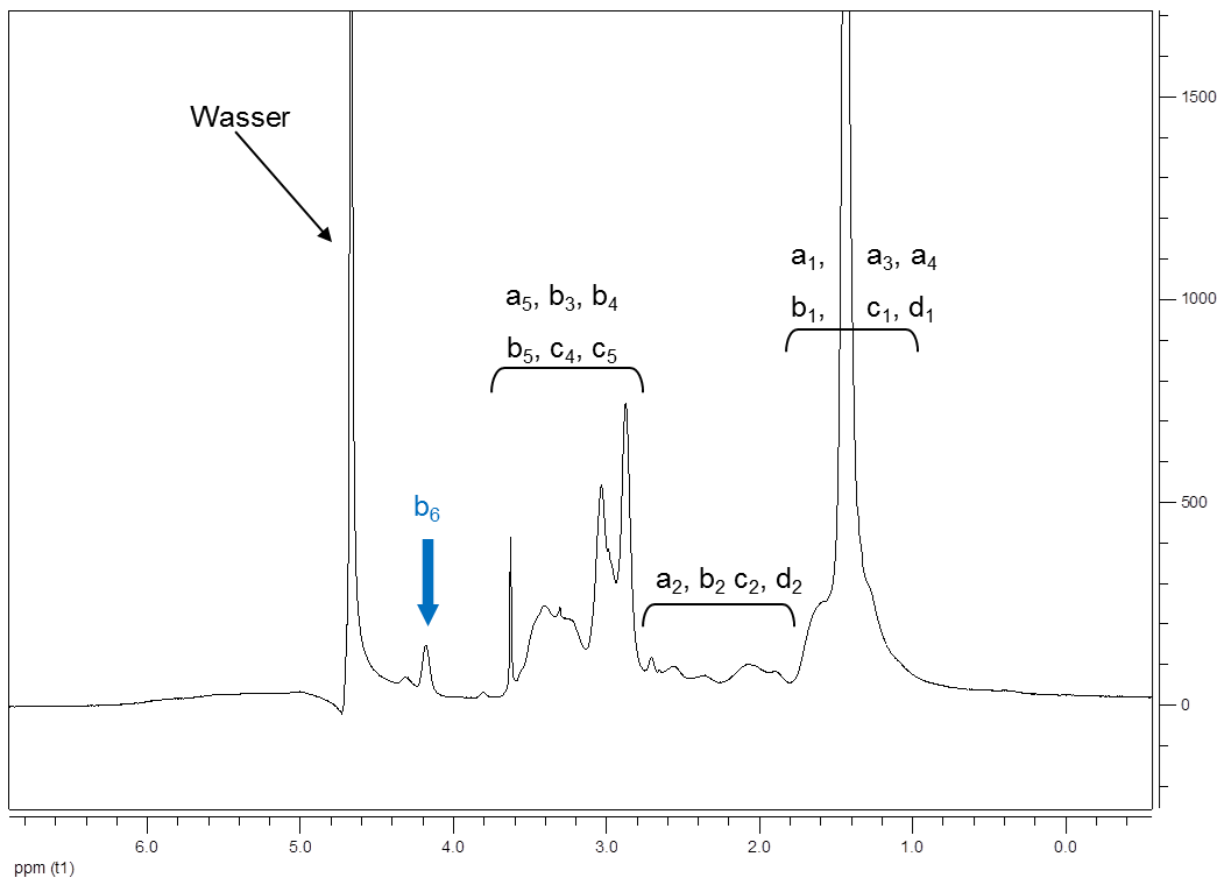
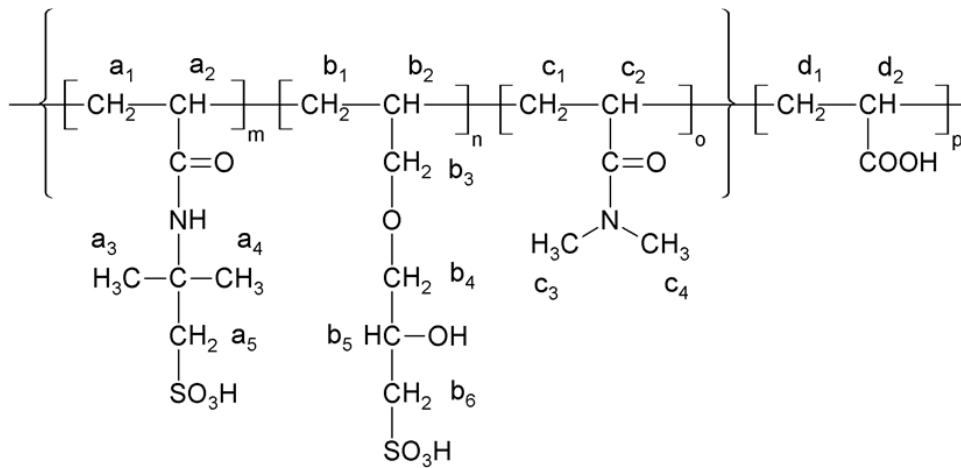


Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektrum des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs; gemessen in D_2O

Der breite Peak zwischen 1,0 und 1,8 ppm kann den Methylenprotonen im Backbone des Polymers und den Methylgruppen des AMPS[®]-Monomers zugeordnet werden. Die Protonen des C-H-Gruppen aller Monomere im Backbone erscheinen als mehrere kleine, sich überlappende Signale zwischen 2,7 und 2,9 ppm. Die

Methylprotonen des NNDMA und die Methylen-Protonen des AMPS[®] und AHPS werden als breiter Peak zwischen 2,7 und 3,5 ppm angezeigt. Der Einbau des AHPS-Monomers konnte durch das Auftreten eines Signals bei 4,18 ppm eindeutig nachgewiesen werden. Eine quantitative Auswertung des Spektrums ist aufgrund der starken Überlappungen der einzelnen Signale nicht möglich.

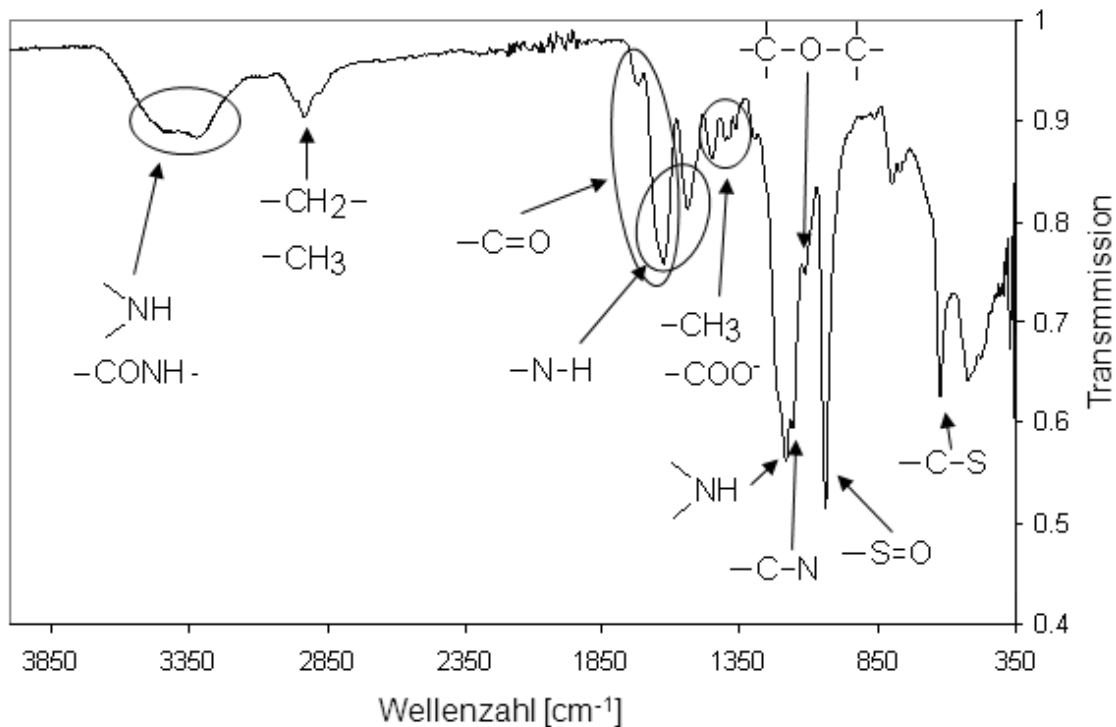


Abbildung 47: FT-IR Spektrum des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs

Der Einbau des AHPS-Monomers wurde des Weiteren mittels FT-IR-Spektroskopie bestätigt (siehe **Abbildung 47**). Die breite Bande um 3320 cm^{-1} stammt von den Valenzschwingungen der N-H-Bindung in der Amidogruppe des AMPS[®]. Bei 2910 cm^{-1} erscheinen die C-H-Streckschwingungen der Methyl- und Methylengruppen im Polymer. Die Streckschwingungen der Carbonyl-Gruppen im AMPS[®] und NNDMA sowie die Deformationsschwingungen des sekundären Amins im AMPS[®]-Baustein liegen zwischen 1700 und 1530 cm^{-1} . Die Absorptionsbande bei 1400 cm^{-1} können den Deformationsschwingungen von Methylgruppen und den Valenzschwingungen freier Carboxylgruppen der Acrylsäure zugeordnet werden. Die intensiven Signale bei 1170 und 1150 cm^{-1} sind charakteristisch für sekundäre

Amine. Die Sulfonatgruppen im AMPS[®] und AHPS erscheinen bei 1030 und 620 cm⁻¹. Bei 1100 cm⁻¹ kann eine typische Bande für eine Ether-Gruppe, die C-O-C Streckschwingung, beobachtet werden, welche nur im AHPS-Monomer vorhanden ist und somit dessen erfolgreichen Einbau beweist.

Um die molare Zusammensetzung des AMPS[®]-co-AHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure-Wasserretentionsmittels ermitteln zu können, wurde die elementare Zusammensetzung des Copolymers bestimmt. **Tabelle 15** zeigt die experimentell bestimmten und theoretisch berechneten prozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Wasserstoff, Natrium und Sauerstoff im FLA.

Tabelle 15: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Elementarzusammensetzung des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels

| Bestandteil | C | N | S | H | Na | O |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] |
| Experimentell bestimmt | 36,88 | 5,74 | 9,59 | 6,64 | 6,90 | 34,24 |
| Theoretisch berechnet | 36,77 | 6,22 | 10,45 | 5,66 | 9,39 | 31,51 |

Wegen der geringen Menge an eingesetztem *N,N*-Methylenbisacrylamid-Crosslinker wurde dieses Monomer bei der Berechnung der molaren Zusammensetzung des Polymers nicht berücksichtigt. Aus der Elementarzusammensetzung konnte das Verhältnis an Monomeren im Polymer zu AMPS[®] : AHPS : NNDMA : Acrylsäure = 1 : 0,2 : 0,63 : 0,3 bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass nur 40 % des in der Synthese eingesetzten AHPS-Monomers in das Polymer eingebaut wurden (Ausgangsverhältnis AMPS[®] : AHPS : NNDMA : Acrylsäure = 1 : 0,5 : 0,63 : 0,3). Dies kann mit der geringen Reaktivität der mesomeriestabilisierten AHPS-Radikale erklärt werden.

Das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv besitzt in Zementporenlösung eine anionische Ladungsmenge von – 486 C/g. Dieser Wert belegt den hohen anionischen Charakter des Copolymers, welcher von den Sulfonat- und Carboxylatgruppen der einzelnen Monomerbausteine stammt. Diese Gruppen können zweiwertige Kationen wie

Calcium aus der Zementporenlösung komplex binden. Um das zu belegen, wurde die anionische Ladung des Copolymers im alkalischen Milieu (0,1 M NaOH) vor und nach Zugabe von 0,6 g/L Ca^{2+} bestimmt. Hierbei verringert sich die anionische Ladungsmenge von – 509 C/g ohne Calcium-Ionen auf – 439 C/g. Dies kann mit einer Komplexierung der Calcium-Kationen durch die Carboxylatgruppen der Acrylsäure in der äußeren Hülle core-shell-Polymers erklärt werden.

4.2.2 Wasserretentionswirkung

Zur Überprüfung der Wirksamkeit des synthetisierten AHPS-basierten Fluid Loss Additivs wurden HP/HT-Stirred Filtration Tests von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit steigenden Dosierungen an Wasserretentionsmittel (0,2 – 1,2 % bwoc) und einer konstanten Dosierung an Weinsäure-Verzögerer (HR-25[®] von Halliburton) bei 200 °C durchgeführt. Die hohe Zugabemenge an Verzögerer ist nötig, um eine vorzeitige Hydratation des Zements unter den extremen Bedingungen einer Hochdruckfiltration bei 200 °C zu verhindern. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 48** dargestellt.

Mit steigender Dosierung des Wasserretentionsmittels sinkt der API Fluid Loss exponentiell. Ab einer Dosierung von 1,2 % bwoc wird mit 46 mL die maximale Wirksamkeit des Copolymers erreicht. Die Dosierung, um einen API Fluid Loss von unter 100 mL, wie er typischerweise im Feld angewandt wird, erzielen zu können, beträgt 0,8 % bwoc. Dieser Wert stellt angesichts der extremen Temperaturbedingung von 200 °C eine vergleichsweise niedrige Zugabemenge dar und zeigt die ausgezeichnete Eignung des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels für Hochtemperaturbohrungen.

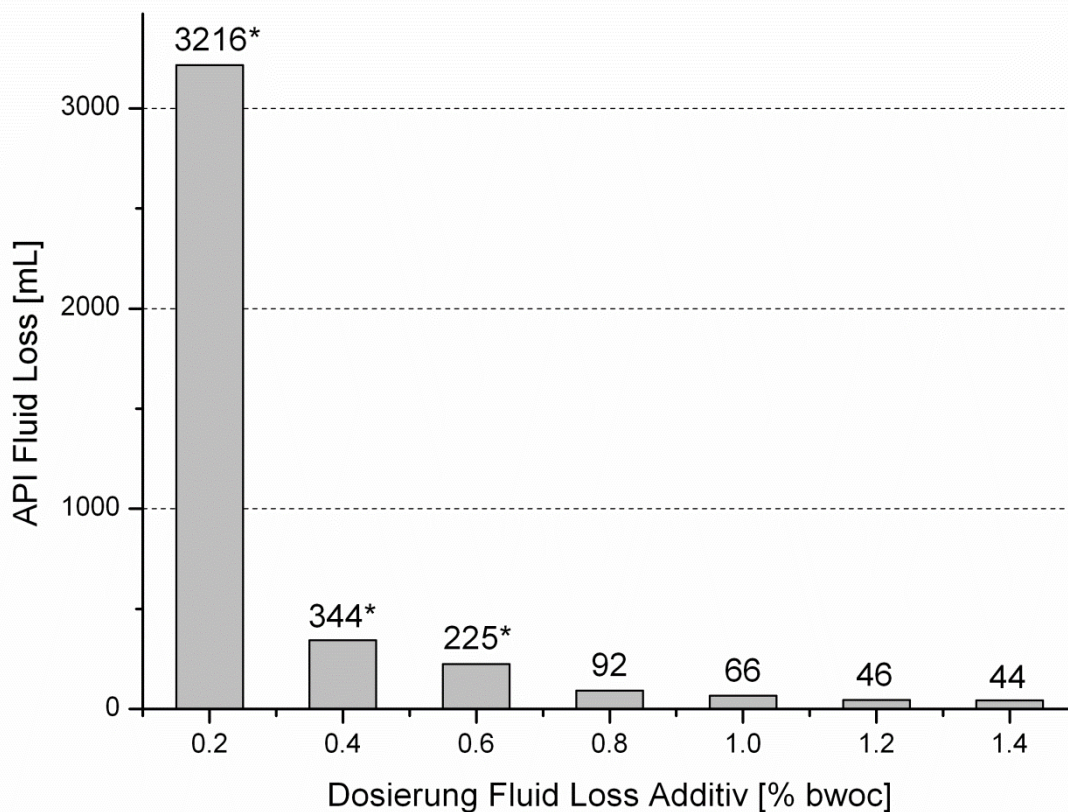


Abbildung 48: API Fluid Loss-Werte von Zement/Mikrosilika-Schlämmen ($w/z = 0,5$) mit steigender Dosierung an AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv und 2 % bwoc HR-25[®] Verzögerer, gemessen bei 200 °C (* = berechnete Werte; vollständiger Wasseraustritt innerhalb der ersten 30 Minuten)

4.2.3 Einfluss auf die Zementschlämmerheologie

Der Effekt des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs auf die Rheologie der Zement/Mikrosilika-Schlämme ($w/z = 0,5$) wurde bei 95 °C bestimmt. **Tabelle 16** zeigt die mit zunehmender Dosierung an Wasserretentionsmittel ermittelten Rheologiedaten.

Bereits eine Zugabe von 0,2 % bwoc an AHPS-basiertem Copolymer bedingt eine signifikante Erniedrigung der Rheologie. Bei Dosierungen größer als 0,6 % bwoc erhöhen sich die Rheologiewerte bei hohen Scherraten geringfügig, während sich die Werte bei niedrigen Scherraten weiter verringern. Offensichtlich besitzt das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv aufgrund seines Acrylsäure-Anteils in der äußeren Hülle des Polymers eine stark dispergierende Wirkung. Die negativ geladene Acrylsäure wechselwirkt mit positiv geladenen Oberflächen der Zementpartikel und führt somit zu einer elektrostatischen Abstoßung. Hierdurch können die Zementkörner nicht

mehr agglomerieren, stattdessen wird die Schlämme dispergiert. Diese Eigenschaft macht das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel ideal für Zementschlämmen mit hoher Dichte und niedrigem w/z-Wert, welche typischerweise für Hochtemperaturbohrungen eingesetzt werden.

Tabelle 16: Scherratenabhängige Rheologie von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit verschiedenen Dosierungen an AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv, gemessen bei 95 °C

| FLA-Dosierung [% bwoc] | Schubspannung [mPa] bei verschiedenen Scherraten [s ⁻¹] | | | | | |
|---------------------------|---|-----|-----|-----|------|------|
| | 1022 | 511 | 340 | 170 | 10,2 | 5,1 |
| 0 | n.m.* | 317 | 402 | 583 | 2508 | 4695 |
| 0,2 | 298 | 209 | 257 | 387 | 1387 | 2027 |
| 0,4 | 101 | 116 | 128 | 160 | 960 | 1601 |
| 0,6 | 113 | 128 | 121 | 122 | 267 | 427 |
| 0,8 | 132 | 137 | 130 | 128 | 213 | 320 |
| 1,0 | 151 | 161 | 160 | 163 | 266 | 320 |

*n.m. = nicht messbar

Der Einfluss der Mischung aus Wasserretentionsmittel und Verzögerer auf die Viskosität der Zementschlämme ist für die Anwendung in HP/HT-Bohrungen von enormer Bedeutung. **Tabelle 17** zeigt die Rheologiewerte von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit einer konstanten Dosierung an HR-25[®] Verzögerer von 2 % bwoc und einer steigenden Zugabemengen an AHPS-basiertem Wasserretentionsmittel bei 95 °C.

Der dispergierende Charakter des AHPS-basierten Copolymers wird bis zu einer Dosierung von 0,4 % bwoc deutlich. Eine weitere Erhöhung der Dosierung bedingt einen minimalen Anstieg der Zementschlämmviskosität. Dieses Phänomen stammt von einer spezifischen Interaktion zwischen dem Fluid Loss Additiv und dem Weinsäure-Verzögerer HR-25[®], welche in einem späteren Abschnitt näher beschrieben wird. Die Ergebnisse belegen, dass das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel in Kombination mit dem Verzögerer HR-25[®] die Zementrheologie nicht erhöht. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber

herkömmlichen hochtemperaturstabilen, synthetischen Fluid Loss Additiven dar, die üblicherweise den Zement stark verdicken.

Tabelle 17: Scherratenabhängige Rheologie von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit 2 % bwoc Verzögerer HR-25[®] und verschiedenen Dosierungen an AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv, gemessen bei 95 °C

| FLA-Dosierung [% bwoc] | Schubspannung [mPa] bei verschiedenen Scherraten [s ⁻¹] | | | | | |
|---------------------------|---|-------|-----|-----|------|------|
| | 1022 | 511 | 340 | 170 | 10,2 | 5,1 |
| 0 | n.m.* | 240 | 230 | 295 | 1654 | 2881 |
| 0,2 | n.m.* | 209 | 198 | 221 | 640 | 854 |
| 0,4 | n.m.* | 154 | 147 | 147 | 374 | 427 |
| 0,6 | n.m.* | 209 | 180 | 179 | 373 | 429 |
| 0,8 | n.m.* | 255 | 260 | 279 | 374 | 427 |
| 1,0 | n.m.* | 273 | 280 | 282 | 375 | 427 |
| 1,2 | n.m.* | n.m.* | 379 | 362 | 429 | 534 |

*n.m. = nicht messbar

4.2.4 Wirkmechanismus

Um den Wirkmechanismus des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs verstehen zu können, wurden eine mögliche Korrelation zwischen dem API Fluid Loss und der dynamischen Filtratviskosität sowie der Filterkuchenpermeabilität untersucht. Die Ergebnisse, welche in **Tabelle 18** zusammengefasst sind, wurden aus den HP/HT-Filtraten (200 °C) in Gegenwart von 2 % bwoc Verzögerer HR-25[®] gewonnen.

Eine Erhöhung der Filtratviskosität würde zu einer Verlangsamung des Wassertransports durch die Filterkuchenporen führen und somit den API Fluid Loss verringern. Aus **Tabelle 18** wird ersichtlich, dass das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel keinen Einfluss auf die Filtratviskosität ausübt. Diese bleibt trotz steigender FLA-Dosierungen konstant bei ~ 0,33 mPa · s. Demnach beeinflusst die Filtratviskosität die Wasserretentionswirkung nicht.

Tabelle 18: Dynamische Filtratviskosität und Filterkuchenpermeabilität von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit unterschiedlichen Dosierungen an AHPS-basiertem Wasserretentionsmittel und 2 % bwoc Verzögerer HR-25®

| FLA-Dosierung [% bwoc] | Dynamische Filtratviskosität @ 95 °C [mPa · s] | Filterkuchen- permeabilität [μD] |
|---------------------------|--|--|
| 0,2 | 0,31 | 4414 |
| 0,4 | 0,32 | 55 |
| 0,6 | 0,33 | 23 |
| 0,8 | 0,34 | 15 |
| 1,0 | 0,33 | 8 |
| 1,2 | 0,34 | 3 |
| 1,4 | 0,34 | 3 |

Zwischen dem API Fluid Loss-Wert und der Filterkuchenpermeabilität kann ein direkter Zusammenhang beobachtet werden. Mit steigender Polymerdosierung verringert sich der Fluid Loss von 3216 mL (FLA-Dosierung: 0,2 % bwoc) auf 42 mL (FLA Dosierung 1,4 % bwoc). Gleichzeitig verringert sich die Filterkuchenpermeabilität von 4414 μD auf 3 μD. Dies belegt eindeutig, dass die Wirksamkeit des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels auf einer Verringerung der Wasserpermeabilität des Filterkuchens beruht. Es verringert den Porenzwischenraum und behindert somit den Austrag von Wasser. Dieser Effekt kann auf mehreren Mechanismen beruhen, welche nachfolgend diskutiert werden.

Das AHPS-basierte Copolymer besitzt eine relativ hohe anionische Ladungsmenge (siehe **Tabelle 14**) und kann somit auf positiv geladenen Zementkornoberflächen adsorbieren. Um dies zu überprüfen wurden Zeta-Potentialmessungen von API Class G Tiefbohrzement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit steigender Dosierung an Wasserretentionsmittel durchgeführt. Da die Messapparatur nicht für Temperaturen > 50 °C ausgelegt ist, konnten nur Daten bei 27 °C gewonnen werden. **Abbildung 49** zeigt die Ergebnisse.

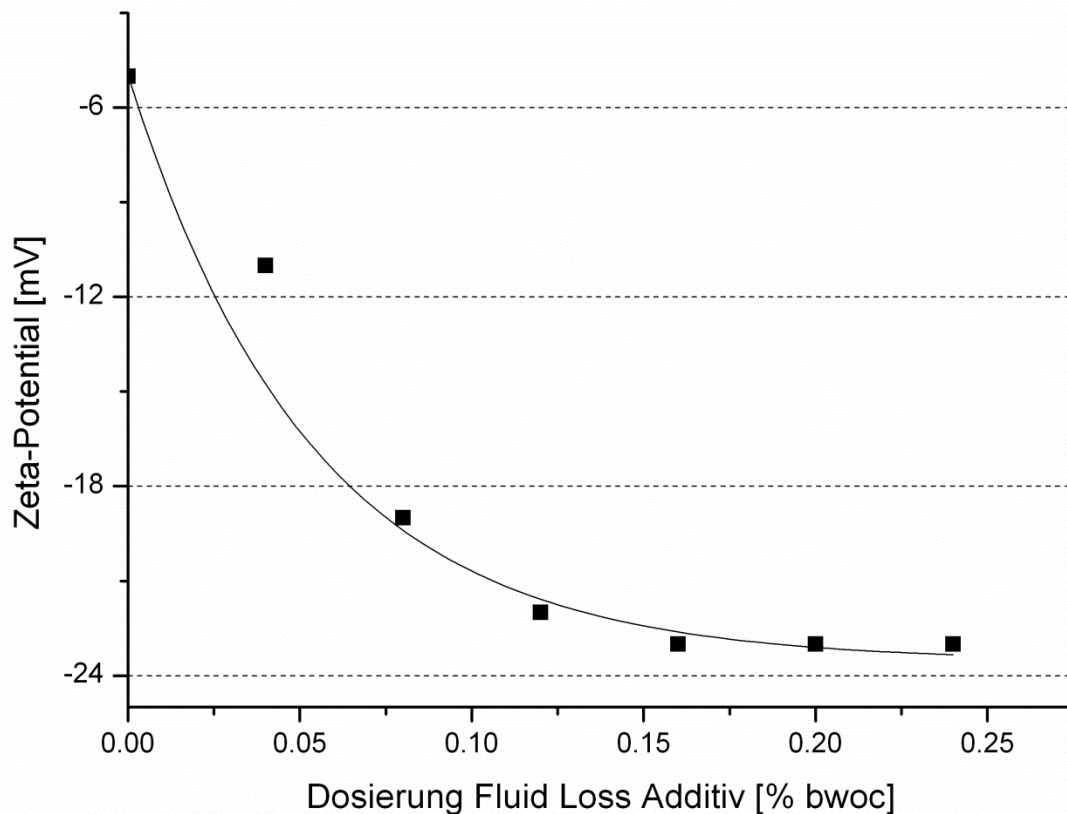


Abbildung 49: Zeta-Potentiale von Zement/Mikrosilika-Schlämmen ($w/z = 0,5$) mit steigender Dosierung an AHPS-basiertem Wasserretentionsmittel, gemessen bei 27 °C

Die reine Tiefbohrzement/Mikrosilika-Schlämme weist ein Zeta-Potential von -5 mV auf. Durch die Zugabe von 0,16 % bwoc des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs sinkt das Zeta-Potential auf einen Wert von ~ -23 mV. Eine höhere Zugabe verringert das Zeta-Potential nicht weiter. Die Ergebnisse belegen, dass sich eine negativ geladene Schicht des anionischen Wasserretentionsmittels auf den positiv geladenen Zement- und Mikrosilikaoberflächen bildet und somit den Porenzwischenraum verengt. Diese Zusatzmittelschicht ist die Ursache für die oben beschriebene dispergierende Wirkung des Retentionsmittels. Durch die Adsorption der anionischen Polymer-Moleküle laden sich die Zement- und Mikrosilikapartikel negativ auf, welche sich anschließend elektrostatisch abstoßen.

Um die Adsorption zu bestätigen, wurden die von Zement/Mikrosilika zurückgehaltenen Mengen an Fluid Loss Additiv und Verzögerer mittels TOC-Analyse der bei 200 °C gewonnenen HP/HT-Filtrate bestimmt. **Abbildung 50** fasst die ermittelten Daten zusammen. Die zurückgehaltene Menge des Verzögerers HR-

25[®] bleibt über die gesamte Messreihe konstant bei einem Wert von ~ 19,5 mg/g Zement. Dies ist auf eine fast vollständige Ausfällung der Weinsäure durch Ca²⁺-Ionen in Form von Calciumtartrat zurückzuführen. Die zurückgehaltene Menge an AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv hingegen steigt linear mit der Polymerdosierung von 2,0 mg/g Zement (FLA-Dosierung: 0,2 % bwoc) auf 13,6 mg/g Zement (FLA-Dosierung: 1,4 % bwoc) an. Eine typische Langmuir-Adsorptionsisotherme, bei der die zurückgehaltene Menge linear ansteigt und schließlich bei Erreichen einer Sättigungsadsorption in ein Plateau übergeht, kann in diesem Fall nicht beobachtet werden. Dies bedeutet, dass das Fluid Loss Additiv über einen weiteren Mechanismus im Zementfilterkuchen zurückgehalten wird.

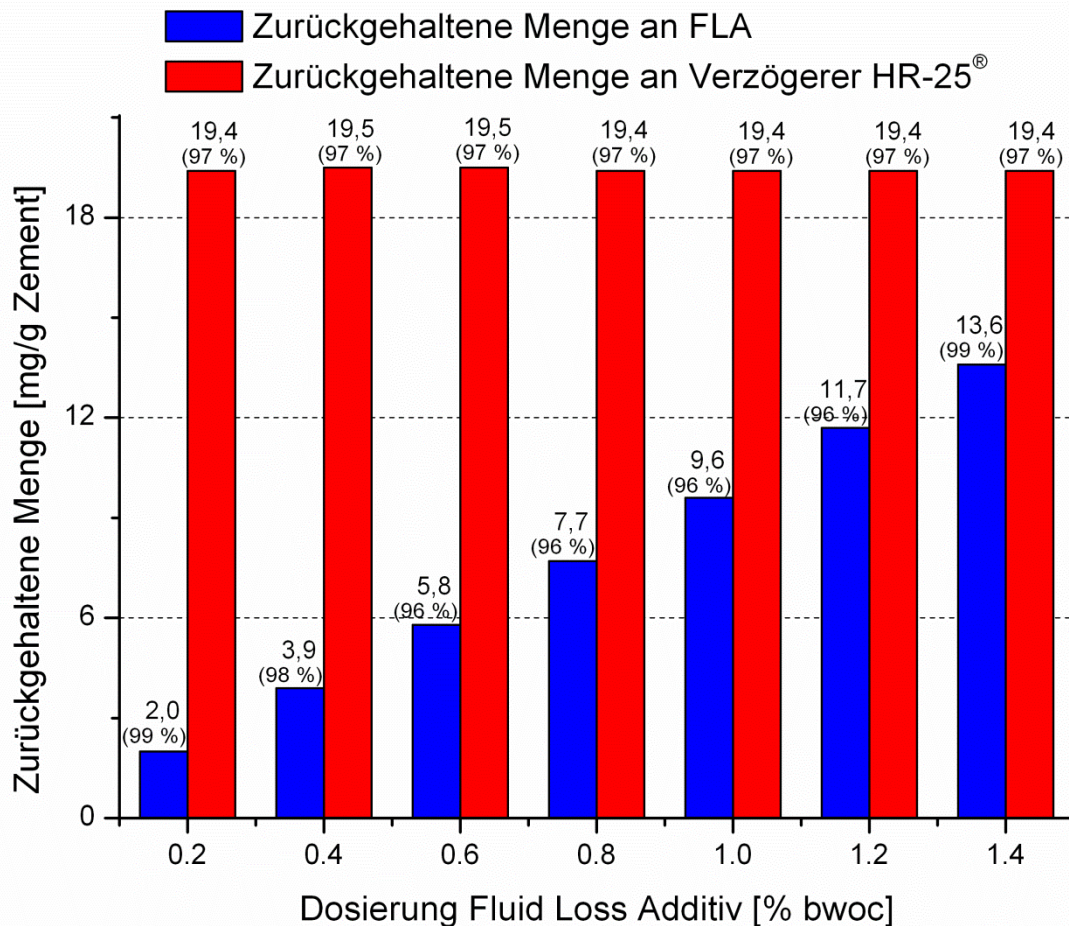


Abbildung 50: Zurückgehaltene Mengen des AHPS-basierten FLAs und des Verzögerers HR-25[®] in Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit steigender Dosierung an FLA und einer konstanten Dosierung an Verzögerer von 2,0 % bwoc, gemessen bei 200 °C

Eine Möglichkeit, große Mengen an Polymer ohne Adsorption im Zementfilterkuchen zurück zu halten, ist die gemeinsame Fällung mit anderen Molekülen bzw. Ionen. **Tabelle 19** zeigt die in 0,1 M NaOH (pH = 13) gelösten Anteile des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels, des Verzögerers HR-25[®] und einer Kombination aus beiden Zusatzmitteln (ursprüngliche Konzentration aller Additive = 10 g/L) nach Zugabe von 1,8 g/L Ca²⁺-Ionen. Die gelöste Menge des Verzögerers verringert sich durch die Zugabe von Calcium um 63 % von 10 g/L auf 3,7 g/L. Dies kann auf die Komplexierung der Calcium-Ionen durch die Weinsäure und gleichzeitige Bildung eines weißen Calciumtartrat-Niederschlags zurückgeführt werden. Die gelöste Menge des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs wird hingegen kaum von der Calciumzugabe beeinflusst. Die kleine Verringerung von 10 g/L auf 9,5 g/L liegt innerhalb der Messgenauigkeit und kann somit vernachlässigt werden. Dies zeigt, dass das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel keine ungeladenen Komplexe mit Calcium-Ionen bildet und somit nicht ausfällt.

Tabelle 19: In Gegenwart von 1,8 g/L Ca²⁺ ausgefällte Mengen an AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv, an Verzögerer HR-25[®] und einer Mischung aus beiden Zusatzmitteln; gemessen bei pH = 13

| Zusatzmittel | Menge an Additiv gefunden nach Ca ²⁺ -Zugabe | | | |
|---|---|------------------|-------------------------------|------------------|
| | AHPS-basiertes FLA | | Verzögerer HR-25 [®] | |
| | g/L | Verringerung [%] | g/L | Verringerung [%] |
| AHPS-basiertes FLA (10 g/L) | 9,5 | 5 | - | - |
| Verzögerer HR-25 [®] (10 g/L) | - | - | 3,7 | 63 |
| Verzögerer (10 g/L) + FLA (10 g/L) | 7,5 | 25 | 5,3 | 47 |

Signifikant unterschiedliche Ergebnisse können für die Mischung aus AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv und dem Weinsäure-Verzögerer beobachtet werden. Die gelöste Menge an Verzögerer liegt mit 5,3 g/L deutlich über dem Wert, welcher für HR-25[®] ohne Wasserretentionsmittel (3,7 g/L) bestimmt wurde. Dies lässt sich durch das Calciumbindevermögen der Acrylsäureeinheiten des Fluid Loss Additivs

erklären. Diese komplexieren freies Calcium aus der Lösung, welches anschließend dem Verzögerer nicht mehr zur Verfügung steht und somit nicht mehr zu dessen Ausfällung beitragen kann.

Die gelöste Menge des AHPS-basierten Copolymers hingegen verringert sich in Gegenwart des Verzögerers um 20 % von 9,5 g/L (ohne HR-25[®]) auf 7,5 g/L. Dies zeigt, dass diese zwei Additive in Gegenwart von Ca²⁺-Ionen interagieren und zusammen ausfallen. Hierdurch kann die linear ansteigende zurückgehaltene Menge des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs (siehe **Abbildung 50**) erklärt werden. Eine derartige Copräzipitation ist nicht ungewöhnlich und wurde bereits für eine Kombination aus Lignosulfonat-Verzögerer und CaAMPS[®]-co-NNDMA-Wasserretentionsmittel beschrieben [145]. Im Fall des AHPS-basierten FLAs sind die hohe Anzahl an Acrylsäure-Bausteinen und somit an Carboxylatgruppen in der Hülle des Polymers ideale Ankerstellen für Ca²⁺-Ionen. Da es sich bei Carboxylat-Anionen um monovalente Ionen handelt, bleibt eine positive Ladung des Calciums zurück, welche anschließend von den Tartrat-Molekülen neutralisiert werden kann. Hierdurch präzipitieren Verzögerer und Fluid Loss Additiv gemeinsam und bilden eine organische Schicht auf den Zementkornoberflächen, wodurch der Porenzwischenraum weiter verengt und somit der Wasseraustritt aus der Zementschlämme zusätzlich behindert wird. Der Wirkmechanismus des AHPS-basierten Copolymers beruht demnach auf einer Mischung aus Adsorption der FLA-Moleküle und einer Copräzipitation des Wasserretentionsmittels mit dem Weinsäure-Verzögerer in Gegenwart von Ca²⁺-Ionen.

4.2.5 *Temperaturstabilität*

Um den Einfluss hoher Temperaturen auf das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel näher untersuchen zu können, wurde das Copolymer in Zementporenlösung gelöst (Konzentration: 8 Gew.-%) und anschließend 8 Stunden bei 200 °C und 35 bar N₂-Druck gealtert. Nach der Hochtemperaturexposition veränderte sich die Farbe der Polymerlösung von leicht gelblich zu einem bräunlichen Farbton. Diese Beobachtung weist auf eine partielle Oxidation und eine eventuelle Fragmentierung des Polymers hin. Diese Annahme konnte durch GPC-Messungen, deren Ergebnisse in **Tabelle 20** zusammengefasst sind, bestätigt werden.

Tabelle 20: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$), Gyrationradius ($R_{g(z)}$) und anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung eines AHPS-basierten Wasserretentionsmittels, 8 Stunden gealtert in Zementporenlösung bei 200 ° und 35 bar Druck

| M_w [Da] | M_n [Da] | PDI | $R_{g(z)}$ [nm] | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge [C/g] |
|---------------|---------------|-----|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 234.000 | 63.000 | 3,7 | 32,2 | 17,5 | - 447 |

Durch die Lagerung bei einer Temperatur von 200 °C verringert sich die Molmasse von $M_w = 400.000$ Da auf 234.000 Da. Offensichtlich zerfällt das Fluid Loss Additiv in kleinere Polymerketten. Dies wird durch den Anstieg des Polydispersitätsindex von 2,9 für das ungealterte Polymer auf 3,7 nach der thermischen Behandlung bekräftigt. Gleichzeitig verringert sich der hydrodynamische Radius des Polymers signifikant von 27,7 nm auf 17,5 nm. Die Berechnung des *Burchard*-Parameters nach **Gleichung 5** ergibt einen Wert von $\sim 1,6$, welcher auf ein lineares statistisches Knäuel hindeutet. Diese Daten zeigen eine große Ähnlichkeit mit den Moleküleigenschaften eines AHPS-FLAs, welches ohne NNMBA-Crosslinker synthetisiert wurde (siehe **Tabelle 14**). Offensichtlich fragmentiert das AHPS-Copolymer am Verknüpfungspunkt mit *N,N*-Methylenbisacrylamid und bildet dann lineare Polymerketten. Ein Schema dieses Zerfalls ist in **Abbildung 51** dargestellt.

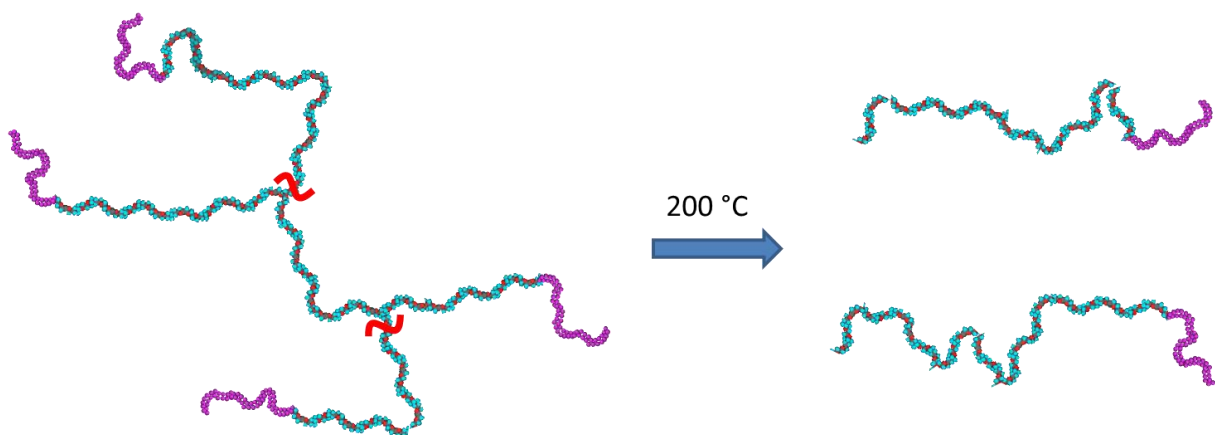


Abbildung 51: Schematische Darstellung des thermischen Zerfalls des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs

Eine weitere Frage galt dem Einfluss der Alterung auf die Wirksamkeit des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels im zementären System. Dazu wurden Rheologie-Messungen bei 95 °C sowie API Fluid Loss-Tests bei 200 °C durchgeführt. Jeweils eine Class G Tiefbohrzement/Mikrosilika-Schlämme mit einem w/z-Wert von 0,5 bei konstanten Dosierungen von HR-25[®]-Verzögerer (2,0 % bwoc) und AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv (1,2 % bwoc) wurden für diese Tests verwendet (siehe **Tabelle 21**).

Tabelle 21: Scherratenabhängige Rheologie (gemessen bei 95 °C) und API Fluid Loss-Werte (gemessen bei 200 °C) von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) mit 2 % bwoc Verzögerer HR-25[®] und 1,2 % bwoc thermisch nicht behandeltem und gealtertem AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv

| Polymer | Schubspannung [mPa] bei verschiedenen Scherraten [s ⁻¹] | | | | | | Fluid Loss [mL] |
|------------|---|-------|-----|-----|------|-----|-----------------|
| | 1022 | 511 | 340 | 170 | 10,2 | 5,1 | |
| Ungealtert | n.m.* | n.m.* | 378 | 361 | 427 | 533 | 46 |
| Gealtert | n.m.* | 252 | 269 | 301 | 373 | 427 | 52 |

*n.m. = nicht messbar

Die thermische Alterung des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs hat einen deutlichen Einfluss auf die Zementschlämmen-Rheologie. Bei Zugabe des gealterten Polymers verflüssigt sich die Zementschlämme im Vergleich zum Polymer ohne Temperaturbehandlung. Dies war zu erwarten, da das Polymer aufgrund der hohen thermischen Energie fragmentiert und kleinere Moleküle bildet, welche weniger stark viskositätserhöhend wirken.

Ein anderer Trend wird bezüglich der Wasserretentionswirkung der FLAs beobachtet. Das ungealterte Polymer erzielt bei 200 °C einen API Fluid Loss-Wert von 46 mL, während das gealterte FLA einen Filtratwert von 52 mL aufweist. Diese Daten belegen, dass die Wasserretentionswirkung des AHPS-basierten Copolymers durch hohe Temperaturen nicht beeinträchtigt wird, obwohl sich die Molekülgröße signifikant ändert. Das Crosslinking mittels *N,N*-Methylenbisacrylamid hat demnach keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des FLAs. Dies konnte durch einen HP/HT-Filtrationsversuch unter Verwendung des AHPS-Copolymers, welches ohne NNMBA

synthetisiert wurde, bestätigt werden. Es erzielt bei 200 °C und einer Dosierung von 1,2 % bwoc einen API Fluid Loss-Wert von 52 mL.

4.2.6 Zusammenfassung

Ein neuartiges Fluid Loss Additiv auf AHPS-Basis wurde synthetisiert. Das Polymer wurde zur Erzielung einer optimalen Wirkung hinsichtlich seiner Monomer-Zusammensetzung und seiner Molekülstruktur maßgeschneidert. So wurde AMPS[®] für eine gute Wasserlöslichkeit und eine hohe Calciumtoleranz eingebaut. NNDMA wurde gewählt, um relativ steife Polymerketten zu erhalten, die für eine hohe Wasserretentionswirkung des Polymers vorteilhaft sind. Das AHPS-Monomer stand für eine Verbesserung der Temperaturstabilität und Acrylsäure-Blöcke in der äußeren Hülle des Polymers sollten eine dispergierende Wirkung auf die Zementschlämme ausüben. Das Polymer wurde mittels NNMBAA leicht vernetzt, um das Molekulargewicht und somit die Wasserretentionswirkung des Fluid Loss Additivs zu erhöhen. Der erfolgreiche Einbau des Monomers AHPS konnte mit Hilfe von ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt werden. Die molare Zusammensetzung des Polymers wurde mittel Elementaranalyse als AMPS[®] : AHPS : NNDMA : Acrylsäure = 1 : 0,2 : 0,63 : 0,3 bestimmt.

Das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv zeigt eine exzellente Wasserretentionswirkung bei 200 °C und 70 bar Druck. Gleichzeitig wird die Zementschlämme durch die Zugabe des AHPS-Copolymers verflüssigt. Durch die Kombination aus guter Wasserretention und Verflüssigung ist dieses AHPS-basierte Polymer für Hochtemperaturbohrungen besser geeignet als herkömmlich verwendete Additive wie Celluloseether (HEC) oder das AMPS[®]-NNDMA-Copolymer.

Der Wirkmechanismus des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs beruht auf einer Reduzierung der Filterkuchenpermeabilität. Dies wird über zwei verschiedene Mechanismen erreicht. Zum einen adsorbiert das Wasserretentionsmittel aufgrund seiner hohen anionischen Ladung an den positiv geladenen Oberflächen der Zementkörner und verringert somit den Porenzwischenraum. Zum Anderen bildet das FLA zusammen mit dem verwendeten Weinsäure-Verzögerer (HR-25[®]) in Gegenwart von Calcium-Ionen Copräzipitate, welche ebenfalls den Porenzwischenraum verstopfen und das Bindemittel mit einem Präzipitat belegen.

Bei Hochtemperaturexposition des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs zerfällt das Polymer an seinen NNMBA-Verknüpfungsstellen in kleinere, lineare Polymerketten. Dies hat allerdings keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des Wasserretentionsmittels bei hohen Temperaturen. Ein solches Verhalten ist sehr ungewöhnlich und gab Anlaß, das Hochtemperaturverhalten von AMPS[®]-co-NNDMA mit denjenigen des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs zu vergleichen.

4.3 Vergleich der Temperaturstabilität von AMPS[®]- und AHPS-basierten Fluid Loss Additiven

In diesem Abschnitt wird der Einfluss hoher Temperaturen auf die Wirksamkeit und die molekularen Eigenschaften von CaAMPS[®]-co-NNDMA sowie des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs untersucht werden. Wie oben beschrieben, hat der Crosslinker NNMBA keinen Einfluss auf das Wasserretentionsverhalten des AHPS-FLAs. Aus diesem Grund wurde für die hier beschriebenen Tests ein Polymer ohne Verzweigungsstellen verwendet. Die Fluid Loss-Polymere wurden in verschiedenen Medien gelöst und anschließend bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C unter 35 bar N₂-Druck gelagert. Anschließend wurde die Wasserrückhaltewirkung der gealterten Fluid Loss Additive mittels Hochdruckfiltration bei Raumtemperatur überprüft. Die hierdurch ermittelten Fluid Loss-Werte wurden mit Daten der Polymeradsorption aus TOC- und Zeta-Potentialmessungen verglichen. Zusätzlich wurden die molekularen Eigenschaften und Polymerradien der gealterten Proben mittels Ladungstitration und Gelpermeationschromatographie bestimmt. Anhand dieser Messungen konnte eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der zwei Wasserretentionsmittel bei hohen Temperaturen entwickelt werden.

4.3.1 Wirksamkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Für ein besseres Verständnis des Temperatureinflusses bezüglich der Wirksamkeit des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers und des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels wurden API Stirred Fluid Loss-Messungen von Zement/Mikrosilika-Schlämmen (w/z = 0,5) bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C durchgeführt. Die Dosierung der Wasserretentionsmittel betrug in allen Tests

1,0 % bwoc. Aufgrund unterschiedlicher Einflüsse der Fluid Loss Additive auf die Zementschlümmen-Rheologie (CaAMPS[®]-co-NNDMA verdickt, AHPS-basiertes FLA verflüssigt) mussten zwei verschiedene Verzögerer mit unterschiedlicher Dosierung verwendet werden. Das CaAMPS[®]-co-NNDMA wurde stets mit 1,8 % bwoc NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer versetzt, wohingegen das AHPS-basierte FLA mit 2,0 % bwoc HR-25[®] (Weinsäure) kombiniert wurde. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 52** dargestellt.

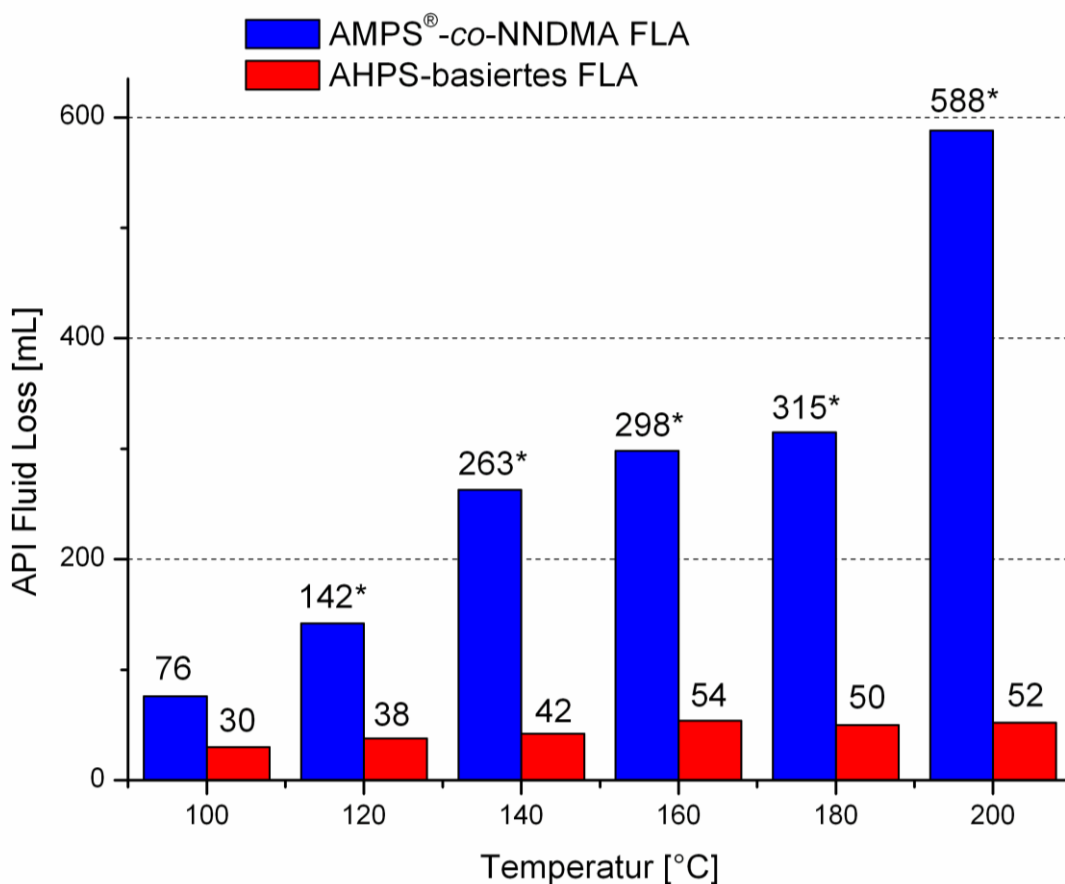


Abbildung 52: API Stirred Fluid Loss-Werte von Zement/Mikrosilika-Schlümmen (w/z = 0,5) mit 1,0 % bwoc CaAMPS[®]-co-NNDMA und 1,8 % bwoc NaAMPS[®]-co-Itaconsäure bzw. 1,0 % bwoc AHPS-basiertes FLA und 2,0 % bwoc HR-25[®], gemessen bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C (* = berechnete Werte; vollständiger Wasseraustritt innerhalb der ersten 30 Minuten)

Die Wasserretentionswirkung des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers verringert sich mit steigender Temperatur deutlich von 76 mL bei 100 °C auf 315 mL bei 180 °C. Wird

die Temperatur auf 200 °C erhöht, so verliert dieses Wasserretentionsmittel seine gesamte Wirkung und es kommt innerhalb von einer Minute zu einem vollständigen Wasseraustritt (berechneter API Fluid Loss = 588 mL). Diese Daten zeigen die limitierte Temperaturstabilität des AMPS[®]-co-NNDMA Fluid Loss Additivs.

Ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten wurde mit dem AHPS-basierten Fluid Loss Additiv beobachtet. Dieses weist über den gesamten Temperaturbereich von 100 bis 200 °C konstante Fluid Loss Werte zwischen 30 und 50 mL auf. Trotz der extremen Bedingungen in der Zementschlämme bei hohen Temperaturen wird die Wasserretentionswirkung dieses Copolymers nicht beeinträchtigt, so dass das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel für Hochtemperaturbohrungen besser geeignet ist als das AMPS[®]-co-NNDMA FLA.

Die Ergebnisse deuten auf ein unterschiedliches Verhalten der beiden Wasserretentionsmittel bei hohen Temperaturen hin. Hierfür kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht. Zum einen könnten die FLA-Moleküle mit Hochtemperatur-Zementphasen (wie z.B. das Monosulfat) unterschiedlich gut wechselwirken. Außerdem könnten die Fluid Loss Additive mit den verwendeten Verzögerern (NaAMPS[®]-co-Itaconsäure bzw. HR-25[®]) bei den extremen Bedingungen von 200 °C spezifisch interagieren, wodurch die Wasserretentionswirkung beeinflusst werden könnte. Als Drittes besteht die Möglichkeit einer temperaturinduzierten Veränderung in der Molekülzusammensetzung und/oder -konformation und somit einer Veränderung der Adsorption der beiden Wasserretentionsmittel. Um dies zu überprüfen, wurden CaAMPS[®]-co-NNDMA und das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C thermisch behandelt und ihre Wirksamkeit überprüft. Alle API Fluid Loss-Tests wurden bei 27 °C durchgeführt, um eine temperaturinduzierte Veränderung in der Zementphasen-Zusammensetzung ausschließen zu können. Messungen bei 27 °C bieten aber auch den Vorteil, dass auf die Zugabe von Verzögerern verzichtet werden kann, wodurch die Möglichkeit einer Polymer-Polymer-Interaktion ausgeschlossen wird.

4.3.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Wirksamkeit von AMPS[®]-co-NNDMA

Zuerst wurde der Einfluss des Mediums, in dem die Alterung durchgeführt wird, überprüft. Hierfür wurde das CaAMPS[®]-co-NNDMA Fluid Loss Additiv in Wasser,

0,1 M NaOH bzw. Zementporenlösung gelöst (Konzentration: 8 Gew.-%) und anschließend 8 Stunden bei 200 °C und 35 bar N₂-Druck in Rollerofen gealtert. **Abbildung 53** zeigt das optische Erscheinungsbild der drei Polymerproben nach Hochtemperaturexposition.

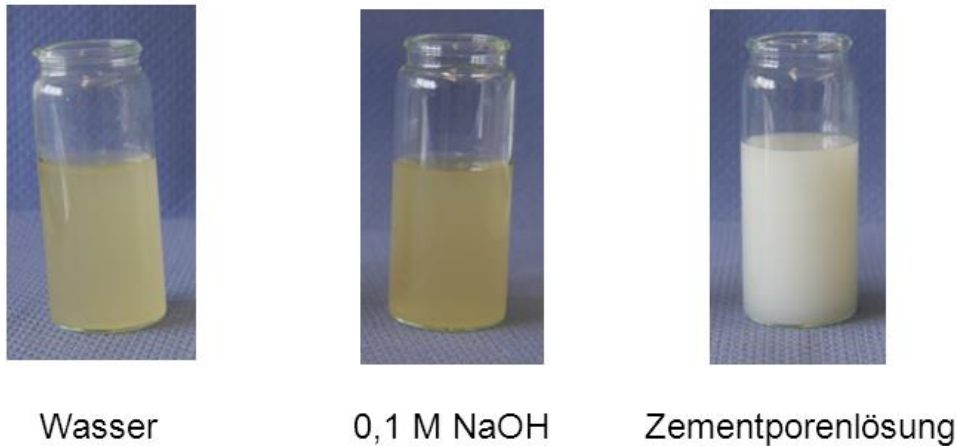


Abbildung 53: Optisches Erscheinungsbild der CaAMPS[®]-co-NNDMA-Proben gelöst in Wasser, 0,1 M NaOH und Zementporenlösung (jeweils 8 Gew.-%) nach 8 Stunden Alterung bei 200 °C und 35 bar N₂-Druck

Die in reinem Wasser gealterte Probe zeigt keine optische Veränderung im Vergleich zur Probe ohne thermische Behandlung. In 0,1 M NaOH hingegen kann eine geringfügige Verdunklung der anfangs gelblichen Polymerlösung beobachtet werden. Dies weist auf mögliche Zersetzungs- oder Oxidationsprozesse hin, welche die Wasserretentionswirkung des AMPS[®]-NNDMA-Copolymers beeinflussen können. Der größte Effekt zeigt sich jedoch nach Alterung in der Zementporenlösung. In diesem Medium bildet sich nach Lagerung bei 200 °C ein weißer Niederschlag, bei dem es sich um ausgefälltes Polymer handeln könnte.

Der weißliche Niederschlag wurde mittels eines Verkohlungstests auf Kohlenstoff untersucht. Hierfür wurde eine getrocknete Probe mit einem Bunsenbrenner stark erhitzt und anschließend visuell untersucht. Bei Anwesenheit von organischer Substanz müsste sich die Probe aufgrund von Oxidationsprozessen bräunlich bis schwarz verfärben. Der in der Zementporenlösung ausgefallene Niederschlag zeigte jedoch keine Verfärbung. Deshalb kann ausgeschlossen werden, dass es sich

hierbei um ausgefälltes Polymer handelt. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem weißen Niederschlag um Gipskristalle ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) handelt (siehe **Abbildung 54**).

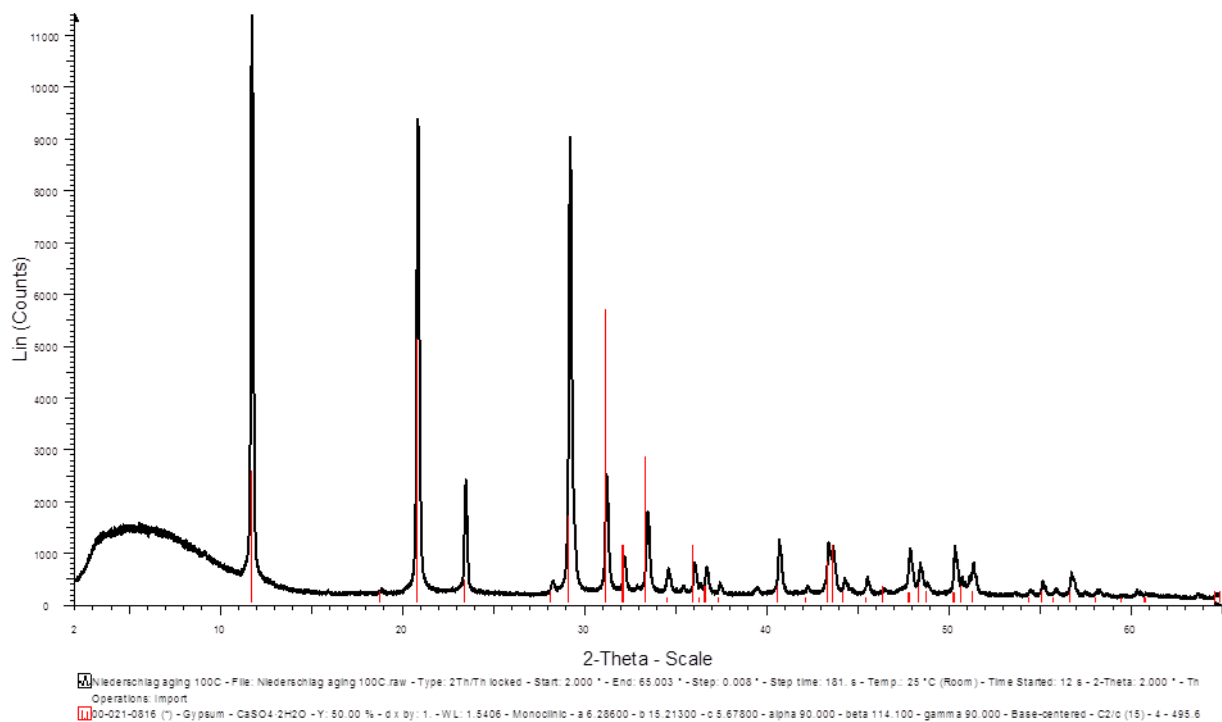


Abbildung 54: Röntgenpulverdiagramm des während der Alterung von CaAMPS[®]-co-NNDMA bei 200 °C und 35 bar in Zementporenlösung entstehenden Niederschlags

Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Lösungsmedien auf die Wasserretentionswirkung wurden Hochdruckfiltrationen mit den gealterten Proben bei 27 °C durchgeführt. **Abbildung 55** zeigt die API Fluid Loss-Werte von Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) mit 0,4 % bwoc an CaAMPS[®]-co-NNDMA, das bei 200 °C und 35 bar in Wasser, 0,1 M NaOH oder Zementporenlösung gealtert wurde. Als Referenz dient hierbei eine nicht gealterte Probe.



Abbildung 55: API Fluid Loss-Werte von Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) mit 0,4 % bwoc CaAMPS[®]-co-NNDMA Fluid Loss Additiv vor und nach Alterung bei 200 °C und 35 bar in verschiedenen Medien (Wasser, 0,1 M NaOH, Zementporenlösung), gemessen bei 27 °C

Die FLA-Probe in Wasser zeigt einen API Fluid Loss-Wert von 60 mL, welcher mit dem der nicht gealterten Probe (56 mL) vergleichbar ist. Offensichtlich beeinflusst die thermische Exposition in Wasser die Wasserretentionswirkung des FLAs nicht. Eine leichte Verschlechterung des Fluid Loss-Wertes auf 80 mL kann bei der in 0,1 M NaOH gealterten Probe beobachtet werden. Das basische Milieu ($pH = 13$) scheint das Wasserretentionsmittel anzugreifen und somit seine Wirksamkeit zu reduzieren. Den größten Einfluss auf die Wasserrückhaltewirkung von CaAMPS[®]-co-NNDMA hat die thermische Exposition in Zementporenlösung. Hierbei erhöht sich der API Fluid Loss im Vergleich zur nicht gealterten Probe um ca. 100 % auf einen Wert von 110 mL. Offensichtlich ist die Kombination aus basischem Milieu und hoher Ionenkonzentration, wie sie in der Zementporenlösung zu finden ist, äußerst schädlich für die Wirksamkeit des AMPS[®]-co-NNDMA-Wasserretentionsmittels.

Um den Einfluss der Temperatur auf das AMPS[®]-co-NNDMA-Fluid Loss Additiv besser verstehen zu können, wurde das Copolymer bei Temperaturen zwischen 100

und 220 °C über 8 Stunden in Zementporenlösung bei 35 bar N₂-Druck gealtert. Anschließend wurden Static Fluid Loss Tests von Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit 0,5 % bwoc der gealterten FLA-Proben durchgeführt.

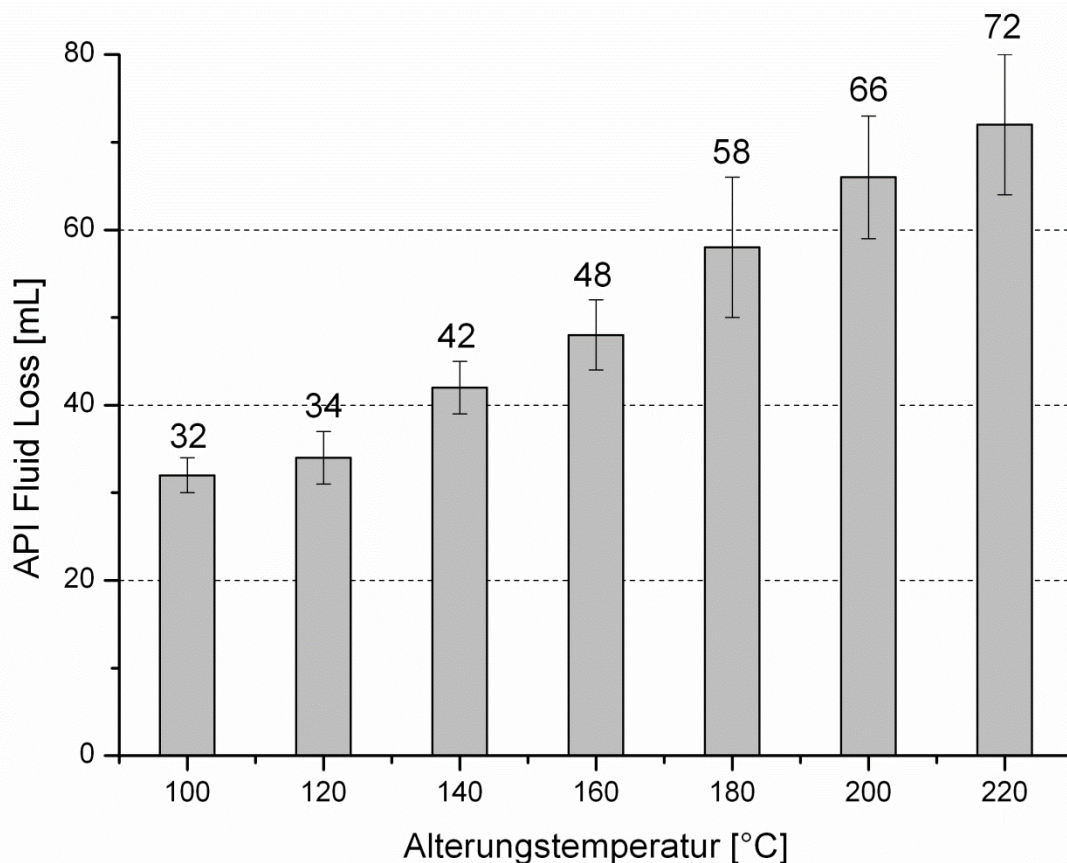


Abbildung 56: API Fluid Loss-Werte von Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit 0,5 % bwoc CaAMPS[®]-co-NNDMA nach Alterung in Zementporenlösung bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C und 35 bar, gemessen bei 27 °C

Wie **Abbildung 56** zeigt, bleibt der Fluid Loss bei Alterungstemperaturen zwischen 100 und 120 °C mit ~ 33 mL konstant. Ab 140 °C erhöht sich der API Fluid Loss Wert signifikant auf 42 mL und erreicht bei 220 °C einen Fluid Loss von 72 mL. Dies bedeutet eine Verschlechterung der Wasserrückhaltewirkung von 125 % im Vergleich zur Alterung bei 100 °C. Diese Daten zeigen, dass hohe Temperaturen signifikante Auswirkungen auf die Wirksamkeit des CaAMPS[®]-co-NNDMA Wasserretentionsmittels haben.

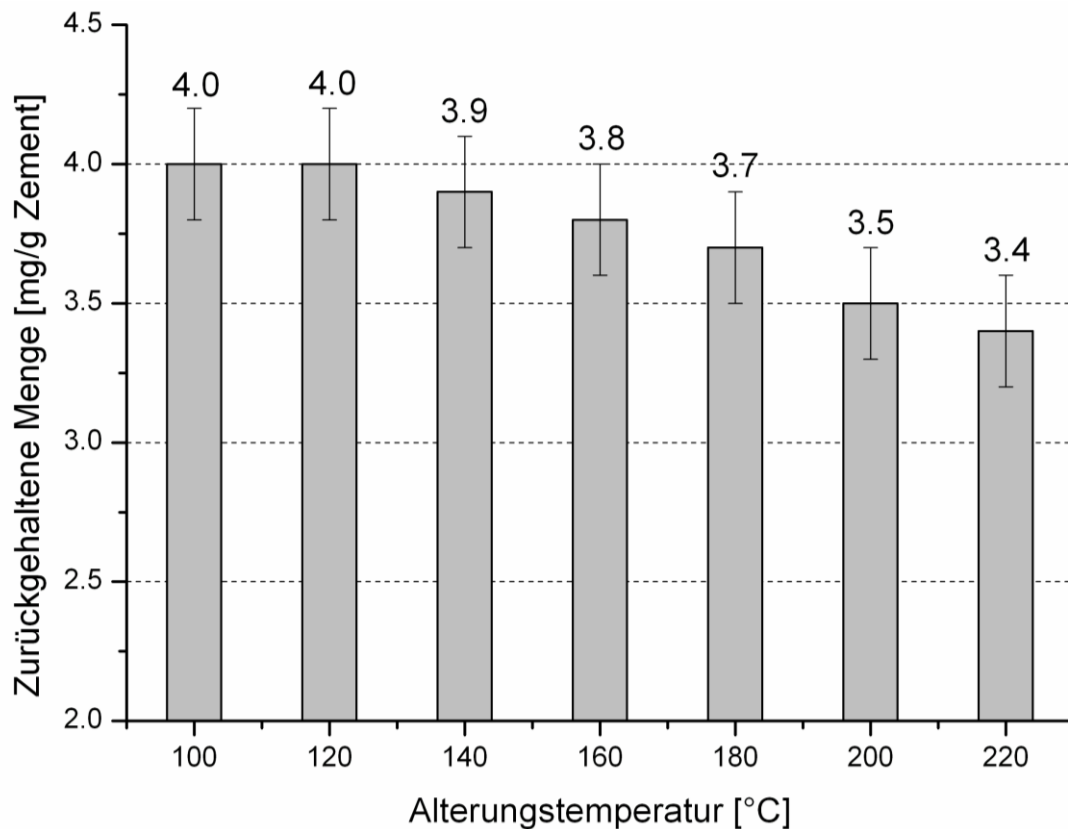


Abbildung 57: In Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) mit einer konstanten FLA-Dosierung von 0,5 % bwoc zurückgehaltene Mengen an CaAMPS[®]-co-NNDMA (gealtert in Zementporenlösung bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C), gemessen bei 27 °C.

Die Wirkung des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers beruht auf der Adsorption auf den Oberflächen der hydratisierenden Zementpartikel, wodurch die Filterkuchenpermeabilität stark reduziert wird [229]. Ursache für die Verringerung der Wasserretentionswirkung nach Hochtemperaturexposition sollte demnach eine geringere Adsorption sein. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die im Filterkuchen der Hochdruckfiltration bei 27 °C zurückgehaltenen Mengen an Polymer mittels TOC-Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 57** dargestellt.

Die nach einer Alterung bei 100 und 120 °C zurückgehaltenen Mengen zeigen einen konstanten Wert von 4,0 mg/g Zement. In Proben, die höheren Alterungstemperaturen ausgesetzt waren, verringert sich die zurückgehaltene Menge an Fluid Loss Additiv linear bis auf 3,4 mg/g Zement bei 220 °C. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass das Wasserretentionsmittel nach Hochtemperaturexposition tatsächlich weniger adsorbiert.

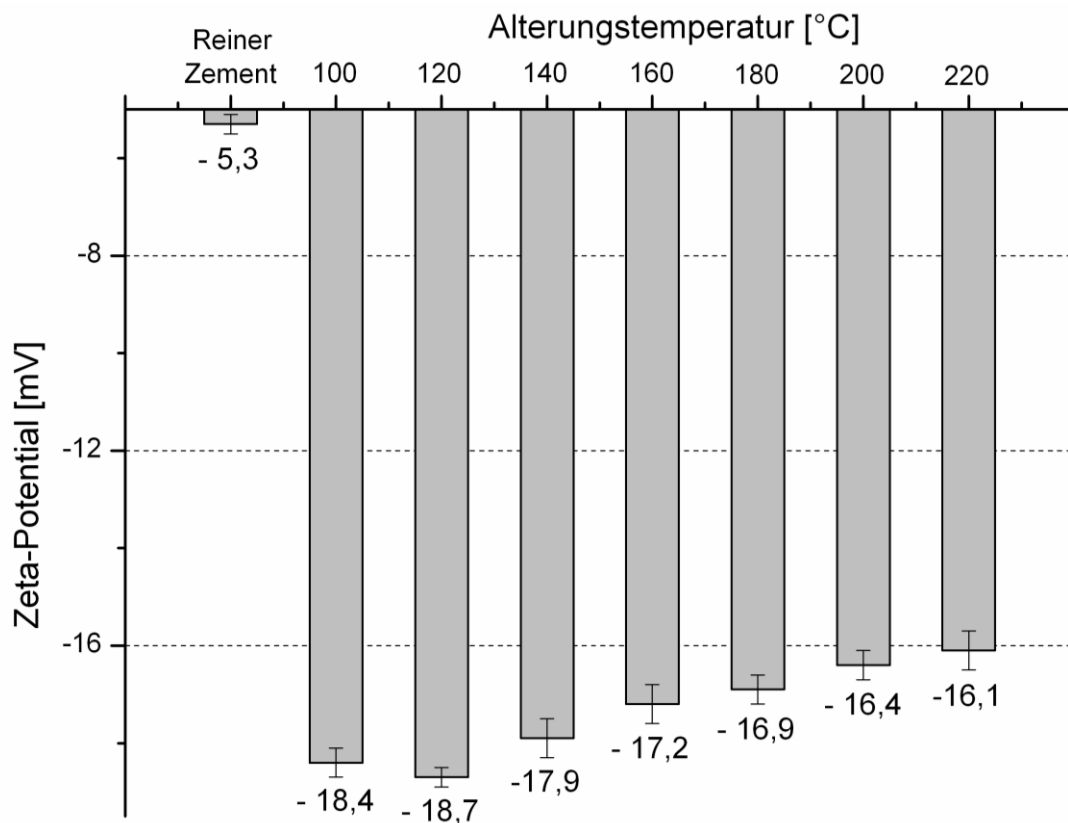


Abbildung 58: Zeta-Potentiale von Zementschlämmen ($w/z = 0,5$) mit einer konstanten Dosierung des Wasserretentionsmittels CaAMPS[®]-co-NNDMA, gealtert in Zementporenlösung bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C, gemessen bei 27 °C

Um dies zu bestätigen, wurden Zeta-Potentialmessungen von API Class G Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) mit 0,5 % bwoc der gealterten FLA-Proben durchgeführt (siehe **Abbildung 58**). Die Zementschlämmen mit den Polymerproben, welche bei 100 °C und 120 °C gealtert wurden, weisen ein konstantes Zeta-Potential von $\sim -18,5$ mV auf. Bei Proben aus höheren Alterungstemperaturen verringert sich das Zeta-Potential signifikant auf $-17,9$ mV bei 140 °C bzw. $-16,1$ bei 220 °C. Dies bestätigt den Befund, dass sich die Adsorptionsfähigkeit des CaAMPS[®]-co-NNDMA Fluid Loss Additivs ab einer Alterungstemperatur von 140 °C deutlich verschlechtert. Weniger FLA-Polymere ankern auf den Zementkornoberflächen und können somit den Porenzwischenraum nicht effektiv verschließen. Hierdurch verringert sich die Wasserrückhaltewirkung des Copolymers. Der molekulare Prozess für diesen Effekt wird nachfolgend in **Kapitel 4.3.2.1** näher diskutiert.

4.3.1.2 Einfluss der Temperatur auf die Wirksamkeit des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs

Der Einfluss hoher Temperaturen auf die Wasserretentionsfähigkeit wurde auch für das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv untersucht. Hierfür wurden wiederum 8 Gew.-%ige Lösungen des Polymers in Zementporenlösung hergestellt und anschließend 8 Stunden bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C und 35 bar N₂-Druck im Rollerofen dynamisch (d.h. unter Rollen der Zelle) gelagert. Im Gegensatz zum CaAMPS[®]-co-NNDMA-FLA kann nach der Alterung kein weißer Niederschlag beobachtet werden. Die Polymerlösung färbt sich lediglich leicht bräunlich. Eine Erklärung dafür wäre, dass das CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymer als Calciumsalz hergestellt wurde, während der Ladungsausgleich bei der Synthese des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels durch Natrium-Ionen erfolgte. Das Ca²⁺ im AMPS[®]-co-NNDMA reagiert mit Sulfaten in der Zementporenlösung und bildet schwerlöslichen Gips, welcher als weißer Niederschlag ausfällt. Im Gegensatz dazu bleibt das leicht lösliche Natriumsulfat in Lösung und kann nicht ausgefällt werden.

Die thermisch behandelten Polymere wurden mittels Static Fluid Loss-Tests bei Raumtemperatur auf ihre Wirksamkeit überprüft. Wiederum wurden API Class G-Zementschlämmen mit einem w/z-Wert von 0,44 und einer FLA-Dosierung von 0,5 % bwoc verwendet. Zwischen 100 und 180 °C zeigen die Messungen konstante Fluid Loss-Werte zwischen 62 und 66 mL (siehe **Abbildung 59**).

Erstaunlicherweise verbessert sich der API Fluid Loss bei einer Alterungstemperatur von 200 °C auf 46 mL. Um zu prüfen, ob es sich dabei tatsächlich um eine bessere Wasserretentionswirkung oder um sekundäre Effekte wie zum Beispiel Sedimentation handelt, wurde ein zusätzliches Experiment mit einer FLA-Dosierung von 0,4 % bwoc durchgeführt. Hierbei zeigt die Zementschlämme einen Fluid Loss-Wert von 64 mL. Dieser ist vergleichbar mit dem Wert der Polymerprobe, welche bei 180 °C gealtert wurde. Die Wirksamkeit des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels wird demnach durch Hochtemperaturexposition bei 200 °C nicht verschlechtert, sondern sogar verbessert.

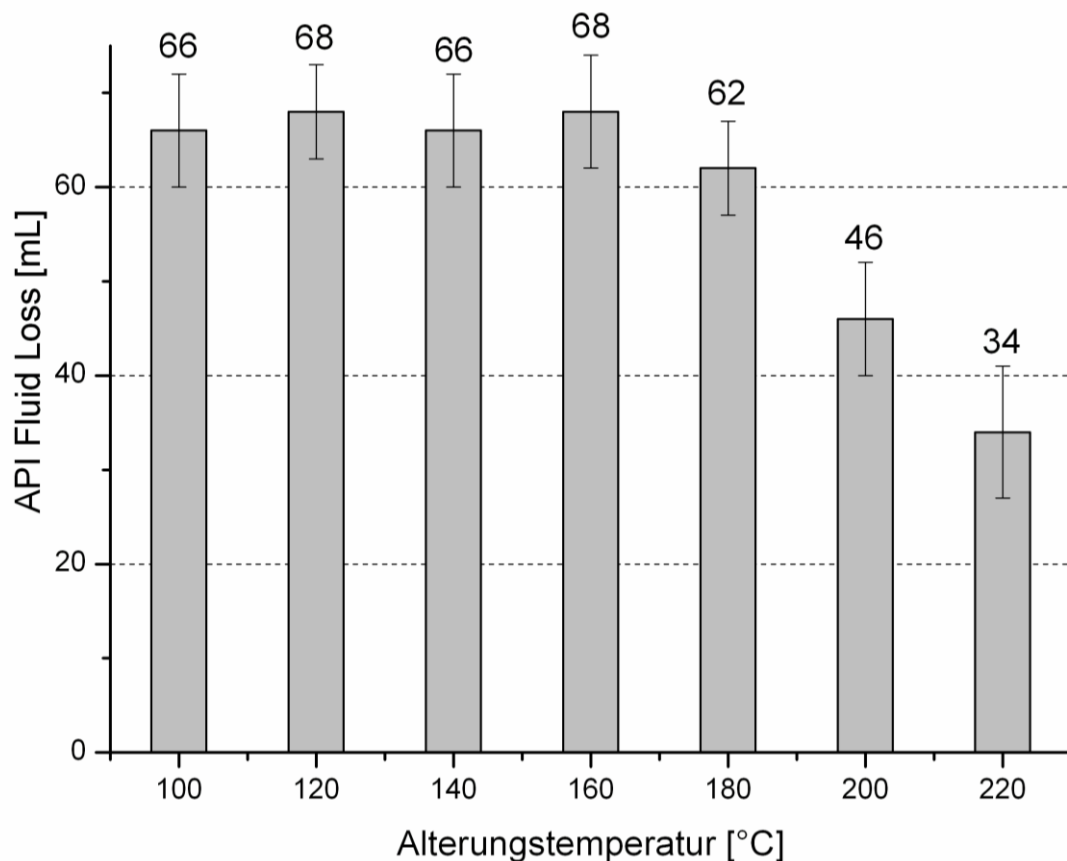


Abbildung 59: API Fluid Loss-Werte von Zementschlämmen ($w/z = 0,44$) mit 0,5 % bwoc AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv nach Alterung in Zementporenlösung bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C und 35 bar, gemessen bei 27 °C

Eine weitere Erhöhung der Alterungstemperatur führt erneut zu einem reduzierten Fluid Loss-Wert des AHPS-basierten FLAs. Hierbei handelt es sich allerdings nur scheinbar um eine weitere Verbesserung der Wasserretentionswirkung, denn dieser Effekt wird durch eine massive Sedimentation der Zementpartikel hervorgerufen, welche die Poren im Filterkuchen verstopfen. Auch bei sehr niedrigen Polymerdosierungen von 0,2 % bwoc kann dieses Entmischen der Zementschlämme beobachtet werden. In der Praxis ist ein derartiges Sedimentationsverhalten äußerst unerwünscht, da die Homogenität der Zementschlämme und damit eine dichte Zementation der gesamten Bohrstrecke nicht mehr gewährleistet werden können.

Wie beim CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymer wurde auch im Fall des AHPS-basierten FLAs die Adsorption auf den Zementpartikeln mittels TOC-Analyse bestimmt (siehe **Tabelle 22**). Bei Alterungstemperaturen von 100 bis 180 °C zeigen die Messungen konstante zurückgehaltene Mengen von ~ 2,7 mg/g Zement. Nach Lagerung bei

200 °C erhöht sich die zurückgehaltene Menge jedoch signifikant auf 3,5 mg/g Zement. Dies deutet auf eine vermehrte Adsorption des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels hin und erklärt die verbesserte Fluid Loss-Wirkung bei 200 °C. Eine weitere Erhöhung der Alterungstemperatur auf 220 °C verursacht keine Veränderung in der zurückgehaltenen Menge des Fluid Loss Additivs. Dies unterstützt die Annahme, dass die Verbesserung im Wasserrückhaltevermögen nach Alterung bei 220 °C einzig auf die Sedimentation der Zementschlämme zurückzuführen ist.

Tabelle 22: Zurückgehaltene Mengen und Zeta-Potentiale von Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit 0,5 % bwoc AHPS-basiertem Fluid Loss Additiv, welches 8 h in Zementporenlösung bei Temperaturen zwischen 100 und 220 °C gealtert wurde

| Alterungstemperatur [°C] | Zurückgehaltene Menge [mg/g Zement] | Zeta Potential [mV] |
|-----------------------------|--|------------------------|
| 100 | 2,7 (± 0,1) | - 17,2 (± 0,2) |
| 120 | 2,7 (± 0,2) | - 16,8 (± 0,3) |
| 140 | 2,6 (± 0,2) | - 17,1 (± 0,2) |
| 160 | 2,7 (± 0,1) | - 17,1 (± 0,1) |
| 180 | 2,8 (± 0,2) | - 17,1 (± 0,2) |
| 200 | 3,5 (± 0,2) | - 18,0 (± 0,3) |
| 220 | 3,7 (± 0,2) | - 17,9 (± 0,4) |

Um die mittels TOC-Analytik beobachteten Tendenzen im Adsorptionsverhalten zu bestätigen, wurden Zeta-Potentialmessungen von Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit 0,5 % bwoc der FLA-Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 22** zusammengefasst. Zwischen 100 °C und 180 °C zeigt das Zeta-Potential einen konstanten Wert von ~ - 17 mV. In diesem Temperaturbereich verändert sich die Adsorption des FLAs nicht. Wird die Alterungstemperatur auf 200 °C erhöht, so verringert sich das Zeta-Potential auf – 18,0 mV, was die verstärkte Adsorption des Copolymers bestätigt. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 220 °C verändert das Zeta-Potential der Zementschlämmen nicht. Die dort beobachtete Verbesserung in der Wasserretentionswirkung kann demnach nicht vom Adsorptionsverhalten der

FLA-Moleküle herrühren, sondern stammt einzig von der einsetzenden Sedimentation der Zementpartikel.

Die hier präsentierten Daten belegen, dass hohe Temperaturen die Adsorption des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs nicht beeinträchtigen und sich somit nicht negativ auf dessen Wasserretentionswirkung auswirken. Aus diesem Grund ist das AHPS-basierte Copolymer anderen Wasserretentionsmittel überlegen. Diese Eigenschaft macht es zum idealen Kandidaten für den Einsatz bei der Zementierung tiefer Hochtemperaturbohrungen macht.

4.3.2 Einfluss der Temperatur auf die molekularen Eigenschaften

In diesem Kapitel soll die Ursache für die unterschiedlichen Verhaltensweisen von CaAMPS[®]-co-NNDMA und des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs nach Hochtemperaturreexposition ermittelt werden. Der Fokus liegt hierbei auf Veränderungen in den molekularen Eigenschaften der Polymere, wie z.B. Molekülgröße, anionische Ladung oder Lösungsstruktur.

4.3.2.1 Einfluss der Temperatur auf molekulare Eigenschaften vom AMPS[®]-co-NNDMA

Zum besseren Verständnis der verringerten Adsorption des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers nach Exposition bei hohen Temperaturen wurden die molekularen Eigenschaften der gealterten Polymerproben mittels Bestimmung der anionischen Ladungsmenge und anhand von GPC Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 23** dargestellt.

Von entscheidender Bedeutung für die Adsorption des CaAMPS[®]-co-NNDMA-FLAs sind die Sulfonat-Ankergruppen, welche mit den positiv geladenen Oberflächen der Zementpartikel wechselwirken können. Aus diesem Grund stellt eine Verringerung der anionischen Ladungsmenge des Copolymers etwa durch Oxidation der Sulfonat-Gruppen, eine mögliche Erklärung für dessen geringere Wirksamkeit bei hohen Temperaturen dar. Ladungstitrations-Experimente zeigen, dass sich die anionische Ladung des Wasserretentionsmittels CaAMPS[®]-co-NNDMA mit steigender

Alterungstemperatur nicht ändert und einen konstanten Wert von ~ - 400 C/g aufweist (siehe **Tabelle 23**). Dies kann demnach nicht für die Verringerung der Wirksamkeit verantwortlich sein.

Tabelle 23: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$), Gyrationradius ($R_{g(z)}$), *Burchard*-Parameter und anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung des AMPS[®]-co-NNDMA-FLAs, gealtert in Zementporenlösung über 8 Stunden bei Temperaturen zwischen 100 und 220 ° sowie 35 bar Druck

| Alterungs- temperatur | M_w | M_n | PDI | $R_{g(z)}$ | $R_{h(z)}$ | <i>Burchard</i> - Parameter | Anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung |
|--------------------------|---------|---------|-----|------------|------------|--------------------------------|--|
| [°C] | [g/mol] | [g/mol] | | [nm] | [nm] | $R_{g(z)}/R_{h(z)}$ | [C/g] |
| 100 | 919.600 | 638.000 | 1,4 | 52,1 | 20,0 | 2,6 | - 406 |
| 120 | 874.900 | 587.100 | 1,5 | 54,8 | 19,7 | 2,8 | - 429 |
| 140 | 857.400 | 598.700 | 1,4 | 44,3 | 20,0 | 2,2 | - 426 |
| 160 | 840.300 | 606.000 | 1,4 | 37,1 | 19,5 | 1,9 | - 411 |
| 180 | 868.600 | 651.000 | 1,3 | 34,6 | 18,8 | 1,8 | - 402 |
| 200 | 588.100 | 384.400 | 1,5 | 26,6 | 18,0 | 1,5 | - 398 |
| 220 | 516.300 | 330.300 | 1,6 | 20,8 | 21,6 | 1,0 | - 412 |

Als nächstes wurde die Möglichkeit einer Hydrolyse und Fragmentierung des Polymers in Betracht gezogen und mittels Gelpermeationschromatographie überprüft (siehe **Tabelle 23**). Bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C zeigen die gealterten Polymerproben konstante Molmassen von $M_w \sim 870.000$ Da und $M_n \sim 600.000$ Da. Erst ab Temperaturen über 200 °C fängt das Copolymer an zu fragmentieren und die Molmasse verringert sich z.B bei 220 °C signifikant auf $M_w = 516.000$ oder $M_n = 330.000$. Allerdings fängt der Verlust der Wirksamkeit bereits bei einer Alterungstemperatur von 140 °C an (**Abbildung 56**), so dass die Zersetzung des Polymers als Ursache für die schlechtere Wasserretentionswirkung ausgeschlossen werden kann.

Als letzte Möglichkeit könnte eine Veränderung der Polymerkonformation durch hohe Temperaturen zur Verringerung der Adsorption führen. Dies wurde mittels Bestimmung der Polymerradien ($R_{g(z)}$ und $R_{h(z)}$) der gealterten Polymerproben

untersucht (**Tabelle 23**). Der hydrodynamische Radius ($R_{h(z)}$) wird von den steigenden Alterungstemperaturen nicht beeinflusst und bleibt konstant bei einem Wert zwischen 18 und 21 nm. Der Gyrationradius ($R_{g(z)}$) hingegen zeigt ein davon abweichendes Verhalten. Bei Alterungstemperaturen von 100 und 120 °C bleibt der $R_{g(z)}$ gleich bei Werten von ~ 53 nm. Ab 140 °C verringert sich der Gyrationradius kontinuierlich, bis er bei 220 °C einen Wert von 20,8 nm erreicht. Dies bedeutet, dass das Polymer ab einer Alterungstemperatur von 120 °C anfängt sich zu verknäulen.

Das Verknäulen des Copolymers konnte mittels Berechnung des *Burchard*-Parameters nach **Gleichung 5** bestätigt werden. Dieser bleibt zwischen 100 und 120 °C konstant bei einem Wert von ~ 2,7, welcher für ein steifes, lineares Polymermolekül charakteristisch ist. Sobald die Alterungstemperatur weiter erhöht wird, verringert sich der *Burchard*-Parameter signifikant auf 1,5 bei 200 °C (Lösungsstruktur: lineares, statistisches Knäuel) bzw. auf 1,0 bei 220 °C (Lösungsstruktur: enges Knäuel). In früheren Studien wurde gefunden, dass auch Sulfat-Anionen einen ähnlichen Einfluss auf das CaAMPS[®]-co-NNDMA FLA ausüben können [230]. Hierbei verursachen steigende SO_4^{2-} -Konzentrationen eine zunehmende Verknäuelung des Polymers und somit eine verringerte Adsorption und Wasserretentionswirkung. Offensichtlich bewirken hohe Temperaturen einen ähnlichen Effekt.

Als Erklärung für die Änderung der Lösungsstruktur Wasserretentionsmittels des CaAMPS[®]-co-NNDMA, wird das in **Abbildung 60** dargestellte Modell vorgeschlagen. Im nicht gealterten Copolymer können sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amidwasserstoffatom des AMPS[®] und der Carbonylgruppe des NNDMA ausbilden. Diese Brücke bedingt die Steifigkeit der Polymerkette. Während der Temperaturbehandlung brechen diese Wasserstoffbrücken aufgrund einer vermehrten, temperaturindizierten Rotation des Moleküls und das CaAMPS[®]-co-NNDMA verknäult zunehmend.

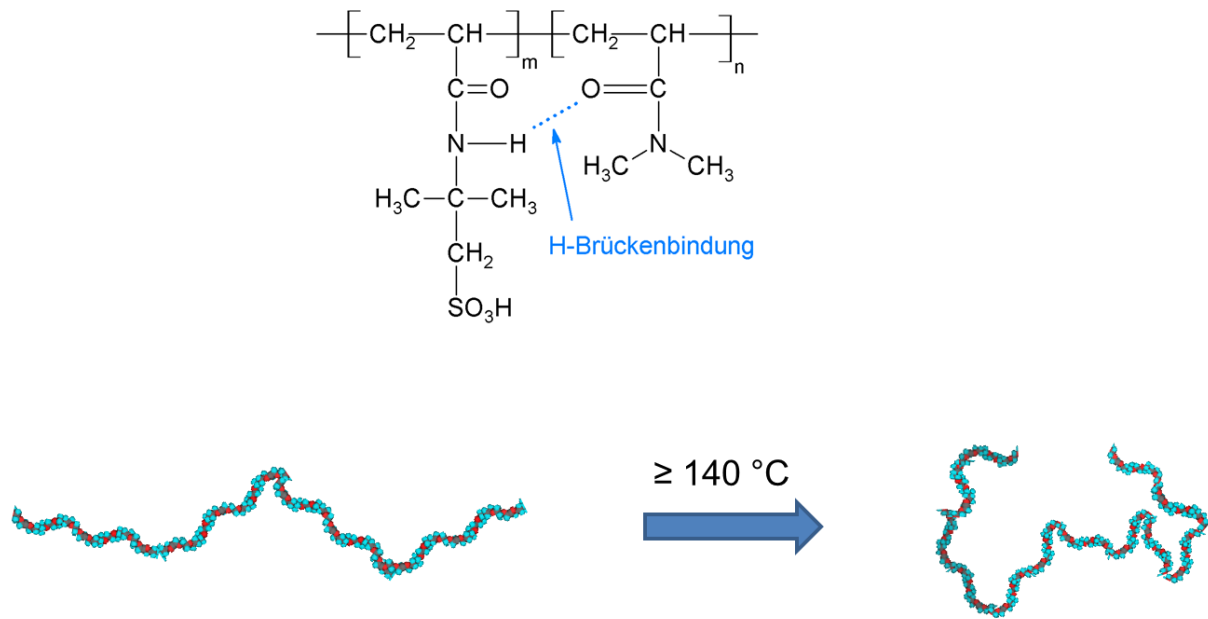


Abbildung 60: Schematische Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Lösungsstruktur des Fluid Loss Additivs CaAMPS[®]-co-NNDMA

4.3.2.2 Einfluss der Temperatur auf die molekularen Eigenschaften des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs

Um die verbesserte Temperaturstabilität des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs im Vergleich zum AMPS[®]-NNDMA-Copolymer erklären zu können, wurden auch dessen molekulare Eigenschaften nach Hochtemperaturexposition bestimmt. **Tabelle 24** zeigt die anionischen Ladungsmengen der bei steigenden Temperaturen gealterten Polymerproben. Diese bleiben über den ganzen Temperaturbereich konstant bei ~ 470 – 480 C/g und liegen somit signifikant höher als die Ladungsmenge des CaAMPS[®]-co-NNDMA FLAs (~ 400 C/g).

Zudem wurden die Molekulargewichte (M_w und M_n) der gealterten Polymerproben mittels Gelpermeationschromatographie ermittelt (siehe **Tabelle 24**). Diese liegen bei allen Alterungstemperaturen konstant bei ~ 190.000 Da (M_w) und ~ 90.000 Da (M_n). Eine temperaturinduzierte Fragmentierung kann nicht beobachtet werden. Zu erwähnen ist, dass die Molmassen des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs deutlich unterhalb der Werte des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers ($M_w = \sim 870.000$ Da; $M_n = \sim 600.00$ Da) liegen.

Tabelle 24: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$), Gyrationradius ($R_{g(z)}$), *Burchard*-Parameter und anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs, gealtert in Zementporenlösung über 8 Stunden bei Temperaturen zwischen 100 und 220 ° sowie 35 bar Druck

| Alterungs- temperatur | M_w | M_n | PDI | $R_{g(z)}$ | $R_{h(z)}$ | <i>Burchard</i> - Parameter | Anionische Ladungsmenge in Zementporenlösung |
|--------------------------|---------|---------|-----|------------|------------|--------------------------------|--|
| [°C] | [g/mol] | [g/mol] | | [nm] | [nm] | $R_{g(z)}/R_{h(z)}$ | [C/g] |
| 100 | 202.700 | 94.500 | 2,1 | 23,8 | 15,1 | 1,6 | - 489 |
| 120 | 196.500 | 88.300 | 2,2 | 24,0 | 15,0 | 1,6 | - 488 |
| 140 | 191.100 | 88.000 | 2,2 | 22,8 | 14,0 | 1,6 | - 482 |
| 160 | 190.300 | 88.200 | 2,2 | 23,6 | 14,7 | 1,6 | - 486 |
| 180 | 185.200 | 88.600 | 2,1 | 23,1 | 14,5 | 1,6 | - 490 |
| 200 | 177.200 | 86.700 | 2,0 | 23,2 | 14,0 | 1,7 | - 447 |
| 220 | 179.100 | 70.100 | 2,6 | 25,0 | 17,6 | 1,5 | - 467 |

Schließlich wurde eine mögliche Veränderung der Lösungsstruktur des AHPS-basierten FLAs mittels Bestimmung der Molekülradien ($R_{g(z)}$ und $R_{h(z)}$) untersucht. Sowohl der hydrodynamische Radius als auch der Gyrationradius zeigen über den gesamten Temperaturbereich Werte im gleichen Bereich von 14 - 17 nm für $R_{h(z)}$ bzw. 23 – 25 nm für $R_{g(z)}$ (siehe **Tabelle 24**). Das AHPS-basierte Wasserretentionsmittel verändert demnach seine Konformation während der Alterung bei hohen Temperaturen nicht, was es vom CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymer deutlich unterscheidet. Aufgrund seiner stabilen Lösungsstruktur wird die Wasserretentionsfähigkeit des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs von extremen Temperaturbedingungen nicht beeinträchtigt.

Die Stabilität der Konformation dieses FLAs wurde durch Berechnung des *Burchard*-Parameters bestätigt (siehe **Tabelle 24**). Dieser liegt für alle Polymerproben bei ~ 1,6 und zeigt hiermit die Struktur eines linearen, statistischen Knäuels, eine Lösungsstruktur, die nicht ideal für eine optimale Adsorption des Polymers an den positiv geladenen Zementkornoberflächen ist. Diesen Nachteil gleicht das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv allerdings durch seine höhere anionische Ladungsmenge und seine geringere Molekularmasse aus, die die Adsorptionsfähigkeit des Polymers generell fördern.

Den Unterschied in der Stabilität der Lösungsstruktur und somit in der Adsorptionsfähigkeit und Wasserretentionswirkung des AHPS-basierten FLAs im Vergleich zum CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymer kann durch den Einbau des AHPS-Monomers erklärt werden. Dieses verhindert die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen AMPS[®] und NNDMA, wodurch ein leicht geknäultes Molekül entsteht. Hohe Temperaturen beeinflussen diese Lösungsstruktur nicht, weshalb die Wasserretentionswirkung des Polymers erhalten bleibt (siehe **Abbildung 61**).

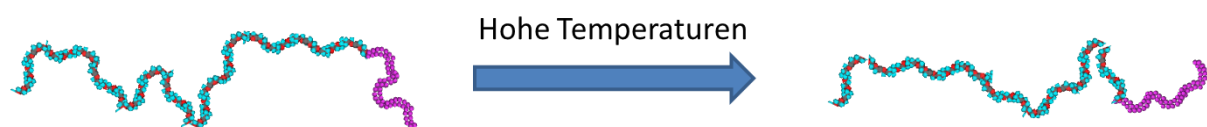


Abbildung 61: Schematische Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Lösungsstruktur des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs

4.3.3 Zusammenfassung

Die Wasserretentionswirkung von CaAMPS[®]-co-NNDMA und eines AHPS-basierten Fluid Loss Additivs nach Hochtemperaturexposition zwischen 100 und 220 °C in Zementporenlösung wurde mittels API Fluid Loss-Tests bei 27 °C untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich die Wirksamkeit des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers mit steigender Alterungstemperatur kontinuierlich verschlechtert. Messungen der anionischen Ladung und der Molekulargewichte belegten, dass die Abnahme in der Wasserrückhaltewirkung nicht auf eine Zersetzung und Fragmentierung bzw. Ausfällung des Copolymers zurückzuführen ist. Allerdings belegten Messungen der Molekülradien, dass sich die Polymerketten ab einer Temperatur von 140 °C zunehmend verknäulen, wodurch die Adsorptionsfähigkeit des CaAMPS[®]-co-NNDMA signifikant reduziert wird.

Die Wasserretentionsfähigkeit des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs wird hingegen von hohen Temperaturen nicht beeinflusst. Dieses Wasserretentionsmittel zeigt weder Fragmentierung noch Ausfällung der Polymermoleküle. Hohe Temperaturen haben keinen Einfluss auf die Molekülradien und somit auch nicht auf die

Lösungsstruktur des Wasserretentionsmittels. Eine Behinderung der Adsorption auf den Zementkornoberflächen findet hier nicht statt.

Diese Ergebnisse belegen, dass Polymere mit einer stabilen Lösungsstruktur in Zementporenlösung bei Hochtemperaturanwendungen vorteilhaft sind. Obwohl Polymere mit einer langen und gestreckten Polymerkette (wie z.B. das AMPS[®]-co-NNDMA) exzellente Wasserretention bei moderaten Bedingungen aufweisen, versagen diese Zusatzmittel, sobald sich ihre Lösungsstruktur mit steigender Temperatur verändert. Aus diesem Grund muss bei der Entwicklung neuer, hochtemperaturstabiler Fluid Loss Additive nicht allein die temperaturinduzierte Zersetzung der Polymere, sondern auch die Möglichkeit einer Veränderung ihrer Konformation in Betracht gezogen werden. Eine Strategie zur Herstellung von Polymeren, deren Strukturen sich bei hohen Temperaturen nicht verändern, ist die Synthese von mehr verknäulten Molekülen mit sehr hoher anionischer Ladung, wie das hier vorgestellte AHPS-basierte Wasserretentionsmittel. Der Nachteil dieser Verbindungen ist allerdings, dass solche Zusatzmittel bei tiefen Temperaturen höhere Dosierungen benötigen, um einen guten Fluid Loss erzielen zu können.

4.4 Bestimmung der Schichtdicken adsorbierter Zementzusatzmittel

In diesem Kapitel soll eine neue und einfache Methode zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von funktionellen Polymeren in stark alkalischem Milieu vorgestellt werden. Als geeignete Methode hierfür wurde die Partikelgröße-Messung mittels dynamischer Lichtstreuung unter Verwendung von Nanopartikeln als Adsorptionsmittel identifiziert. Die Wahl der richtigen Nanopartikel ist bei den hier beschriebenen Versuchen von entscheidender Bedeutung. Unter den basischen Bedingungen, welche in der Zementschlämme vorherrschen, sind die üblicherweise verwendeten anorganischen Siliciumdioxid-Nanopartikel nicht einsetzbar, da sie eine negative Oberflächenladung besitzen und somit die Adsorption von anionischen Polymeren unmöglich ist. Des Weiteren lösen sich SiO₂-Nanopartikel im alkalischen Milieu rasch auf und verhindern somit die akkurate Bestimmung der Partikelgröße. Aus diesem Grund wurden verschiedene Adsorptionsmittel getestet, wobei sich positiv geladene Polystyrol-Partikel als ideale Kandidaten zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von Polymeren in basischer Umgebung herausstellten. Mit

diesen wurde die Schichtdicke verschiedener Wasserretentionsmittel, Verzögerer und Fließmittel bestimmt und mit den Polymerradien der einzelnen Zusatzmittel in alkalischer Lösung verglichen. Aus den so gewonnenen Daten soll die Adsorptionskonformation der jeweiligen Moleküle abgeleitet werden.

4.4.1 Polystyrol-Nanopartikel als Adsorbat

Als ideale Kandidaten für die Adsorption von funktionellen Molekülen wurden die organische Polystyrol-Nanopartikel nach *Kim et al.* identifiziert [257]. Diese sind unter den hohen pH-Bedingungen von Zementschlämmen chemisch stabil. Zudem bedingt eine Zugabe von Zinkpalmitat aufgrund der Adsorption von Zn^{2+} -Ionen einen Wechsel der Partikelladung zu + 60 - 80 mV (gemessen in einem nichtionischen Lösungsmittel) [257].

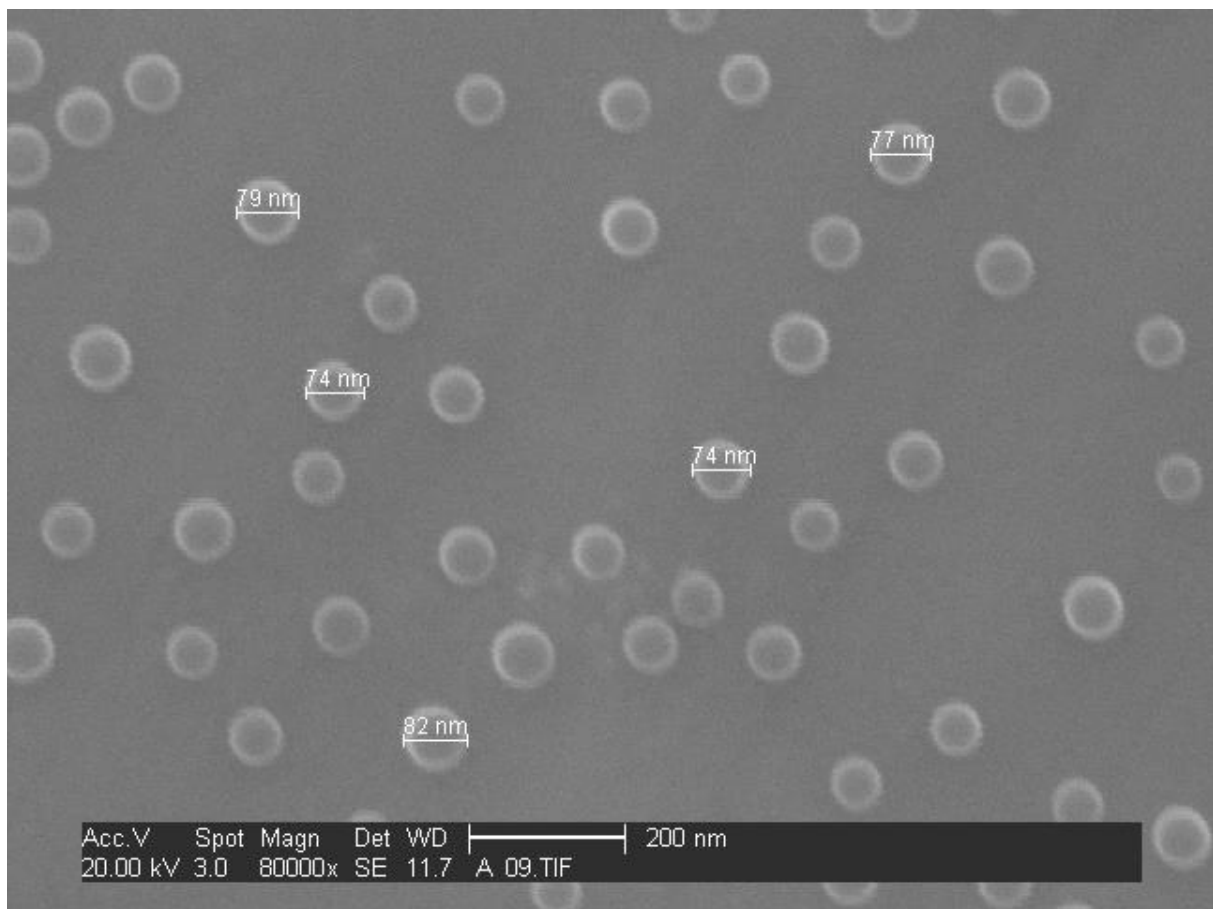


Abbildung 62: REM-Aufnahme der positiv geladenen Polystyrol-Nanopartikel (Vergrößerung 80.000fach)

Die synthetisierten Polystyrol-Nanopartikel wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. **Abbildung 62** zeigt eine Aufnahme der Partikel in 80.000facher Vergrößerung. Es handelt sich um monodisperse Teilchen mit einer Größe von 75 ± 5 nm. Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch dynamische Lichtstreuung bestätigt die mittels REM gewonnen Daten. Hierbei werden ebenfalls sehr einheitliche Teilchen mit einer mittleren Größe von 75,5 nm beobachtet.

4.4.2 Schichtdicken adsorbierter Wasserretentionsmittel

4.4.2.1 Schichtdicken von Huminsäure-Pfropfpolymeren

Zuerst wurden die adsorbierten Schichtdicken eines dispergierenden und eines verdickenden Huminsäure-Pfropfcopolymers auf den Polystyrol-Nanopartikeln bestimmt. **Abbildung 63** zeigt die konzentrationsabhängigen Schichtdicken für die zwei Wasserretentionsmittel sowie die Daten für die reine Huminsäure.

Reine Huminsäure erreicht die Sättigungsadsorption bei einer Schichtdicke von $\sim 3,7$ nm. Durch das Aufpfropfen von AMPS[®], NNDMA und Acrylsäure auf die Huminsäure vergrößert sich die adsorbierte Schichtdicke auf 10 nm für das dispergierende und auf 31 nm für das verdickende Pfropfcopolymer. Dieser Anstieg verdeutlicht, dass die Pfropfreaktionen bei der Synthese der beiden Polymere erfolgreich waren.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass bei der Polymerisation dieser Fluid Loss Additive zwei strukturell unterschiedliche Produkte entstanden sind. Das verdickende Copolymer weist mit $M_w = 615.000$ Da ein signifikant höheres Molekulargewicht auf als das dispergierende Copolymer mit $M_w = 257.000$ Da (siehe **Tabelle 25**). Hieraus resultieren längere Pfropfketten, welche weiter in die Lösung herausragen können. Weiterhin wurde in das verdickende FLA ein deutlich erhöhter Anteil an NNDMA (AMPS[®] : NNDMA : Acrylsäure = 1 : 1,47 : 0,07) eingebaut. Im dispergierenden Pfropfcopolymer hingegen beträgt das Molverhältnis AMPS[®] : NNDMA : Acrylsäure lediglich 1 : 0,63 : 0,07. Der höhere NNDMA-Anteil bedingt die Bildung steiferer Polymerketten, welche wiederum weiter in die Lösung herausragen können und somit zu einer Erhöhung der adsorbierten Schichtdicke beitragen.

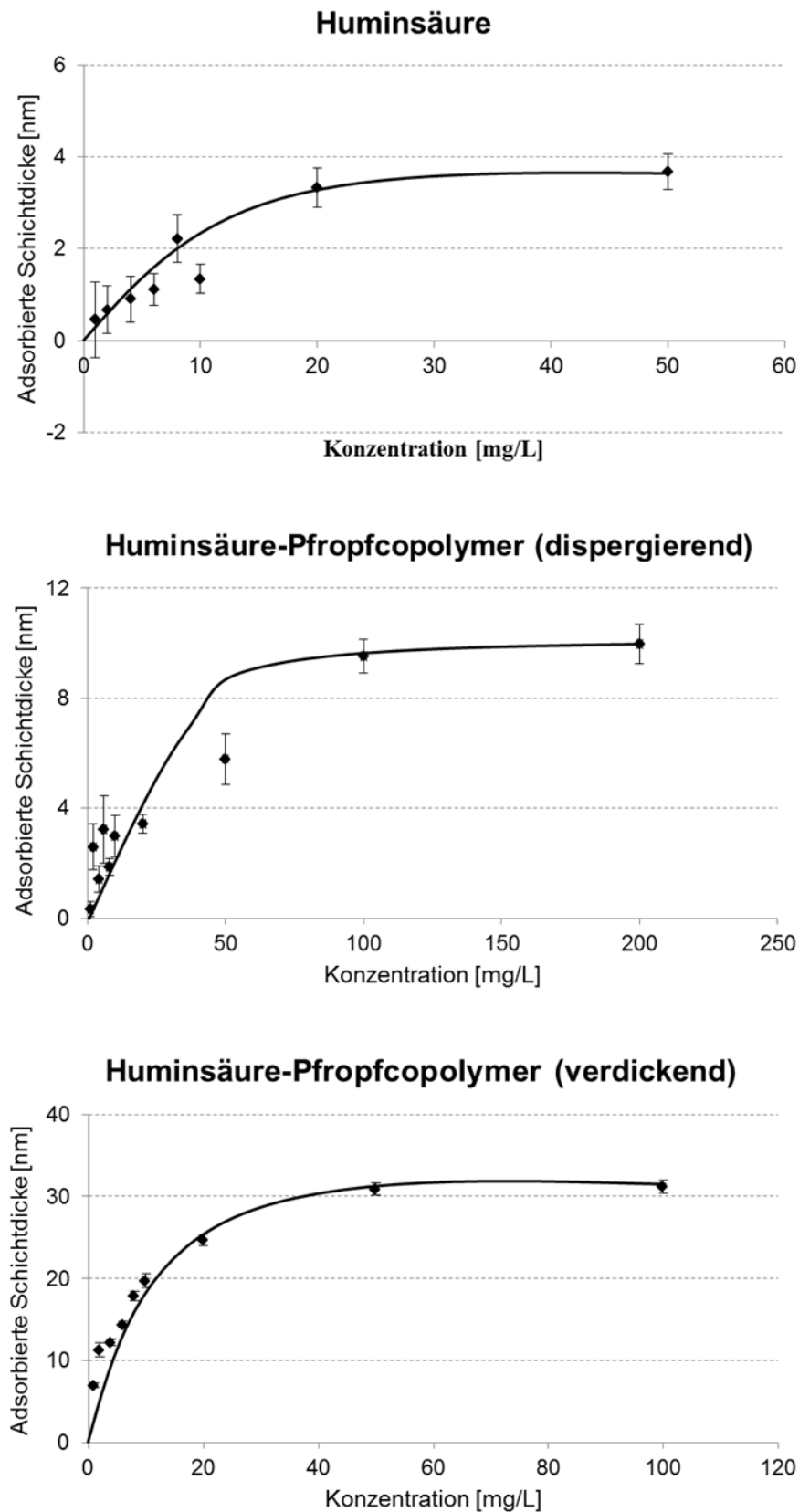


Abbildung 63: Adsorbierte Schichtdicke der reinen Huminsäure und zweier Huminsäure-AMPS[®]-NNDMA-Acrylsäure-Pfropfcopolymeren (verflüssigend und verdickend) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Tabelle 25: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH von reiner Huminsäure sowie zweier Huminsäure-AMPS[®]-NNDMA-Acrylsäure-Pfropfcopolymere (dispergierend und verdickend)

| Zusatzmittel | M_w [Da] | M_n [Da] | PDI M_w/M_n | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH [C/g] |
|---|---------------|---------------|------------------|--------------------|--|
| Huminsäure | 69.000 | 21.000 | 3,3 | 2,8 | - 466 |
| Dispergierendes Huminsäure-Pfropfpolymer | 257.000 | 125.000 | 1,7 | 14,5 | - 353 |
| Verdickendes Huminsäure- Pfropfpolymer | 615.000 | 193.000 | 4,0 | 38,0 | - 318 |

Neben dem Vergleich der adsorbierten Schichtdicken der Huminsäure-Pfropfcopolymere wurde der Zusammenhang zwischen den Schichtdicken und dem hydrodynamischen Radius der einzelnen Moleküle in Lösung untersucht (siehe **Tabelle 25**). Die Huminsäure zeigt einen hydrodynamischen Radius von ~ 3 nm, welcher sehr gut mit der gemessenen, adsorbierten Schichtdicke am Sättigungspunkt von $\sim 3,7$ nm übereinstimmt. Offensichtlich ähnelt die Struktur des adsorbierten Moleküls dem der freien Huminsäure in Lösung. Dies bedeutet, dass der Adsorptionsprozess an der Oberfläche der positiv geladenen Polystyrol-Nanopartikel die Lösungsstruktur der Huminsäure nicht verändert.

Die hydrodynamischen Radien $R_{h(z)}$ der beiden Pfropfcopolymere (dispergierend: 14,5 nm; verdickend: 38 nm) hingegen sind merklich größer als die nach der Adsorption auf den Nanopartikeln detektierten Schichtdicken (dispergierend: 10 nm; verdickend: 31 nm). Dies kann nur durch eine leichte Kontraktion der beiden Makromoleküle während des Adsorptionsvorgangs erklärt werden. Die Polymere lagern sich hierbei flacher an die Partikeloberfläche an und verringern somit ihren hydrodynamischen Radius. Als Folge wird die adsorbierte Schichtdicke geringer als der Radius in Lösung.

4.4.2.2 Schichtdicken von Lignit-Pfropfpolymeren

Als nächstes wurde die adsorbierte Schichtdicke eines Lignit-AMPS[®]-NNDMA-Wasserretentionsmittels (HALAD-413[®]) sowie von Alkali-Lignit auf den positiv geladenen Polystyrol-Nanopartikeln mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 64** dargestellt.

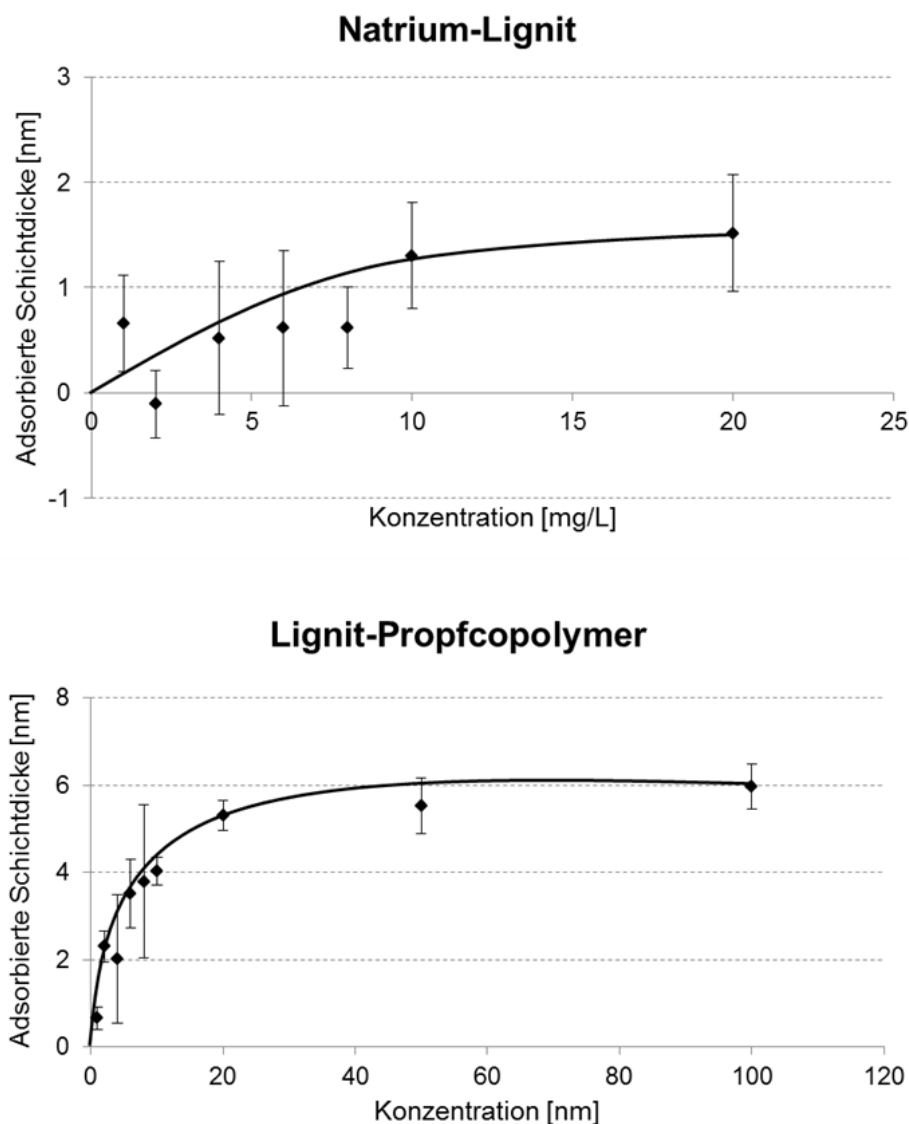


Abbildung 64: Adsorbierte Schichtdicke von Natrium-Lignit und eines Lignit-AMPS[®]-NNDMA-Pfropfcopolymers (HALAD-413[®]) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Reines Natrium-Lignit zeigt eine maximale adsorbierte Schichtdicke von ~ 1,6 nm bei einer Konzentration von 20 mg/L. Messungen bei höheren Konzentrationen waren wegen der intensiv schwarzen Farbe des Lignits und der damit verbundenen Verfälschung des Lichtstreusignals nicht möglich. Durch das Aufpfropfen von AMPS[®] und NNDMA vergrößert sich die Schichtdicke auf einen Wert von 6 nm, was die erfolgreiche Pfropfreaktion bestätigt.

Die adsorbierte Schichtdicke des reinen Lignits liegt im selben Größenbereich wie dessen hydrodynamischer Radius $R_{h(z)} = 2,5$ nm (siehe **Tabelle 26**). Der hydrodynamische Radius des Pfropfcopolymers hingegen ist mit 20 nm signifikant größer als die adsorbierte Schichtdicke (~ 6 nm). Offensichtlich verändert der Adsorptionsprozess die Konformation des Lignit-Copolymers sehr stark, sodass sich dieses entweder in verknäulter oder stark gestreckter Konformation an die positiv geladenen Partikeloberflächen anlagert. Obwohl der Effekt beim Lignit-Pfropfcopolymer deutlich stärker ist als bei den Huminsäure-basierter FLAs, zeigen sich die beiden Polymerfamilien bezüglich der Änderung ihrer Molekül-Konformation während des Adsorptionsprozesses einen ähnlichen Trend.

Tabelle 26: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH von Natrium-Lignit sowie eines Lignit-AMPS[®]-NNDMA-Acrylsäure-Pfropfcopolymers (HALAD-413[®])

| Zusatzmittel | M_w [Da] | M_n [Da] | PDI M_w/M_n | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH [C/g] |
|---|---------------|---------------|------------------|--------------------|--|
| Natrium-Lignit | 36.000 | 30.000 | 1,2 | 2,5* | - 100 |
| Lignit-Pfropfpolymer (HALAD-413 [®]) | 394.000 | 265.000 | 1,5 | 20,0 | - 460 |

* Ermittelt mittels dynamischer Lichtstreuung im HORIBA Partikelgrößen-Analysator

4.4.2.3 Schichtdicken synthetischer Copolymere

Als Beispiele für vollständig synthetische Wasserretentionsmittel wurden die Schichtdicken des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers sowie des AHPS-basierten Fluid

Loss Additivs auf den Polystyrol-Partikeln bestimmt. **Abbildung 65** zeigt die ermittelten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

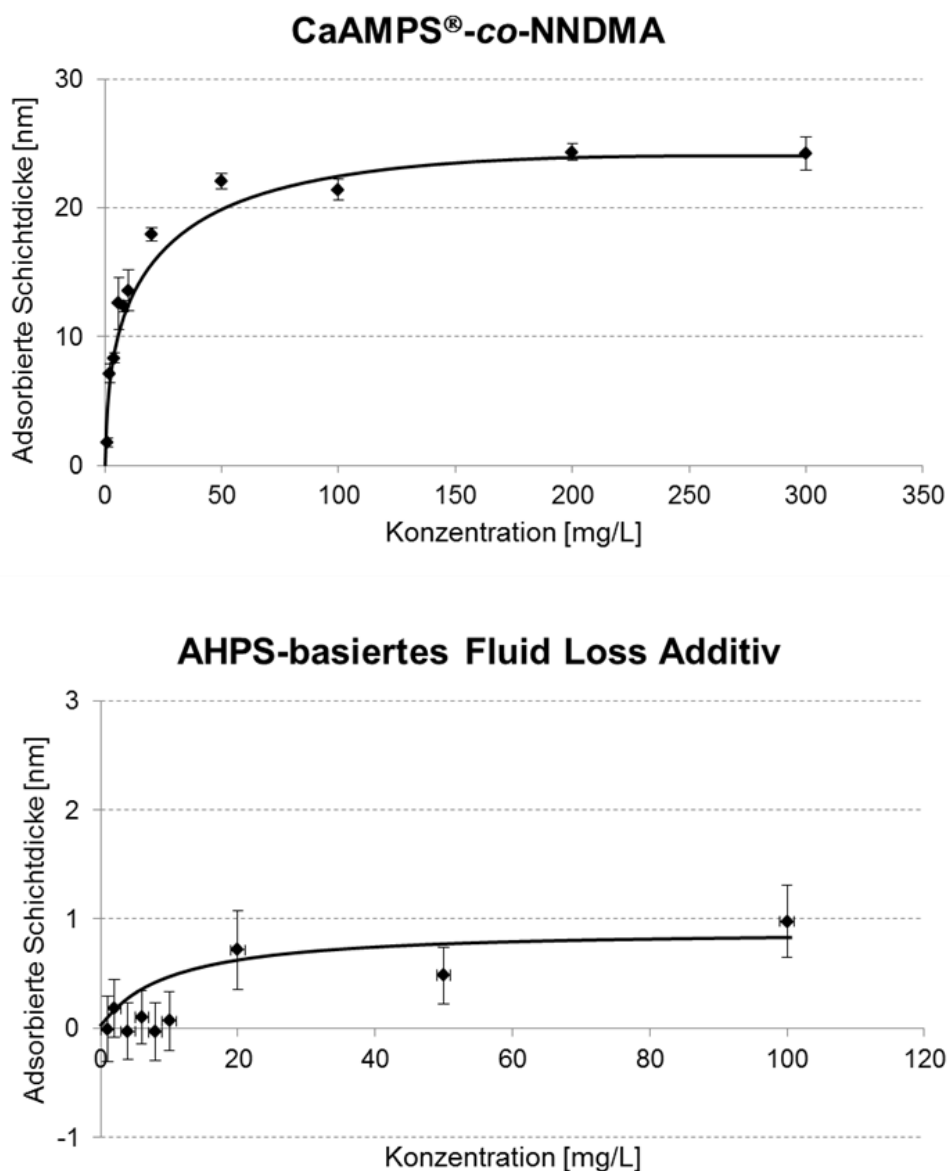


Abbildung 65: Adsorbierte Schichtdicke von CaAMPS[®]-co-NNDMA sowie eines AMPS[®]-co-AHPS-co-NNDMA-co-Acrylsäure-Fluid Loss Additivs in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Am Sättigungspunkt zeigt das CaAMPS[®]-co-NNDMA-FLA eine adsorbierte Schichtdicke von ~ 24 nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem hydrodynamischen Radius des Copolymers von $R_{h(z)} = 20$ nm (siehe **Tabelle 27**). Demnach verändert dieses Polymer, im Gegensatz zu den Lignit- oder Huminsäure-basierten

Wasserretentionsmitteln, seine Konformation während der Adsorption nicht. Dies kann durch den hohen Anteil an NNDMA (AMPS[®] : NNDMA = 1 : 0,63) im Copolymer erklärt werden. Dieser bedingt, wie in **Kapitel 4.3.2.1** beschrieben, die Bildung von sehr steifen und starren Polymerketten, welche ihre Struktur während der Adsorption beibehalten.

Ein gegensätzliches Verhalten zeigt das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv. Dieses weist eine sehr niedrige adsorbierte Schichtdicke von ~ 1 nm auf (siehe **Abbildung 65**), welche weit unterhalb des hydrodynamischen Radius des Polymers in basischer Lösung von 16 nm liegt (vgl. **Tabelle 27**). Offensichtlich verändert das AHPS-Copolymer seine räumliche Struktur während des Adsorptionsvorgangs, so dass es sich flach auf die Oberflächen der positiv geladenen Polystyrol-Nanopartikel legen kann. Dies ist, wie in **Kapitel 4.3.2.2** beschrieben, durch den Einbau des Monomers AHPS möglich, welches eine erhöhte Flexibilität in die Polymerkette einführt.

Tabelle 27: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH des CaAMPS[®]-NNDMA-Copolymers sowie des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs

| Zusatzmittel | M_w | M_n | PDI | $R_{h(z)}$ | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH |
|-------------------------------|---------|---------|-----------|------------|---|
| | [Da] | [Da] | M_w/M_n | [nm] | [C/g] |
| CaAMPS [®] -co-NNDMA | 790.000 | 470.000 | 1,7 | 20 | - 406 |
| AHPS-basiertes FLA | 210.000 | 90.000 | 2,2 | 16 | - 486 |

4.4.2.4 Schichtdicken von Celluloseethern

Als letzte Vertreter der Wasserretentionsmittel wurden die adsorbierten Schichtdicken von verschiedener Celluloseether ermittelt. **Abbildung 66** zeigt zunächst die Schichtdicke von Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC) in Abhängigkeit von der Zusatzmittelkonzentration.

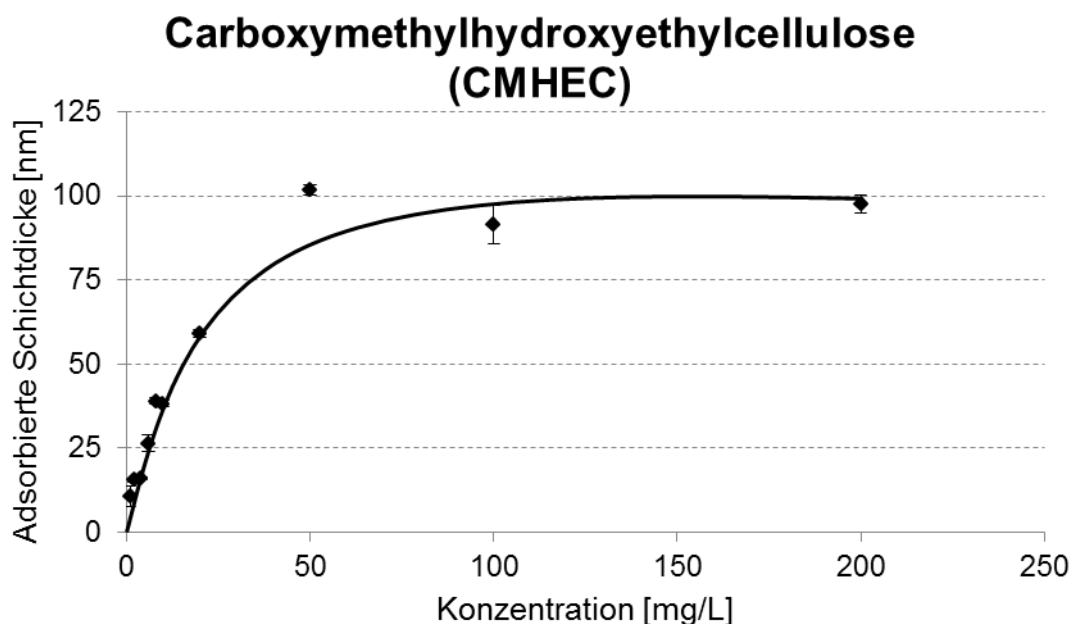


Abbildung 66: Adsorbierte Schichtdicke der Carboxymethylhydroxyethyl-cellulose (CMHEC) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Tabelle 28: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH der Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC), der Hydroxyethylcellulose (HEC) sowie der Methylhydroxyethylcellulose (MHEC)

| Zusatzmittel | M_w | M_n | PDI | $R_{h(z)}$ | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH |
|--------------|---------|---------|-----------|------------|---|
| | [Da] | [Da] | M_w/M_n | [nm] | [C/g] |
| CMHEC | 260.000 | 150.000 | 1,8 | 5 | - 330 |
| HEC | 210.000 | 120.000 | 1,7 | 21 | - 145 |
| MHEC | 250.000 | 170.000 | 1,4 | 31 | - 107 |

Wegen seiner hohen negativen Ladung von $- 330$ C/g in 0,1 M NaOH (siehe **Tabelle 28**) kann die CMHEC auf positiv geladenen Oberflächen adsorbieren. Die mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene adsorbierte Schichtdicke am Sättigungspunkt von ca. 100 nm ist allerdings deutlich größer als der hydrodynamische Radius einzelner CMHEC-Moleküle mit einem Wert von 5 nm. Offensichtlich kann eine

Monoschicht adsorbierter Moleküle dieses Phänomen nicht erklären. Zur Bildung der sehr dicken Celluloseetherschicht wird nachfolgendes Modell vorgeschlagen.

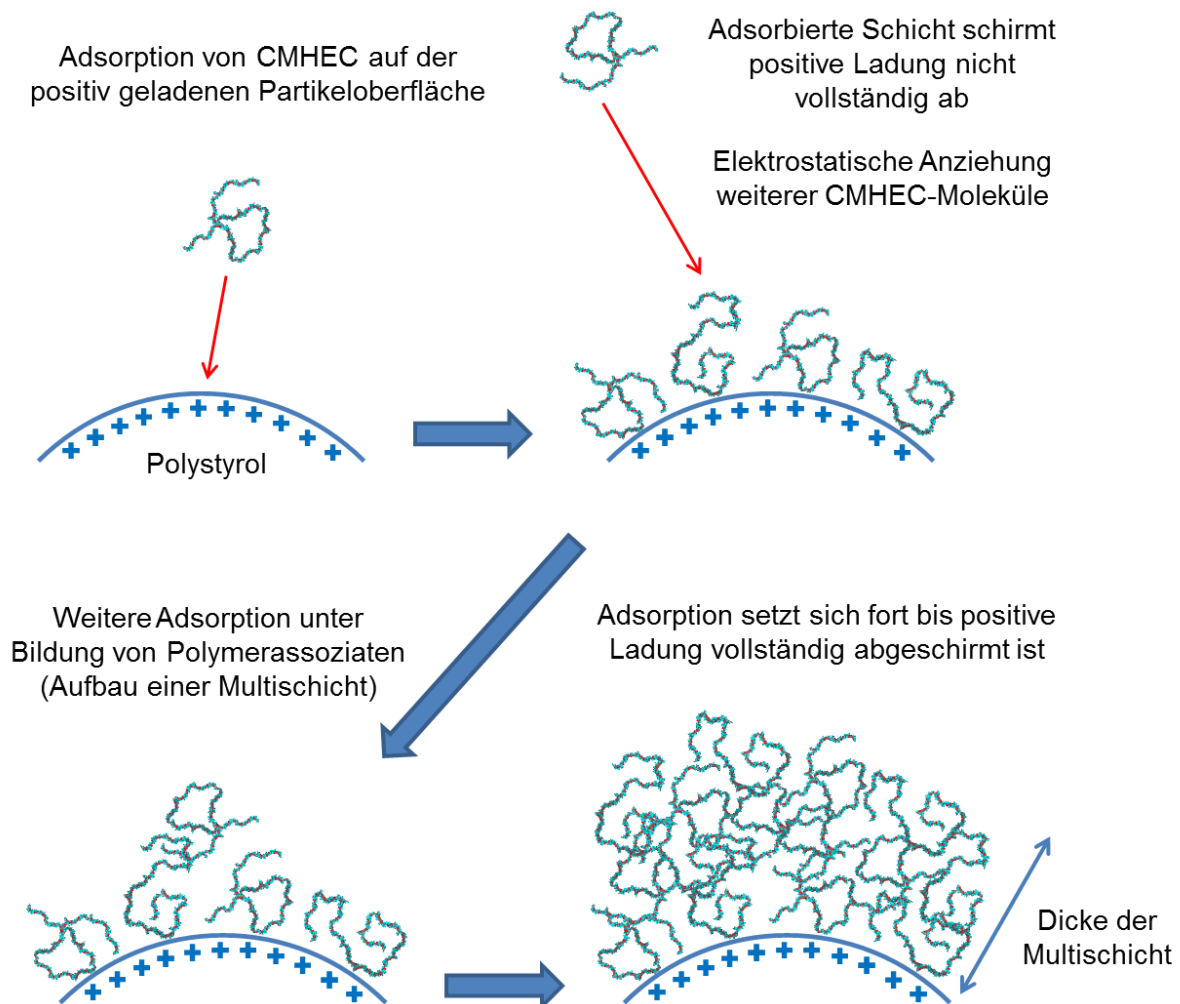


Abbildung 67: Modell zur Erklärung der Schichtdicke von Carboxymethylhydroxyethylcellulose durch Multischicht-Adsorption

Die negativ geladenen CMHEC-Moleküle adsorbieren zunächst auf den positiven Oberflächen der Polystyrol-Nanopartikel und bilden eine Monoschicht aus adsorbiertem Fluid Loss Additiv. Diese erste, einlagige Schicht aus adsorbierter CMHEC kann die positive Ladung der Nanopartikel nicht vollständig abschirmen und weitere Moleküle werden elektrostatisch zu den Partikeloberflächen angezogen. Diese können aus Mangel an Ankerplätzen nicht mehr direkt auf den positiven Oberflächen adsorbieren, sondern bilden mit den bereits adsorbierten CMHEC-Molekülen Assoziate. Es entsteht eine mehrlagige Schicht aus adsorbierten CMHEC-

Molekülen. Die Fähigkeit der Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Polymerassoziate und 3D-Netzwerke auszubilden, wurde bereits von *Bülichen* und *Plank* intensiv untersucht und beschrieben [211]. Dieser Vorgang setzt sich so lange fort, bis die positive Ladung der Polystyrol-Partikel vollständig abgeschirmt ist. Anschließend werden keine weiteren CMHEC-Moleküle mehr elektrostatisch angezogen, die Polymerassoziation kommt zum Erliegen und die gemessene Schichtdicke erreicht ein Sättigungsplateau. **Abbildung 67** fasst das hier beschriebene Modell einer Multischicht-Adsorption graphisch zusammen.

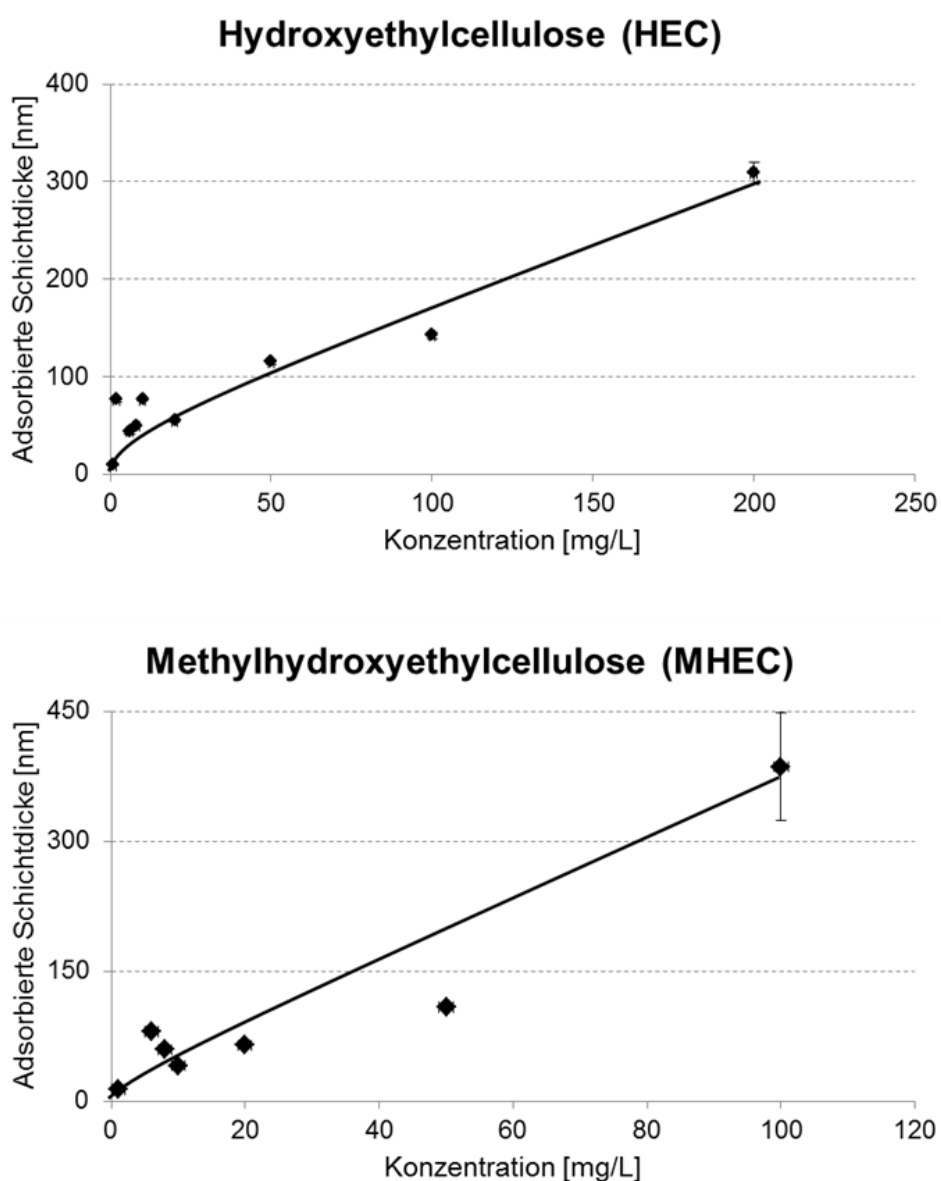


Abbildung 68: Adsorbierte Schichtdicken der Hydroxyethylcellulose (HEC) und der Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Des Weiteren wurden die adsorbierten Schichtdicken von Hydroxyethylcellulose (HEC) und Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) bestimmt (**Abbildung 68**). Hier lässt sich bei beiden Fluid Loss Additiven keine Adsorptionsisotherme erzielen. Mit steigender Celluloseether-Konzentration steigen die Schichtdicken linear auf sehr große Werte von ~ 300 nm bei der HEC (Konzentration = 200 mg/L) bzw. ~ 400 nm für MHEC (Konzentration = 100 mg/L) an. Frühere Arbeiten belegen, dass diese beiden Celluloseether aufgrund ihrer niedrigen anionischen Ladung (siehe **Tabelle 28**) nicht auf positiv geladenen Zementkornoberflächen adsorbieren können [209, 210]. Die Ursache für den starken Anstieg der Schichtdicke ist demnach nicht eine Oberflächenadsorption, sondern eine Ausfällung der Polystyrol-Nanopartikel nach Zugabe der Celluloseether, welche bei hohen Konzentrationen mit bloßem Auge zu sehen ist.

4.4.3 Schichtdicken adsorbierter Hydratationsverzögerer

4.4.3.1 Schichtdicken von Lignosulfonaten

Zwei verschiedene Lignosulfonate wurden mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung auf ihre adsorbierte Schichtdicke untersucht. Bei den hier verwendeten Lignosulfonaten handelt es sich zum einen um ein für ideale Verzögerungswirkung chemisch modifiziertes Produkt aus der Tiefbohrzementierung (HR-5[®]), sowie um ein Natrium-Lignosulfonat, welches typischerweise als Beton-Verflüssiger eingesetzt wird. **Abbildung 69** zeigt die Ergebnisse der Schichtdicken-Messung in Abhängigkeit von der Lignosulfonatkonzentration.

Die zwei Lignosulfonate unterscheiden sich in ihren Schichtdicken deutlich. Die adsorbierte Schicht des chemisch modifizierten Tiefbohrprodukts ist mit ~ 0,6 nm sehr dünn, während das Na-Lignosulfonat einen signifikant größeren Schichtdickenwert am Sättigungspunkt von ~ 2,5 nm aufweist. Ein Vergleich der hydrodynamischen Radien der zwei Zusatzmittel zeigt vergleichbare Werte von ~ 3 nm (siehe **Tabelle 29**). Die anionischen Ladungsmengen der Lignosulfonate unterscheiden sich hingegen deutlich. So weist das modifizierte HR-5[®] eine anionische Ladung in 0,1 M NaOH von – 453 C/g auf, während das nicht modifizierte Produkt mit – 291 C/g eine deutlich geringere Ladung trägt. Hierdurch sind die Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Oberfläche der Polystyrol-Partikel

und dem Tiefbohr-Lignosulfonat deutlich stärker als die mit dem Na-Lignosulfonat. Dies führt bei HR-5[®] zu einer flacheren Adsorptionskonformation und als Konsequenz zu einer geringeren Schichtdicke.

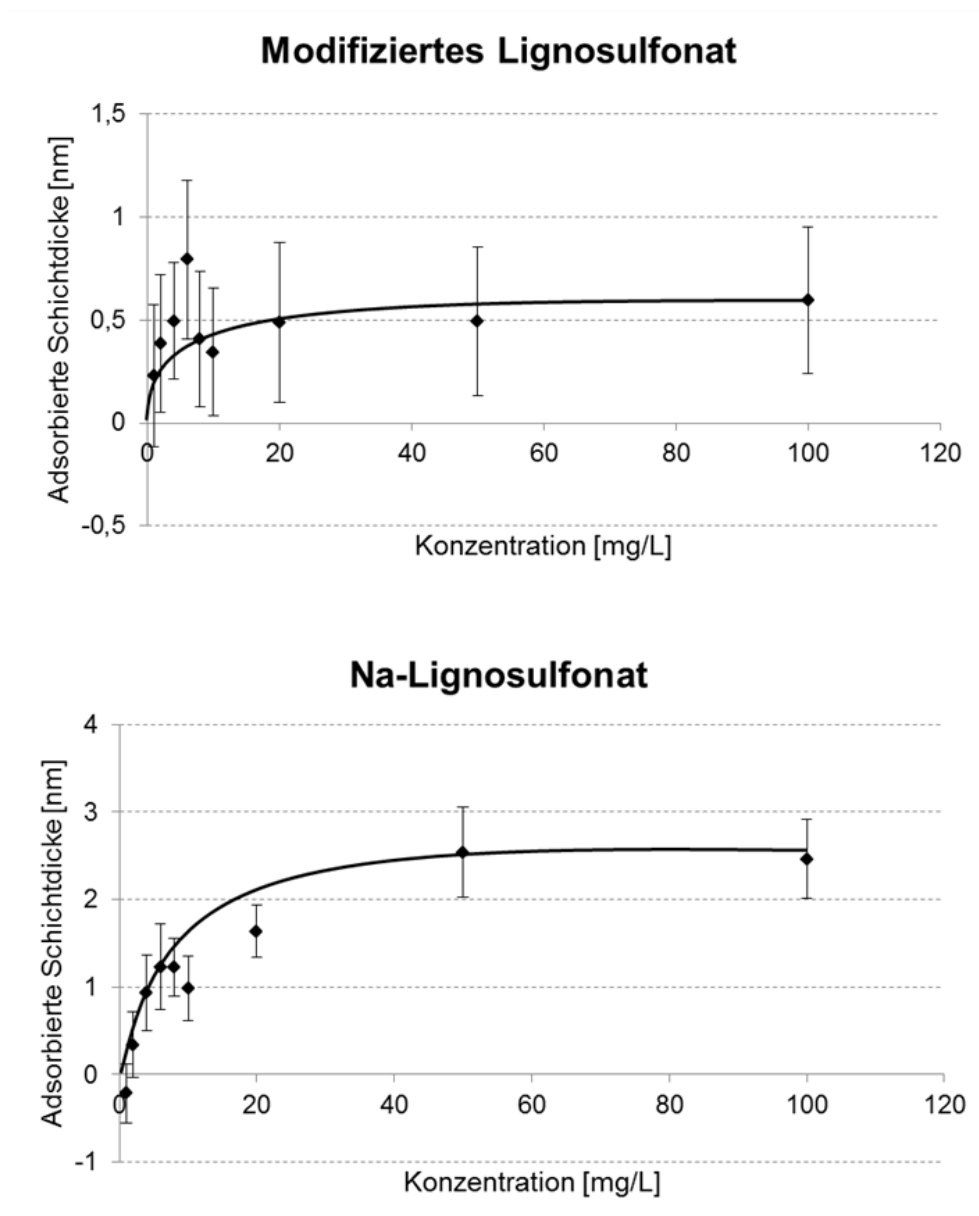


Abbildung 69: Adsorbierte Schichtdicken des modifizierten Lignosulfonates (HR-5[®]) sowie des Na-Lignosulfonats in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Tabelle 29: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH eines chemisch modifizierten Lignosulfonats (HR-5[®]) sowie des nicht modifizierten Na-Lignosulfonats

| Zusatzmittel | M_w | M_n | PDI | $R_{h(z)}$ | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH |
|---|----------|-------|-----------|------------|---|
| | [Da] | [Da] | M_w/M_n | [nm] | [C/g] |
| Modifiziertes Lignosulfonat (HR-5 [®]) | 85.000** | n.m. | n.m. | 3* | - 453 |
| Na-Lignosulfonat | n.m. | n.m. | n.m. | 2,5* | - 291 |

* Ermittelt mittels dynamischer Lichtstreuung im HORIBA Partikelgrößen-Analysator

** Angaben des Herstellers; n.m. = nicht messbar

4.4.3.2 Schichtdicken synthetischer Copolymere

Zwei synthetische Copolymerverzögerer wurden auf die Dicke ihrer adsorbierten Schicht untersucht. **Abbildung 70** zeigt die die Schichtdicken-Messungen für AMPS[®]-co-Acrylsäure (SCR-100[®]) sowie für AMPS[®]-co-Itaconsäure.

Tabelle 30: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH des AMPS[®]-Itaconsäure-Copolymers sowie des AMPS[®]-co-Acrylsäure-Verzögerers (SCR-100[®])

| Zusatzmittel | M_w | M_n | PDI | $R_{h(z)}$ | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH |
|---|---------|---------|-----------|------------|---|
| | [Da] | [Da] | M_w/M_n | [nm] | [C/g] |
| AMPS [®] -co-Acrylsäure (SCR-100 [®]) | 73.000 | 46.000 | 1,6 | 5 | - 713 |
| AMPS [®] -co-Itaconsäure | 180.000 | 110.000 | 1,6 | 3 | - 871 |

Beide Polymere zeigen sehr dünne Schichtdicken am Sättigungspunkt von ~ 0,7 nm. Verglichen mit den hydrodynamischen Radien der zwei Zusatzmittel, welche für das AMPS[®]-co-Acrylsäure 5 nm und für das AMPS[®]-co-Itaconsäure 3 nm betragen, sind

die adsorbierten Schichtdicken sehr gering (siehe **Tabelle 30**). Dies kann durch die flexible Struktur der Polymerketten sowie durch die sehr hohe anionische Ladungsmenge der zwei Copolymere in 0,1 M NaOH von -713 C/g (AMPS[®]-co-Acrylsäure) bzw. -871 C/g (AMPS[®]-co-Itaconsäure) erklärt werden. Durch die starke elektrostatische Ladung werden die Verzögerer-Moleküle sehr flach auf den positiv geladenen Oberflächen der Nanopartikel gebunden. Die hohe Flexibilität der Polymere ermöglicht hierbei eine Anpassung ihrer Molekülgestalt unter Ausbildung einer sehr flachen Adsorptionskonformation.

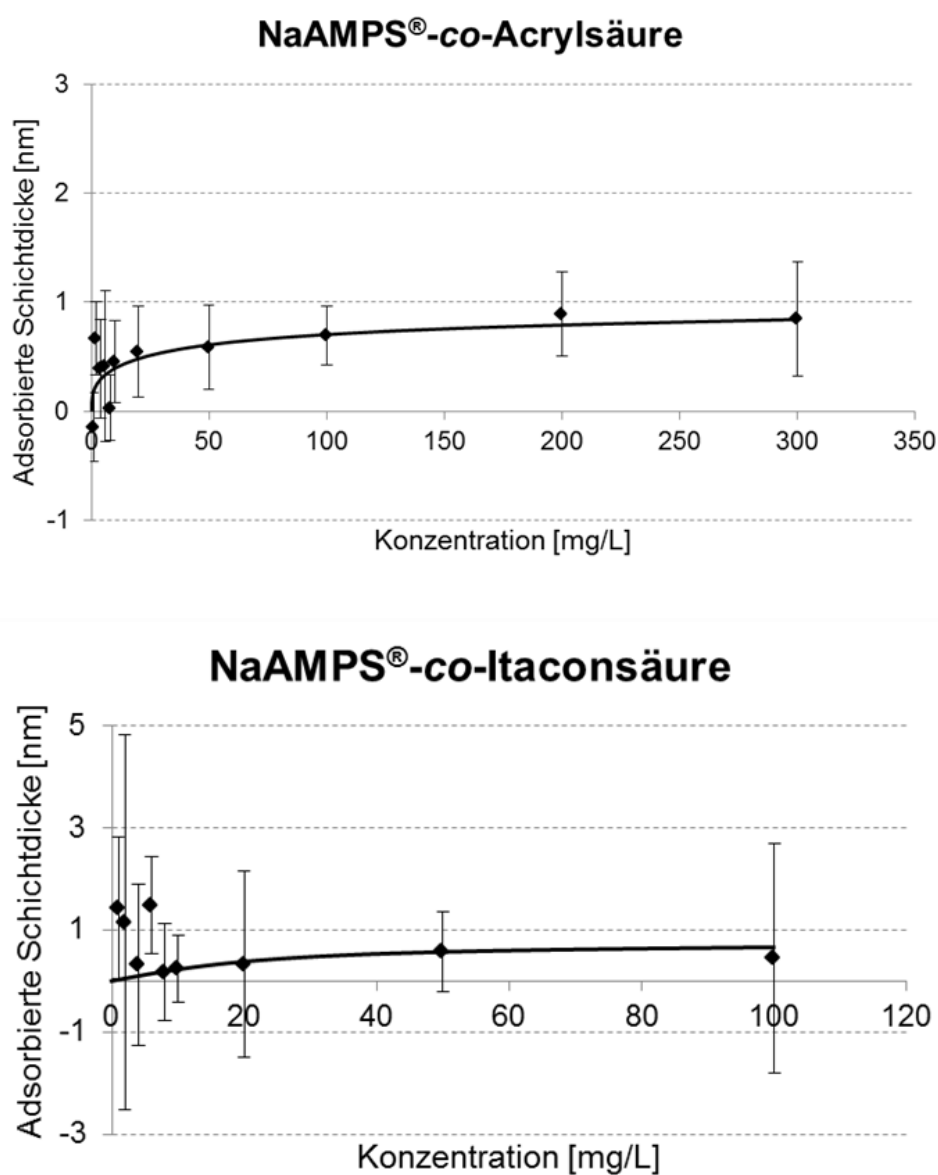


Abbildung 70: Adsorbierte Schichtdicken der Verzögerer NaAMPS[®]-co-Acrylsäure und NaAMPS[®]-co-Itaconsäure in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

4.4.4 Schichtdicken adsorbierter Fließmittel

Als letzte Gruppe an Zementadditiven wurden zwei Fließmittel auf Polykondensat-Basis untersucht. Als typische Vertreter wurden ein Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (AFS, CFR-3[®]) und ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF, Melcret 500 F[®]) ausgewählt. Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung sind in **Abbildung 71** zusammengefasst.

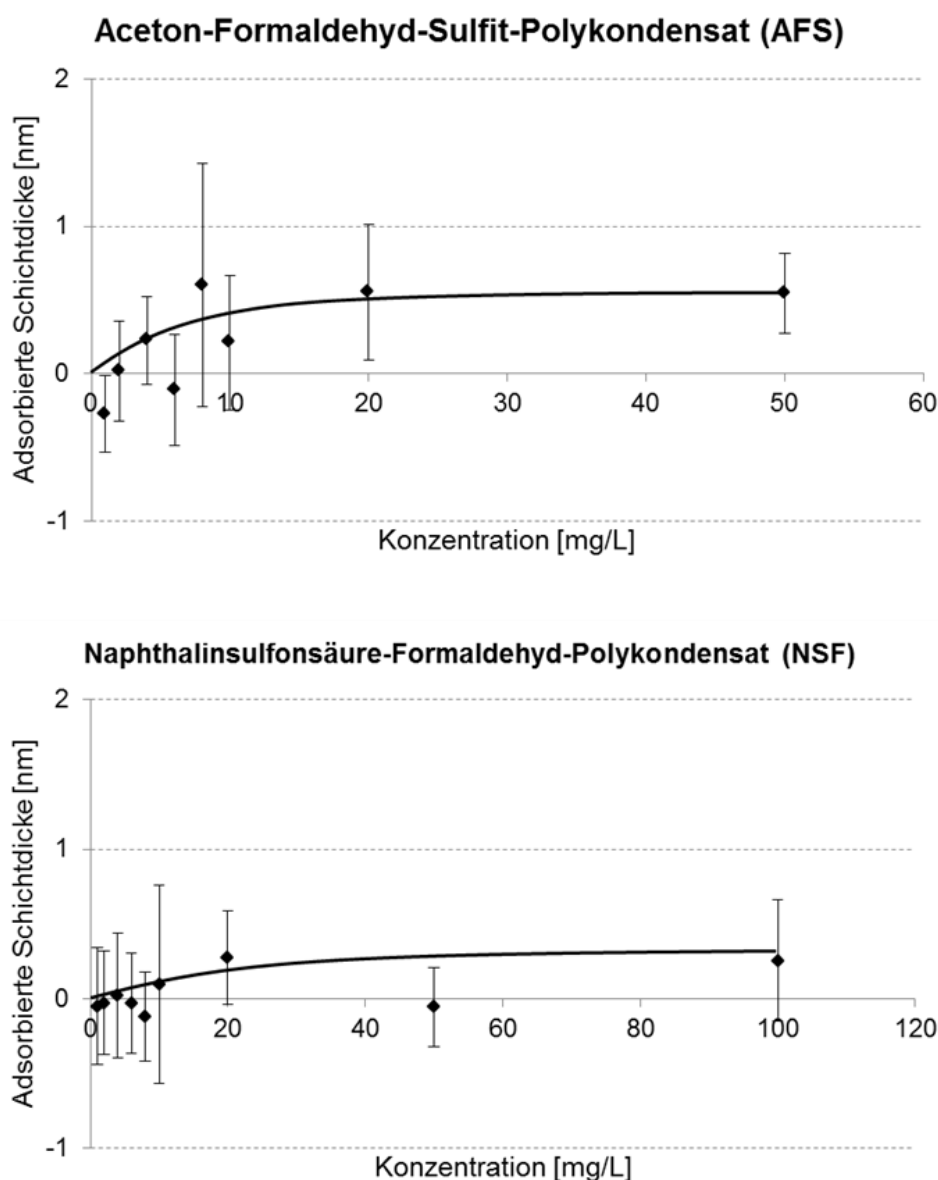


Abbildung 71: Adsorbierte Schichtdicken des Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensats (AFS, CFR-3[®]) sowie des Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensats (NSF, Melcret 500 F[®]) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration

Wie die synthetischen Verzögerer zeigen die beiden Polykondensate sehr geringe adsorbierte Schichtdicken von ~ 0,6 nm für AFS und ~ 0,3 nm für NSF. Bei den Polykondensaten handelt es sich ebenfalls um lineare Molekülketten mit hoher anionischer Ladung (siehe **Tabelle 31**), welche sich aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkung flach auf die Partikeloberfläche anlagern. Die hier gezeigten Ergebnisse belegen, dass die Polykondensat-Fließmittel ihre dispergierende Wirkung durch elektrostatische Abstoßung und nicht durch einen sterischen Effekt erzielen, wie es bereits in **Kapitel 0** durch **Gleichung 6** und **Gleichung 7** für kleine Schichtdicken beschrieben wurde.

Tabelle 31: Molare Massen (M_w , M_n), Polydispersitätsindex (PDI), hydrodynamischer Radius ($R_{h(z)}$) und anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH des Acton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensats (AFS, CFR-3[®]) sowie des Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensats (NSF, Melcret 500 F[®])

| Zusatzmittel | M_w [Da] | M_n [Da] | PDI M_w/M_n | $R_{h(z)}$ [nm] | Anionische Ladungsmenge in 0,1 M NaOH [C/g] |
|--|---------------|---------------|------------------|--------------------|--|
| Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (AFS; CFR-3 [®]) | 110.000 | 18.000 | 6,1 | 10,2 | - 325 |
| Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF, Melcret 500 F [®]) | 119.000 | n.m. | n.m. | 5 | - 350 |

n.m. = nicht messbar

4.4.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung kann die adsorbierte Schichtdicke von Zementzusatzmitteln auf Nanopartikeln schnell und zuverlässig bestimmt werden. Ideale Adsorptionsmittel hierfür sind positiv geladene Polystyrol-Partikel, da sie chemisch inert sind, eine hohe positive Ladung besitzen und sich selbst in stark alkalischem Milieu (pH ~ 13) nicht zersetzen. Für die Tests wurden verschiedene

Gruppen an Additiven wie Fluid Loss Additive, Verzögerer und Fließmittel ausgewählt.

Im Allgemeinen bilden Wasserretentionsmittel dickere adsorbierte Schichten (zwischen 1 und 100 nm) im Vergleich zu den anderen beiden Zusatzmittelarten (0 bis 3 nm). Dies ist zu erwarten, da FLAs in den Porenzwischenraum hinausragen müssen, um diesen effektiv verstopfen zu können. Schichtdicken von Wasserretentionsmitteln können durch zwei verschiedene Effekte zustande kommen, nämlich durch reine Adsorption, wie es für synthetische anionische Polymere typisch ist, bzw. durch eine Kombination aus Adsorption und Assoziatbildung bei Molekülen wie Methylhydroxyethylcellulose, die zur Assoziation befähigt sind. In letzterem Fall resultieren sehr große adsorbierte Schichtdicken.

Die Schichtdicken der Verzögerer und der Fließmittel zeigten jeweils sehr kleine Werte. Dies ist vor allem im Fall der Polykondensate von großer Bedeutung. Die Messungen belegen nämlich, dass die dispergierende Wirkung dieser Zusatzmittel nicht auf einem sterischen Effekt der Fließmittelmoleküle, sondern ausschließlich auf eine elektrostatische Abstoßung aufgrund von Adsorption zurückzuführen ist.

Durch Vergleich der adsorbierten Schichtdicken mit den Werten des hydrodynamischen Radius der einzelnen Polyelektrolyte in Lösung kann man auf die Adsorptionskonformation der Zusatzmittel schließen. Der Adsorptionsprozess kann die Molekülgestalt des Polymers stark beeinflussen. Vor allem drei Moleküleigenschaften der Zusatzmittel sind dafür ausschlaggebend. Verzweigte oder verknäulte Polymere mit hohen Molekulargewichten können dickere Schichten bilden. Eine erhöhte Flexibilität der Polymerketten erleichtert eine Veränderung der Konformation während der Adsorption, da sich die Makromoleküle leichter räumlich an die Oberflächen anlagern können. Kleine Polymermoleküle ergeben häufig geringe adsorbierte Schichtdicken aus dicht gepackten Molekülen, wie am Beispiel des AHPS-basierten Wasserretentionsmittels gezeigt wurde. Als letztes spielt die anionische Ladungsmenge der Polymere eine entscheidende Rolle für die Adsorptionskonformation. Je höher die anionische Ladung des Polyelektrolyten ist, desto stärker ist die elektrostatische Wechselwirkung mit der positiv geladenen Partikeloberfläche. Hieraus resultiert eine höhere Anziehungskraft zwischen Zusatzmittel und Nanopartikel und das Polymer adsorbiert flacher. Es werden

kleinere adsorbierte Schichtdicken beobachtet, wie es die hier beschriebenen Lignosulfonat-Polymere belegen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Wirksamkeit und Stabilität verschiedener Zusatzmittel für die Zementierung von Tiefbohrungen bei hohen Temperaturen untersucht.

Ein Copolymer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS[®]) und Itaconsäure im Molverhältnis von 1 : 0,32 zeigt eine sehr effektive Verzögerung von Tiefbohrzement. Selbst bei extremen Bedingungen von 200 °C und 400 bar kann dieses Molekül die Zementschlämmen über lange Zeit flüssig und somit verpumpbar halten. Zudem verflüssigt der NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerer die Zementsuspension. Es stellt deshalb einen idealen Kandidaten für den Einsatz in Schlämmen mit hoher Dichte dar, welche typischerweise bei hohen Temperaturen verwendet werden.

Das NaAMPS[®]-Itaconsäure-Copolymer kann mit seinen Carboxylatgruppen große Mengen an Calcium-Ionen binden. Diese stehen anschließend für die Bildung von Zementhydratphasen nicht mehr zur Verfügung. Auf diese Weise verhindert der Verzögerer eine vorzeitige Erhärtung des Zementleims. Durch die Sulfonatgruppen im Copolymer kann der Verzögerer auf positiv geladenen Zementkornoberflächen adsorbieren. Dies trägt allerdings nicht zur Verzögerungswirkung bei, sondern bewirkt lediglich eine Verflüssigung der Zementschlämme.

Die Adsorption des stark negativ geladenen NaAMPS[®]-co-Itaconsäure-Verzögerers am Zement kann die Wirksamkeit anderer, adsorptiv wirkender Zementzusatzmittel negativ beeinflussen. Dies konnte am Beispiel des CaAMPS[®]-co-NNDMA-Fluid Loss Additivs nachgewiesen werden. Die Zugabe des Verzögerers verschlechtert die Adsorption des FLAs und bedingt somit einen signifikanten Rückgang der Wasserretentionswirkung. Solch kompetitive Interaktionen zwischen Zusatzmitteln müssen bei der Formulierung komplexer Zementssysteme für reale Bohrungen berücksichtigt werden, um eine vollständige und somit sichere Zementierung garantieren zu können.

Als zweites, hochtemperaturstabiles Zusatzmittel wurde ein Polymer aus AMPS[®], AHPS, NNDMA und Acrylsäure im Molverhältnis 1 : 0,2 : 0,63 : 0,3 untersucht.

Dieses Wasserretentionsmittel wurde nach folgenden Kriterien entwickelt: AMPS[®] sollte für eine gute Wasserlöslichkeit und eine hohe Calciumtoleranz des fertigen Polymers sorgen. NNDMA wurde gewählt, um relativ steife Polymerketten zu bilden, welche für die Wasserretentionswirkung des Polymers vorteilhaft sein sollen. Das AHPS-Monomer diene zur Verbesserung der Temperaturstabilität und Acrylsäure-Blöcke in der äußeren Hülle des Polymers sollten eine verflüssigende Wirkung auf die Zementschlämme ausüben. Schließlich wurde das FLA mittels Bisacrylamid leicht vernetzt, um das Molekulargewicht und somit die Wasserretentionswirkung des finalen Polymers zu erhöhen.

Das AHPS-basierte Fluid Loss Additiv zeigt sehr gute Wirkung bei hohen Temperaturen (200 °C). Dies erzielt das FLA durch eine Verringerung der Filterkuchenpermeabilität, was auf Adsorption auf den positiv geladenen Zementkornoberflächen und auf Copräzipitation mit dem verwendeten Weinsäure-Verzögerer zurückgeführt werden konnte.

Bei hohen Temperaturen fragmentiert das vernetzte AHPS-basierte Wasserretentionsmittel in einzelne lineare Polymerketten. Dieses Phänomen verringert die Wasserretentionswirkung des Polymers allerdings nicht. Offensichtlich hat der Vernetzer Bisacrylamid keinen Einfluss auf die Wirksamkeit dieses Fluid Loss Additivs. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Versuche ein AHPS-basiertes Copolymer ohne Crosslinker verwendet.

Im dritten Teil der Arbeit wurde die Temperaturstabilität von CaAMPS[®]-co-NNDMA mit derjenigen des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs verglichen. CaAMPS[®]-co-NNDMA verliert ab 140 °C kontinuierlich seine Wasserretentionswirkung. Ursache hierfür ist eine Verknäuelung des Copolymers, was eine verringerte Adsorption und somit eine geringere Verengung der Filterkucheporen zur Folge hat.

Im Gegensatz dazu wird die Wirksamkeit des AHPS-basierten Fluid Loss Additivs von hohen Temperaturen nicht beeinträchtigt. Selbst bei 220 °C verändert sich die Polymerkonformation dieses Zusatzmittels nicht. Seine Adsorption wird nicht behindert und es zeigt konstante Fluid Loss-Werte über den gesamten Temperaturbereich.

Offensichtlich sind Polymere mit stabiler Lösungsstruktur für Hochtemperaturanwendungen besonders vorteilhaft. Obwohl Polymere mit steifer, gestreckter

Struktur wie das CaAMPS[®]-co-NNDMA einen guten Fluid Loss bei moderaten Bedingungen erzielen können, versagen diese Zusatzmittel, sobald sich deren Lösungsstruktur ändert. Aus diesem Grund sollte bei der Entwicklung neuer, hochtemperaturstabiler Fluid Loss Additive nicht nur die temperaturbedingte Zersetzung der Polymere, sondern auch die Möglichkeit einer Veränderung von deren Konformation in Betracht gezogen werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde eine neue und einfache Methode zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von Zementzusatzmitteln entwickelt. Von entscheidender Bedeutung war dabei die Auswahl geeigneter Nanopartikel als Substrat. Es wurde gefunden, dass mit Zink chemisch modifizierte Polystyrol-Partikel, die eine hohe positive Ladung aufweisen und selbst in stark alkalischem Milieu (pH ~ 13) stabil sind, geeignete Substrate darstellen. Mit Hilfe dieser Partikel konnten die adsorbierten Schichtdicken von verschiedenen Zusatzmitteln, nämlich Wasserretentionsmitteln, Verzögerern und Fließmitteln, bestimmt werden.

Durch einen Vergleich der gemessenen Schichtdicken mit den hydrodynamischen Radien der einzelnen Polyelektrolyte in Lösung konnte auf die Adsorptionskonformation der Zusatzmittel geschlossen werden. Es zeigte sich, dass sich die Konformation der einzelnen Polymere während der Adsorption stark verändern kann. Dies wird vor allem durch drei Moleküleigenschaften beeinflusst: dem Molekulargewicht, der Steifigkeit der Polymerketten und der anionischen Ladungsmenge.

Im Allgemeinen zeigen Fluid Loss Additive deutlich dickere adsorbierte Schichten (~ 1 - 100 nm) als andere Zusatzmittel. Dies ist zu erwarten, da Wasserretentionsmittel in den Poren hinausragen müssen, um diesen effektiv zu verkleinern. Im Gegensatz dazu sind die adsorbierten Schichtdicken der Verzögerer und Polykondensat-Fließmittel sehr gering (~ 1 nm). Die verflüssigende Wirkung dieser Zusatzmittel kann demnach nur von einer elektrostatischen Abstoßung und nicht von einem sterischen Effekt stammen.

5.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurden Wirksamkeit und Wirkmechanismus verschiedener Zementzusatzmittel bei hohen Temperaturen untersucht. Da die Messgeräte nur bis maximal 220 °C sicher betrieben werden konnten, gab es eine Limitierung bezüglich der Temperatur. Reale Bohrungen können allerdings deutlich extremere Bedingungen aufweisen (bis 270 °C und höher). Aus diesem Grund sollten die Additive künftig bei noch höheren Temperaturen untersucht werden, sobald Messgeräte/Filtrationszellen mit höherer Stabilität zur Verfügung stehen.

Weiterhin wurde der Einfluss hoher Temperaturen auf die Lösungsstruktur und somit die Wasserretentionswirkung von Fluid Loss Additiven getestet. Hierbei wurde beobachtet, dass FLAs mit stabiler Lösungskonformation bei Hochtemperaturanwendungen von Vorteil sind. Als Lösungsansatz wurde hier ein Polymer synthetisiert, welches eine geknäulte Struktur aufweist, die sich bei hohen Temperaturen nicht verändert. Der Nachteil dieser Polymere ist, dass sie bei moderaten Bedingungen eine schlechtere Wirksamkeit aufweisen als Zusatzmittel mit steifer, linearer Struktur. Deshalb sollten in künftigen Arbeiten Monomere eingesetzt werden, die der Polymerketten eine hohe Steifigkeit verleihen und diese Struktur auch bei hohen Temperaturen beibehalten. Hierdurch kann unter Umständen ein Wasserretentionsmittel synthetisiert werden, welches über den gesamten Temperaturbereich exzellente Fluid Loss Werte zeigt.

In allen Versuchen wurde der Einfluss der Temperatur auf die Zementhydratation vernachlässigt. Die Hydrationsprodukte sind allerdings bei adsorptiv wirkenden Polymeren von entscheidender Bedeutung. Bei moderaten Bedingungen (< 80 °C) stellt Ettringit die Hauptankerstelle für diese Zusatzmittel dar [99]. Bei höheren Temperaturen (80 – 120 °C) zersetzt sich Ettringit jedoch und bildet Monosulfat [92]. Es stellt sich also die Frage, auf welchen Phasen die Additive bei extremen Temperaturen adsorbieren können, um ihre Wirkung entfalten zu können. Dies sollte in späteren Studien geklärt werden. Des Weiteren ist zu klären, was mit auf Ettringit adsorbierten Zusatzmitteln geschieht, wenn dieser sich zersetzt bzw. umwandelt.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke von Polyelektrolyten in stark alkalischem Milieu entwickelt. Der größte Nachteil der hier verwendeten Polystyrol-Nanopartikel ist, dass sie nicht

Ca²⁺-stabil sind. Aus diesem Grund konnten keine Messungen in Zementporenlösung durchgeführt werden. Es lassen sich also keine Rückschlüsse auf die adsorbierte Schichtdicke im realen Zementssystem ziehen. In zukünftigen Arbeiten sollten neue Nanopartikel gefunden werden, die nicht nur in stark alkalischer Lösung, sondern auch bei hoher Calcium-Konzentration stabil sind.

5.3 Summary

In this study, performance and stability of various additives for oil well cementing at high temperatures were investigated.

A copolymer composed of 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS[®]) and itaconic acid (molar ratio: 1 : 0,32) shows excellent retardation of oil well cement. This molecule can keep cement slurries liquid and thus pumpable for a long time, even under the extreme conditions of 200 °C and 400 bar pressure. Additionally, the NaAMPS[®]-co-itaconic acid retarder shows a strong dispersing effect on the cement slurry which renders it ideal for applications in high density slurries which are commonly used in high temperature cementing.

The NaAMPS[®]-itaconic acid copolymer is able to chelate a huge amount of calcium ions by its carboxylate groups. Consequently, the Ca²⁺ concentration in the cement pore solution is decreased and the hydration of the cement is hindered. Because of sulfonate groups contained in the polymer chain, the retarder can also adsorb onto the positively charged cement surfaces. However, this property does not contribute to the retarding effect of the copolymer, but only causes its dispersing ability.

Because of its high anionic character, the NaAMPS[®]-co-itaconic acid retarder may influence the performance of other additives which rely on adsorption. Here, it was shown that this retarder could reduce the effectiveness of a CaAMPS[®]-co-NNDMA fluid loss additive by decreasing its adsorbed amount. Such negative interactions between cement additives have to be taken into account when formulating complex cementing systems for real wells, in order to ensure a tight and safe cement seal.

The second high temperature stable additive studied here was a polymer composed of AMPS[®], Allyloxy-2-hydroxy propane sulfonic acid (AHPS), NNDMA and acrylic acid in a molar ratio of 1 : 0,2 : 0,63 : 0,3. This fluid loss additive was tailored as

follows: AMPS[®] monomer was incorporated for water solubility yet high calcium stability of the polymer while NNDMA was chosen to obtain a relatively stiff, linear polymer chain which is supposed to be beneficial for fluid loss control. AHPS monomer was included to enhance high temperature stability while the function of acrylic acid blocks was to provide cement dispersion. Finally, the crosslinker methylene bisacrylamide was used to boost the molecular weight of the polymer in order to improve its fluid loss performance.

The AHPS-based fluid loss additive showed excellent performance at high temperatures (200 °C). The working mechanism of this FLAs was found to rely on a reduction of the filtercake permeability by polymer adsorption onto positively charged cement surfaces and by coprecipitation in combination with the retarder tartaric acid applied here.

At high temperatures the crosslinked AHPS fluid loss additive decomposes into individual, linear polymer chains. However, this phenomenon does not affect the polymer's fluid loss performance. Obviously, the crosslinker bisacrylamide has no influence on the functionality of the AHPS-based water retention additive. For this reason, a AHPS-based FLA without crosslinker was used in all further experiments.

The third part of this dissertation deals with the temperature stability of CaAMPS[®]-co-NNDMA and the AHPS-based fluid loss additive. CaAMPS[®]-co-NNDMA starts to lose its functionality at 140 °C. The reason for this effect is a temperature-induced coiling of the copolymer resulting in decreased adsorption and thus reduced plugging of the filtercake pores.

The performance of the AHPS-based fluid loss additive, however, is not affected by high temperature. The polymer conformation of this admixture does not change, even at 220 °C. Thus, adsorption of the FLA is not hindered and the AHPS-based water retention additive can effectively control fluid loss over the whole temperature range.

Obviously, polymers which exhibit a stable solution conformation are preferable in high temperature applications. While polymers which possess a stiff and stretched conformation such as CaAMPS[®]-co-NNDMA produce excellent fluid loss at moderate temperatures (20 – 140 °C), they fail when their conformation is changed under high temperature conditions. Therefore, when developing cement fluid loss additives for high temperature wells, apart from temperature-induced polymer degradation the

possibility of changes in the solvated polymer conformation needs to be taken into account.

In the last part of this study, a novel and facile method for the determination of the adsorbed layer thickness of cement additives was developed. Particle size determination of nano particles using dynamic light scattering was found ideal for this purpose. Selection of appropriate nano particles as substrate is critical to achieve successful results. Here, Zn-modified polystyrene particles were chosen, because they exhibit a strong positive charge and are stable in highly alkaline (pH ~ 13) environment. Using these nano particles the adsorbed layer thicknesses of several admixtures including fluid loss additives, retarders and dispersants were determined.

By comparison of the adsorbed layer thickness with the value for the hydrodynamic radius of the solvated polyelectrolyte an assessment of the adsorbed conformation of the admixtures is possible. In the adsorption process the structure of the polymers can change. This effect is mainly controlled by three molecular properties of the admixtures: the molecular weight, the stiffness of the polymer chains and the anionic charge.

Generally, fluid loss additives show significantly thicker adsorbed layers compared to other admixtures. This was expected, because FLAs need to reach out into the pore space in order to effectively obstruct the filtercake pores. Oppositely, retarders and polycondensate-based dispersants develop very thin layers. Thus, the dispersing ability of these additives is owed to electrostatic repulsion, and not steric hindrance.

6. Literaturliste

1. C. Marx, *Neue Entwicklungen zur Tiefbohrtechnik, Übertage - Untertage*, in *Jahrbuch 1998 der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft*, J. Cramer Verlag: Braunschweig, **1998**, 87 - 98.
2. E.W. Owen, *Trek of the Oil Finders: A History of Exploration for Petroleum*, The American Association of Petroleum Geologists: Tulsa, Oklahoma, **1975**.
3. *Global Oil Production Up in 2012 as Reserves Estimates Rise Again*, Oil & Gas Journal, December 3, **2012**, 28 - 29.
4. C. Xu, L. Bell, *Worldwide Reserves, Oil Production Post Modest Rise*, Oil & Gas Journal, December 2, **2013**, 30 - 33.
5. *Yesterday's Fuel*, The Economist, August 3 - 9, **2013**, 11.
6. *Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States*, U.S. Energy Information Administration: Washington, DC, **2013**.
7. C.T. Montgomery, M.B. Smith, *Hydraulic Fracturing - History of an Enduring Technology*, Journal of Petroleum Technology, 62 (12), **2010**, 26 - 32.
8. V. Rao, *Shale Gas - The Promise and the Peril*, RTI International: Research Triangle Park, North Carolina, **2012**.
9. G.E. King, *Hydraulic Fracturing 101: What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Frac Performance in Unconventional Gas and Oil Wells*, in *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*, The Woodlands, Texas, USA, **2012**, SPE 152596.
10. P. Dittrick, *International Roundtable Discusses Pace of World's Shale Development*, Oil & Gas Journal, March 4, **2013**, 36 - 38.
11. R. Sandrea, I. Sandrea, *Deepwater Crude Oil Output: How Large Will the Uptick Be?*, Oil & Gas Journal, November 1, **2010**, 48 - 53.
12. K.H. James, *Continent Below the Oceans: How Much and How Far? The Future for Deepwater Exploration (and Geopolitics)*, Oil & Gas Journal, March 7, **2011**, 44 - 53.
13. *A Brief History of Offshore Oil Drilling*, National Commission on the BP Deepwater Horizon Oil Spill and Offshore Drilling, **2011**.

14. N. Pilisi, B. Whitney, *Designing the World's Deepest Offshore Well to Drill and Core the Earth's Mantle*, in *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, **2012**, Paper 23202.
15. W.J. Pike, *How deep can we go?*, *World Oil*, April, **2013**, 21.
16. K.H. Kuhl, *World Drilling Record Broken by ExxonMobil's Sakhalin-1 Project*, *World Oil*, March, **2008**, 13.
17. K. Bybee, *Sakhalin-1: Technology Development for Frontier Arctic Projects*, *Journal of Petroleum Technology*, 61 (10), **2009**, 38 - 39.
18. D. Denney, *Continuous Improvement Led to the Longest Horizontal Well*, *Journal of Petroleum Technology*, 61 (11), **2009**, 55 - 56.
19. *Sakhalin-1 Drills 7.67-Mile Extended-Reach Well*, *Oil & Gas Journal*, February 7, **2011**, 10.
20. M.W. Walker, *Sakhalin Extended-Reach Well Pushes ERD Envelope to a World Record*, *World Oil*, October, **2012**, 37 - 46.
21. M. Payne, *HP/HT Challenges*, *Journal of Petroleum Technology*, 62 (4), **2012**, 70 - 78.
22. E. Stamatakis, S. Young, G.D. Stefano, *Meeting the Ultrahigh-Temperature/Ultrahigh-Pressure Fluid Challenge*, *SPE Drilling & Completion*, 28 (1), **2013**, 86 - 92.
23. H. Terrell, *At These Pressures and Temperatures, We'd Better Stick Together*, *World Oil*, December, **2012**, 21.
24. J. Plank, D. Bülchen, C. Tiemeyer, *Der Unfall auf der Ölbohrung von BP - welche Rolle spielte die Zementierung?*, in *Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie*, Dortmund, **2010**, GDCh-Monographie Bd. 42, 59 - 68.
25. *Deep Water - The Gulf Oil Disaster and the Future of Offshore Drilling - Report to the President*, National Commission on the BP Deepwater Horizon Oil Spill and Offshore Drilling, **2011**.
26. S.B. Joye, I.R. MacDonald, I. Leifer, V. Asper, *Magnitude and Oxidation Potential of Hydrocarbon Gases Released from the BP Oil Well Blowout*, *Nature Geoscience*, 4, **2011**, 160 - 164.
27. S. Mitra, D.G. Kimmel, J. Snyder, K. Scalise, B.D. McGloughon, M.R. Roman, G.L. Jahn, J.J. Pierson, S.B. Brandt, J.P. Montoya, R.J. Rosenbauer, T.D. Lorenson, F.L. Wong, P.L. Campbell, *Macando-1 Well Oil-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mesozooplankton from the Northern Gulf of Mexico*, *Geophysical Research Letters*, 39 (1), **2012**.
28. H.K. White, P.Y. Hsing, W. Cho, T.M. Shank, E.E. Cordes, A.M. Quattrini, R.K. Nelson, R. Camilli, A.W.J. Demopoulos, C.R. German, J.M. Brooks, H.H. Roberts, W. Shedd, C.M. Reddy, C.R. Fisher, *Impact of the Deepwater Horizon Oil Spill on a Deep-Water Coral Community in the Gulf of Mexico*,

- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109 (50), **2012**, 20303 - 20308.
29. R. Beckwith, *The Post-Macondo World: Two Years After the Spill*, Journal of Petroleum Technology, 64 (5), **2012**, 36 - 46.
 30. L.J. Bacarreza, G. Jantschy, *Conceptual Design for HP/HT Surface Development Wells*, in *European Petroleum Conference*, London, United Kingdom, **1994**, SPE 28893.
 31. A.D. Black, R.G. Bland, D.A. Curry, L.W. Ledgerwood, H.A. Robertson, A. Judzis, U. Prasad, T. Grant, *Optimization of Deep-Drilling Performance With Improvements in Drill-Bit and Drilling Fluid Design*, in *IADC/SPE Drilling Conference*, Orlando, Florida, USA, **2008**, SPE 112731.
 32. A. Judzis, A.D. Black, D.A. Curry, M.J. Meiners, T. Grant, R.G. Bland, *Optimization of Deep-Drilling Performance - Benchmark Testing Drives ROP Improvements for Bits and Drilling Fluids*, SPE Drilling & Completion, 24 (1), **2009**, 25 - 39.
 33. R.M. Beirute, *Method of Cementing Wellbores Using High Temperature Cement Mud Spacer*, US 4,190,110, **1980**.
 34. R.M. Beirute, *High Temperature Cement Mud Spacer*, US 4,276,182, **1981**.
 35. J.J.W. Nahm, H.J. Vinegar, J.M. Karanikas, R.E. Wyant, *High Temperature Wellbore Cement Slurry*, US 5,226,961, **1993**.
 36. D. Bungert, S. Maikranz, R. Sundermann, J. Downs, W. Benton, M.A. Dick, *The Evolution and Application of Formate Brines in High-Temperature/High-Pressure Operations*, in *IADC/SPE Drilling Conference*, New Orleans, Louisiana, USA, **2000**, SPE 59191.
 37. L.E. Brothers, S.M. Turkett, B.B. Ekstrand, D.C. Brenneis, J.D. Childs, *Light Weight High Temperature Well Cement Compositions and Methods*, US 6,488,763, **2002**.
 38. A.F. Chan, *Tandem Spacer Fluid System and Method for Positioning a Cement Slurry in a Wellbore Annulus*, US 6,566,310, **2003**.
 39. B.R. Reddy, L.E. Brothers, A.V. Palmer, *Methods of Cementing High Temperature Wells and Cement Compositions Therefor*, US 6,846,357, **2005**.
 40. B. Guichard, B. Wood, P. Vongphouthone, *Fluid Loss Reducer For High Temperature and High Pressure Water-Based Mud Application*, US 7,101,829, **2006**.
 41. S. Lewis, J. Chatterji, B.J. King, D.C. Brenneis, *Cement Compositions Comprising Humic Acid Grafted Fluid Loss Control Additives*, US 7,842,652, **2010**.
 42. R. Williams, E. Therond, T. Dammel, *Polymeric Extenders for Flexible Cement*, US 7,832,479, **2010**.

43. M. Michaux, L. Gabilly, *Cement Compositions and Methods for Well Completions*, EP 2,450,418, **2012**.
44. B.R. Reddy, D. Gaugler, R. Fitzgerald, *Methods for Cementing in a Subterranean Formation Using a Cement Composition Containing a Set Retarder of a Polyester*, US 0,041,068, **2013**.
45. P. Bommer, *A Primer of Oilwell Drilling*, The University of Texas: Austin, Texas, **2008**.
46. T. Ewe, *Erdöl auf Abruf*, Bild der Wissenschaft, 4, **2011**, 92 - 97.
47. G. West, J. Hall, S. Seaton, *Chapter 2 - Drilling Fluids*, in *Petroleum Engineering Handbook - Volume II - Drilling Engineering*, L.W. Lake, Editor, Society of Petroleum Engineers: Richardson, Texas, **2006**.
48. D.K. Smith, *Cementing (2nd Ed.)*, Society of Petroleum Engineers, SPE Monograph: New York, **1990**.
49. E.B. Nelson, D. Guillot, *Well Cementing, Second Edition*, Schlumberger: Sugar Land, Texas, **2006**.
50. L. Behrmann, C.K. Khong, *The Search for Perfect Perforations*, Middle East & Asia Reservoir Review, 7, **2006**, 50 - 67.
51. J. Nelson, *Optimizing Production Using Drag Reducing Agents in Water Injection Wells*, Offshore Engineer, October Issue, **2003**, 1 - 4.
52. S. Thomas, *Enhanced Oil Recovery - An Overview*, Oil & Gas Science and Technology, 63 (1), **2008**, 9 - 19.
53. S. Kokal, A. Al-Kaabi, *Enhanced Oil Recovery: Challenges & Opportunities*, World Petroleum Council Yearbook, **2010**, 64 - 69.
54. C. Chu, *A Study of Fireflood Field Projects*, Journal of Petroleum Technology, 29 (2), **1977**, 111 - 120.
55. C. Chu, *State-of-the-Art Review of Fireflood Field Projects*, Journal of Petroleum Technology, 34 (1), **1982**, 19 - 36.
56. *Zement-Taschenbuch, 51. Ausgabe*, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Verlag Bau+Technik GmbH: Düsseldorf, **2008**.
57. J. Plank, D. Stephan, C. Hirsch, *Bauchemie*, in *Winnacker-Küchler, Chemische Technik - Prozesse und Produkte: Industrieprodukte, 5. Auflage*, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2004**.
58. *API Specification 10A, 24th Edition*, American Petroleum Institute: Washington, USA, **2010**.
59. J. Stark, B. Wicht, *Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag: Berlin, **2000**.

60. I. Jawed, J. Skalny, J.F. Young, *Hydration of Portland Cement: Structure and Performance of Cements*, Applied Science Publishers Ltd.: Barking, **1983**.
61. K.L. Scrivener, A. Nonat, *Hydration of Cementitious Materials, Present and Future*, Cement and Concrete Research, 41, **2011**, 651 - 665.
62. M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, M. Corradi, *Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium Sulfate*, Journal of the American Ceramic Society, 62, **1979**, 33 - 35.
63. H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry, 2nd Edition*, Thomas Telford Verlag: London, **1997**.
64. F.D. Patchen, *Reaction and Properties of Silica-Portland Cement Mixtures Cured at Elevated Temperatures*, Petroleum Transactions, 219, **1960**, 281 - 287.
65. R.I. Harker, *Dehydration Series in the System CaSiO₃-SiO₂-H₂O*, Journal of the American Ceramic Society, 47 (10), **1964**, 521 - 529.
66. L.H. Eilers, R.L. Root, *Long-Term Effects of High Temperature on Strength Retrogression of Cements*, in *SPE California Regional Meeting*, Long Beach, California, **1976**, SPE 5871.
67. X. Hu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi, *Stability and Phase Relations of Dicalcium Silicate Hydrates under Hydrothermal Conditions*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 114 (2), **2006**, 174 - 179.
68. K. Yanagisawa, X. Hu, A. Onda, K. Kajiyoshi, *Hydration of β -Dicalcium Silicate at High Temperatures Under Hydrothermal Conditions*, Cement and Concrete Research, 36, **2006**, 810 - 816.
69. B. Bresson, F. Meducin, H. Zanni, *Hydration of Tricalcium Silicate (C₃S) at High Temperature and High Pressure*, Journal of Materials Science, 37, **2002**, 5355 - 5365.
70. M.A. Swayze, *Effect of High Temperature on Strength of Oil-Well Cements (Mid-Continent District Study Committee on Cementing Practices and Testing of Oil-Well Cements)*, Drilling and Production Practices, **1954**, SPE 54072.
71. E. Grabowski, J.E. Gillott, *The Effect of Initial Curing Temperature on the Performance of Oilwell Cements Made with Different Types of Silica*, Cement and Concrete Research, 19, **1989**, 703 - 714.
72. A.C. Jupe, A.P. Wilkinson, K. Luke, G.P. Funkhouser, *Class H Cement Hydration at 180 °C and High Pressure in the Presence of Added Silica*, Cement and Concrete Research, 38, **2008**, 660 - 666.
73. B. Iverson, J. Maxson, *Strength Retrogression in Cements under High-Temperature Conditions*, in *Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California, **2010**.
74. P. Stemmermann, Vortrag TU München, **29.11.2006**.

75. G.L. Kalousek, A.F. Prebus, *Crystal Chemistry of Hydrated Calcium Silicates: III, Morphology and Other Properties of Tobermorite and Related Phases*, Journal of the American Ceramic Society, 41 (4), **1958**, 124 - 132.
76. S.O. Oyefesobi, D.M. Roy, *Hydrothermal Studies of Type V Cement-Quartz Mixes*, Cement and Concrete Research, 6, **1976**, 803 - 810.
77. K. Luke, *Phase Studies of Pozzolanic Stabilized Calcium Silicate Hydrates at 180 °C*, Cement and Concrete Research, 34, **2004**, 1725 - 1732.
78. J.J. Beaudoin, *Calcium Hydroxide in Cement Matrices: Physico-Mechanical and Physico-Chemical Contributions*, Materials Science of Concrete: Special Volume Calcium Hydroxide in Concrete, November, **2000**, 131 - 142.
79. S.Y. Chow, G.L. Kalousek, *Research on Cement for Geothermal and Deep Oil Wells*, SPE Journal, 16 (6), **1976**, 307 - 309.
80. S. Shaw, S.M. Clark, C.M.B. Henderson, *Hydrothermal Formation of the Calcium Silicate Hydrates, Tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) and Xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an In Situ Synchrotron Study*, Chemical Geology, 167, **2000**, 129 - 140.
81. J. Makar, K. Luke, *Thermal Stability of the Cement Sheath in Steam Treated Oil Wells*, Journal of the American Ceramic Society, 94 (12), **2011**, 4463 - 4470.
82. G.L. Kalousek, *Crystal Chemistry of Hydrated Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite*, Journal of the American Ceramic Society, 40 (3), **1957**, 74 - 80.
83. P. Faucon, J.C. Petit, T. Charpentier, J.F. Jacquinet, F. Adenot, *Silicon Substitution for Aluminum in Calcium Silicate Hydrates*, Journal of the American Ceramic Society, 82 (5), **1999**, 1307 - 1312.
84. M. Tsuji, S. Komarneni, P. Malla, *Substituted Tobermorites: ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR, Cation Exchange, and Water Sorption Studies*, Journal of the American Ceramic Society, 74 (2), **1991**, 274 - 279.
85. J.P. Gallus, L.T. Watters, D.E. Pyle, *Performance of Oilwell Cementing Compositions in Geothermal Wells*, SPE Journal, 19 (4), **1979**, 233 - 241.
86. K. Luke, H.F.W. Taylor, *Equilibria and Non-Equilibria in the Formation of Xonotlite and Truscottite*, Cement and Concrete Research, 14, **1984**, 657 - 662.
87. E.B. Nelson, G.L. Kalousek, *Effects of Na_2O on Calcium Silicate Hydrates at Elevated Temperatures*, Cement and Concrete Research, 7, **1977**, 687 - 694.
88. E.B. Nelson, L.H. Eilers, *High Temperature Expanding Cement Composition and Use*, US 4,328,036, **1982**.

89. L.H. Eilers, E.B. Nelson, L.K. Moran, *High-Temperature Cement Compositions - Pectolite, Scawtite, Truscottite, or Xonotlite: Which Do You Want?*, Journal of Petroleum Technology, July, **1983**, 1373 - 1377.
90. C. Alonso, L. Fernandez, *Dehydration and Rehydration Processes of Cement Paste Exposed to High Temperature Environments*, Journal of Materials Science, 39, **2004**, 3015 - 3024.
91. D. Damidot, F.P. Glasser, *Thermodynamic Investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O System at 50 °C and 85 °C*, Cement and Concrete Research, 22, **1992**, 1179 - 1191.
92. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition*, ed. P.C. Hewlett, Elsevier Ltd.: Oxford, United Kingdom, **1998**.
93. Q. Zhou, F.P. Glasser, *Thermal Stability and Decomposition Mechanisms of Ettringite < 120 °C*, Cement and Concrete Research, 31, **2001**, 1333 - 1339.
94. Q. Zhou, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, *Metaettringite, a Decomposition Product of Ettringite*, Cement and Concrete Research, 34, **2004**, 703 - 710.
95. E.F. Lucas, C.R.E. Mansur, L. Spinelli, Y.G.C. Queirós, *Polymer Science Applied to Petroleum Production*, Pure and Applied Chemistry, 81 (3), **2009**, 473 - 494.
96. R.C. Smith, *Successful Primary Cementing Can Be a Reality*, Journal of Petroleum Technology, 36 (11), **1984**, 1851 - 1858.
97. P. Barnes, J. Bensted, *Structure and Performance of Cements, 2nd Edition*, Spon Press: New York, **2008**.
98. L. Nachbaur, P.C. Nkinamubanzi, A. Nonat, J.C. Mutin, *Electrokinetic Properties Which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions During Early Age Hydration*, Journal of Colloid and Interface Science, 202, **1998**, 261 - 268.
99. C. Jolicoeur, M.A. Simard, *Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts*, Cement and Concrete Research, 20, **1998**, 87 - 101.
100. M.Y.A. Mollah, W.J. Adams, R. Schennach, D.L. Cocke, *A Review of Cement - Superplasticizer Interactions and Their Models*, Advances in Cement Research, 12 (4), **2000**, 153 - 161.
101. E. Jenckel, B. Rumbach, *Über die Adsorption von hochmolekularen Stoffen aus der Lösung*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 55, **1951**, 612 - 618.
102. H.G. Elias, *Makromoleküle; Band 2 - Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
103. M. Gruber, *α -Allyl- ω -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat-basierte Polycarboxylat-Fließmittel für ultra-hochfesten Beton (UHPC): Synthese*,

- Eigenschaften, Wirkmechanismus und Funktionalisierung*, Dissertation: Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2010**.
104. M.C. Cafe, I.D. Robb, *The Adsorption of Polyelectrolytes on Barium Sulfate Crystals*, Journal of Colloid and Interface Science, 86 (2), **1982**, 411 - 421.
 105. A. Naderi, J. Iruthayaraj, T. Pettersson, R. Makuska, P.M. Claesson, *Effect of Polymer Architecture on the Adsorption Properties of a Nonionic Polymer*, Langmuir, 24, **2008**, 6676 - 6682.
 106. A. Striolo, A. Jayaraman, J. Genzer, C.K. Hall, *Adsorption of Comb Copolymers on Weakly Attractive Solid Surfaces*, Journal of Chemical Physics, 123, **2005**, 064710/1 - 064710/15.
 107. A. Naderi, R. Makuska, P.M. Claesson, *Interactions Between Bottle-brush Polyelectrolyte Layers: Effects of Ionic Strength on Oppositely Charged Surfactant*, Journal of Colloid and Interface Science, 323, **2008**, 191 - 202.
 108. W. Burchard, *Static and Dynamic Light Scattering from Branched Polymers and Biopolymers*, Advances in Polymer Science (Light Scattering from Polymers), 48, **1983**, 1 - 124.
 109. K.F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung*, Carl Hanser Verlag: München, **1996**.
 110. J. Plank, *PCE Superplasticizers - Chemistry, Applications and Perspectives*, in *18. ibausil*, Weimar, Deutschland, **2012**, Tagungsband 1, 91 - 102.
 111. K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, *Role of Steric Hinderance in the Performance of Superplasticizers for Concrete*, Journal of the American Ceramic Society, 80 (11), **1997**, 2667 - 2671.
 112. J. Plank, *Vorlesung: Bauchemische Materialien II*: Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2013**.
 113. R. H. Ottewill, T. Walker, *Influence of Particle Size on the Stability of Polystyrene Latices With an Adsorbed Layer of Nonionic Surface Active Agent*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 70, **1974**, 917 - 928.
 114. H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, *The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture*, Cement and Concrete Research, 27 (1), **1997**, 37 - 50.
 115. J. Desbrieres, *Cement Cake Properties in Static Filtration. Influence of Polymeric Additives on Cement Filter Cake Permeability*, Cement and Concrete Research, 23, **1993**, 347 - 358.
 116. J. Desbrieres, *Cement Cake Properties in Static Filtration. On the Role of Fluid Loss Control Additives on the Cake Porosity*, Cement and Concrete Research, 23, **1993**, 1431 - 1442.

117. M.J. Garvey, T.F. Tadros, B. Vincent, *A Comparison of the Volume Occupied by Macromolecules in the Adsorbed State and in Bulk Solution*, Journal of Colloid and Interface Science, 49 (1), **1974**, 57 - 68.
118. M.J. Garvey, T.F. Tadros, B. Vincent, *A Comparison of the Adsorbed Layer Thickness Obtained by Several Techniques of Various Molecular Weight Fractions of Poly(Vinyl Alcohol) on Aqueous Polystyrene Latex Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 55 (2), **1976**, 440 - 453.
119. R. Varoqui, P. Dejardin, *Hydrodynamic Thickness of Adsorbed Polymers*, The Journal of Chemical Physics, 66 (10), **1977**, 4395 - 4399.
120. T.V.D. Boomgaard, T.A. King, T.F. Tadros, H. Tang, B. Vincent, *The Influence of Temperature on the Adsorption and Adsorbed Layer Thickness of Various Molecular Weight Fractions of Poly(vinyl alcohol) on Polystyrene Latex Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 66 (1), **1978**, 68 - 76.
121. M.C. Barker, M.J. Garvey, *The Effect of Solvency on the Adsorption of Poly(vinyl alcohol) onto Polystyrene Latex*, Journal of Colloid and Interface Science, 74 (2), **1980**, 331 - 340.
122. T. Kato, K. Nakamura, M. Kawaguchi, A. Takahashi, *Quasielastic Light Scattering Measurements of Polystyrene Latices and Conformation of Poly(oxyethylene) Adsorbed on the Latices*, Polymer Journal, 13 (11), **1981**, 1037 - 1043.
123. M.A.C. Stuart, F.H.W.H. Waajen, *Hydrodynamic Thickness of Adsorbed Polymer Layers*, Macromolecules, 17, **1984**, 1825 - 1830.
124. G.P.V.D. Beek, M.A.C. Stuart, *The Hydrodynamic Thickness of Adsorbed Polymer Layers Measured by Dynamic Light Scattering: Effects of Polymer Concentration and Segmental Binding Strength*, Journal de Physique, 49, **1988**, 1449 - 1454.
125. W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley, *Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope*, Nature, 353, **1991**, 239 - 241.
126. L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *Multi-method Approach to Study Influence of Superplasticizers on Cement Suspensions*, Cement and Concrete Research, 41, **2011**, 1058 - 1066.
127. L. Ferrari, L. Bernard, F. Deschner, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *Characterization of Polycarboxylate-ether Based Superplasticizer on Cement Clinker Surfaces*, Journal of the American Ceramic Society, 95 (7), **2012**, 2189 - 2195.
128. A. Kauppi, K.M. Andersson, L. Bergström, *Probing the Effect of Superplasticizer Adsorption on the Surface Forces Using the Colloidal Probe AFM Technique*, Cement and Concrete Research, 35, **2005**, 133 - 140.
129. Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.F. LeMeins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, *Design and Function of Novel*

- Superplasticizers for More Durable High Performance Concrete (Superplast Project)*, Cement and Concrete Research, 38, **2008**, 1197 - 1209.
130. O.J. Rojas, M. Ernstsson, R.D. Neuman, P.M. Claesson, *Effect of Polyelectrolyte Charge Density on the Adsorption and Desorption Behavior on Mica*, Langmuir, 18, **2002**, 1604 - 1612.
 131. R. Heuberger, G. Sukhorukov, J. Vörös, M. Textor, H. Möhwald, *Biofunctional Polyelectrolyte Multilayers and Microcapsules: Control of Non-Specific and Bio-Specific Protein Adsorption*, Advanced Functional Materials, 15 (3), **2005**, 357 - 366.
 132. Z. Li, Y. Pang, Y. Ge, X. Qiu, *Evaluation of Steric Repulsive Force in the Aqueous Dispersion System of Dimethomorph Powder with Lignosulfonates via X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry C, 115, **2011**, 24865 - 24870.
 133. P.V. Coveney, W. Humphries, *Molecular Modelling of the Mechanism of Action of Phosphonate Retarders on Hydrating Cements*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 92 (5), **1996**, 831 - 841.
 134. S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, *Experimental Investigation of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Nucleation*, Journal of Crystal Growth, 200, **1999**, 565 - 574.
 135. N.L. Thomas, J.D. Birchall, *The Retarding Action of Sugars on Cement Hydration*, Cement and Concrete Research, 13, **1983**, 830 - 842.
 136. D.D. Double, *New Developments in Understanding the Chemistry of Cement Hydration*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences, 310, **1983**, 53 - 66.
 137. M. Bishop, S.G. Bott, A.R. Barron, *A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene)triphosphonate*, Chemistry of Materials, 15, **2003**, 3074 - 3088.
 138. M. Bishop, A.R. Barron, *Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfonate: Analytical and Spectroscopic Study*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, **2006**, 7042 - 7049.
 139. N.B. Milestone, *The Effect of Lignosulphonate Fractions on the Hydration of Tricalcium Aluminate*, Cement and Concrete Research, 6, **1976**, 89 - 102.
 140. N.B. Milestone, *Hydration of Tricalcium Silicate in the Presence of Lignosulfonates, Glucose, and Sodium Gluconate*, Journal of the American Ceramic Society, 62 (7 - 8), **1979**, 321 - 324.
 141. V.S. Ramachandran, *Conduction Calorimetric Investigation of the Effect of Retarders on the Hydration of Portland Cement*, Thermochemica Acta, 195, **1992**, 373 - 387.
 142. M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, D.L. Cocke, *A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of the Early Hydration of Portland Cement*

- and the Influence of Sodium Lignosulfonate*, Cement and Concrete Research, 30, **2000**, 267 - 273.
143. T.D. Ciach, E.G. Swenson, *Morphology and Microstructure of Hydrating Portland Cement and its Constituents II. Changes in Hydration of Calcium Silicates Alone and in the Presence of Triethanolamine and Calcium Lignosulphonate, Both With and Without Gypsum*, Cement and Concrete Research, 1, **1971**, 159 - 176.
 144. V.S. Ramachandran, *Interaction of Calcium Lignosulfonate with Tricalcium Silicate, Hydrated Tricalcium Silicate, and Calcium Hydroxide*, Cement and Concrete Research, 2, **1972**, 179 - 194.
 145. N.R. Lummer, J. Plank, *Combination of Lignosulfonate and AMPS[®]-co-NNDMA Water Retention Agent - An Example for Dual Synergistic Interaction Between Admixtures in Cement*, Cement and Concrete Research, 42, **2012**, 728 - 735.
 146. G. Möschner, B. Lothenbach, R. Figi, R. Kretschmar, *Influence of Citric Acid on the Hydration of Portland Cement*, Cement and Concrete Research, 39, **2009**, 275 - 282.
 147. N.B. Singh, A.K. Singh, S.P. Singh, *Effect of Citric Acid on the Hydration of Portland Cement*, Cement and Concrete Research, 16, **1986**, 911 - 920.
 148. W. Schwarz, *Novel Cement Matrices by Accelerated Hydration of the Ferrite Phase in Portland Cement via Chemical Activation: Kinetics and Cementitious Properties*, Advanced Cement-Based Materials, 2, **1995**, 189 - 200.
 149. E. Herdtweck, T. Kornprobst, R. Sieber, L. Straver, J. Plank, *Crystal Structure, Synthesis, and Properties of tri-Calcium-di-Citrate tetra-Hydrate $[Ca_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$* , Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 637, **2011**, 655 - 659.
 150. G.M. Bruere, *Set-Retarding Effects of Sugars in Portland Cement Pastes*, Nature, 212, **1966**, 502 - 503.
 151. R.W. Previte, *Some Insights on the Mechanism of Saccharide Set Retardation of Portland Cement*, Cement and Concrete Research, 1, **1971**, 301 - 316.
 152. M.C.G. Juenger, H.M. Jennings, *New Insights Into the Effects of Sugar on the Hydration and Microstructure of Cements Pastes*, Cement and Concrete Research, 32, **2002**, 393 - 399.
 153. L. Zhang, L.J.J. Catalan, R.J. Balec, A.C. Larsen, H.H. Esmaili, S.D. Kinrade, *Effects of Saccharide Set Retarders on the Hydration of Ordinary Portland Cement and Pure Tricalcium Silicate*, Journal of the American Ceramic Society, 93 (1), **2010**, 279 - 287.
 154. J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, *Impact of Admixtures on the Hydration Kinetics of Portland Cement*, Cement and Concrete Research, 41, **2011**, 1289 - 1309.

155. B.J. Smith, A. Rawal, G.P. Funkhouser, L.R. Roberts, V. Gupta, J.N. Israelachvili, B.F. Chmelka, *Origins of Saccharide-dependent Hydration at Aluminate, Silicate, and Alumosilicate Surfaces*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 108 (22), **2011**, 8949 - 8954.
156. B.J. Smith, L.R. Roberts, G.P. Funkhouser, V. Gupta, B.F. Chmelka, *Reactions and Surface Interactions of Saccharides in Cement Slurries*, Langmuir, 28, **2012**, 14202 - 14217.
157. M. Bermudez, *Effect of Sugar on the Thickening Time of Cement Slurries*, in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Anaheim, California, USA, **2007**.
158. R. Dönges, *Entwicklung in der Herstellung und Anwendung von Celluloseethern*, Das Papier, 51, **1997**, 653 - 660.
159. M.A. Glaus, L.R.V. Loon, S. Achatz, A. Chodura, K. Fischer, *Degradation of Cellulosic Materials Under the Alkaline Conditions of a Cementitious Repository for Low and Intermediate Level Radioactive Waste Part I: Identification of Degradation Products*, Analytical Chimica Acta, 398, **1999**, 111 - 122.
160. K. Vercammen, M.A. Glaus, L.R.V. Loon, *Complexation of Calcium by α -Isosaccharinic Acid Under Alkaline Conditions*, Acta Chemica Scandinavica, 53, **1999**, 241 - 246.
161. J. Purchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, B. Ruot, *Alkaline Stability of Cellulose Ethers and Impact of Their Degradation Products on Cement Hydration*, Cement and Concrete Research, 36, **2006**, 1252 - 1256.
162. H.J. Weyer, I. Müller, B. Schmitt, D. Bosbach, A. Putnis, *Time-resolved Monitoring of Cement Hydration: Influence of Cellulose Ethers on Hydration Kinetics*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 238, **2005**, 102 - 106.
163. J. Purchez, A. Peschard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, F. Vallée, *HPMC and HEMC Influence on Cement Hydration*, Cement and Concrete Research, 36, **2006**, 288 - 294.
164. D.K. Crump, D.A. Wilson, *Set Retarding Additives for Cement from Aminomethylenephosphonic Acid Derivates*, US 4,468,252, **1984**.
165. E.B. Nelson, *Well Treating Process and Composition*, CA 1,216,742, **1987**.
166. J.D. Childs, D.L. Sutton, F.L. Sabins, R. Love, W.A. Weigand, *Well Cementing Methods and Compositions*, EP 0,177,308, **1991**.
167. D.A. Huddleston, *Set Retarding Additive for Cement Slurries*, US 5,417,759, **1995**.

168. E.B. Nelson, J.M. Casabonne, *New Method for Better Control of Cement Performance in High-Temperature Wells*, in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Washington D.C., USA, **1992**, SPE 24556.
169. J.M. Casabonne, M. Jouve, E.B. Nelson, *High Temperature Retarders for Oil Field Cements, Cement Slurries and Corresponding Cementing Processes*, US 5,503,671, **1996**.
170. V. Barlet-Gouedard, H. Hendriks, P. Maroy, *High Temperature Retarders for Oil Field Cements, Cement Slurries and Corresponding Cementing Processes*, US 5,503,672, **1996**.
171. M. Michaux, T. Pyatina, *Cement Retarders*, EP 1,886,980, **2010**.
172. M. Michaux, T. Pyatina, *Cement Retarder Systems, and Retarded Cement Compositions*, US 7,947,127, **2011**.
173. V.S. Ramachandran, M.S. Lowery, T. Wise, G.M. Polomark, *The Role of Phosphonates in the Hydration of Portland Cement*, *Materials and Structures*, **26**, **1993**, 425 - 432.
174. P.V. Coveney, R.J. Davey, J.L.W. Griffin, A. Whiting, *Molecular Design and Testing of Organophosphonates for Inhibition of Crystallisation of Ettringite and Cement Hydration*, *Chemical Communications*, **14**, **1998**, 1467 - 1468.
175. J.L.W. Griffin, P.V. Coveney, A. Whiting, R. Davey, *Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands for Specific Interaction with Crystalline Ettringite and Demonstration of a Viable Mechanism for the Setting of Cement*, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **2**, **1999**, 1973 - 1981.
176. L. Zhang, J. Zhuang, H. Liu, H.M. Li, Z. Zhao, *Terpolymerization and Performance of 2-Acrylamide-2-Methyl Propane Sulfonic Acid / Itaconic Acid / N-Vinyl-2-Pyrrolidone*, *Journal of Applied Polymer Science*, **117** (5), **2010**, 2951 - 1957.
177. L.E. Brothers, D.W. Lindsey, D.T. Terry, *Set Retarded Cement Compositions and Methods for Well Cementing*, US 4,941,536, **1990**.
178. L.E. Brothers, D.W. Lindsey, D.T. Terry, *Set Retarded Cement Compositions and Methods for Well Cementing*, US 5,049,288, **1991**.
179. K.A. Rodrigues, *Set Retarded Cement Compositions, Additives and Methods*, US 5,536,311, **1996**.
180. K.A. Rodrigues, *Set Retarding Cement Additive*, EP 0,633,390, **1999**.
181. B.R. Reddy, D.W. Gray, B.K. Wagh, J.P. Vijn, *Methods of Cementing in Subterranean Formations*, US 6,978,835, **2005**.
182. C.E. Bannister, V.M. Lawson, *Role of Cement Fluid Loss in Wellbore Completion*, in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Las Vegas, Nevada, USA, **1985**, SPE 14433.

183. X.M. Yang, M.M. Shama, *Formation Damage Caused by Cement Filtrates in Sandstone Cores*, SPE Production Engineering, 6 (4), **1991**, 399 - 405.
184. M.J. Economides, K.G. Nolte, *Reservoir Stimulation, 3rd Edition*, John Wiley & Sons: Chichester, England, United Kingdom, **2000**.
185. W.R.A. Vauck, H.A. Müller, *Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik, 11. überarbeitete und erweiterte Auflage*, Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
186. A. Brandl, *Die Interaktion zwischen CaAMPS[®]-co-NNDMA und Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat bei der Adsorption an Zement: Ein Beispiel für Zusatzmittelunverträglichkeiten und Wege zu deren Lösung*, Dissertation: Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2007**.
187. C. Fringant, J. Desbrières, M. Milas, M. Rinaudo, C. Joly, M. Escoubes, *Characterisation of Sorbed Water Molecules on Neutral and Ionic Polysaccharides*, International Journal of Biological Macromolecules, 18, **1996**, 281 - 286.
188. J.F. Eberhard, A. Park, *Portland Cement - Vinylidene Chloride Polymer Composition, Method of Making, and Method of Using*, US 2,819,239, **1958**.
189. G.W. Woodard, G.H. Merkle, *Composition of Hydraulic Cement and Polyvinyl Acetate and Use Thereof*, US 3,058,520, **1962**.
190. P.A. Parcevaux, B.M. Piot, C.J. Vercaemer, *Cement Compositions for Cementing Wells, Allowing Pressure Gas-Channeling in the Cemented Annulus to Be Controlled*, US 4,537,918, **1985**.
191. V. Barlet-Gouedard, B. Dargaud, A. Garnier, P. Marroy, *Cementing Compositions and the Application of Such Compositions to Cementing Oil or Analogous Wells*, US 6,312,515, **2001**.
192. J. Chatterji, R.S. Cromwell, B.J. King, D.C. Brenneis, R.J. Crook, *Stable Well Cementing Methods and Compositions*, US 6,641,660, **2003**.
193. J. Chatterji, B.J. King, P.L. Totten, D.D. Onan, *Resilient Well Cement Compositions and Methods*, US 5,795,924, **1998**.
194. R. Beckwith, *Depending on Guar for Shale Oil and Gas Development*, Journal of Petroleum Technology, 64 (12), **2012**, 44 - 55.
195. A. Audibert, J.F. Argillier, U. Pfeiffer, G. Molteni, *Well Cementing Method Using HMHPG Filtrate Reducer*, US 6,257,336, **2001**.
196. I.W. Alcorn, D. C. Bond, *Cementing Earth Bores*, US 2,469,353, **1949**.
197. F.J. Shell, R.A. Wynne, *Application of Low-Water-Loss Cement Slurries, in API Rocky Mountain District, Division of Production Spring Meeting*, Dencer, Colorado, USA, **1958**.
198. G.K. Greminger, *Hydraulic Cement Compositions for Wells*, US 2,844,480, **1958**.

199. J. Chatterji, B.G. Brake, *Water Loss Reducing Additives for Salt Water Cement Slurries*, UK 2,080,812, **1982**.
200. J. Chatterji, B.G. Brake, J.M. Tinsley, *Liquid Water Loss Reducing Additives for Cement Slurries*, US 4,466,837, **1984**.
201. F.E. Hook, *Aqueous Cement Slurry and Method of Use*, US 3,483,007, **1969**.
202. B. Dao, P. Vijn, *Environmentally Acceptable Cement Fluid Loss Additive*, in *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, Kuala Lumpur, Malaysia, **2002**, SPE 74088.
203. J.P. Vijn, B. Dao, M. Melbouci, *Environmentally Acceptable Well Cement Fluid Loss Control Additives, Compositions and Methods*, US 6,405,801, **2002**.
204. J. Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, P. Grosseau, *Some Aspects of Cellulose Ethers Influence on Water Transport and Porous Structure of Cement-Based Materials*, *Cement and Concrete Research*, 40, **2010**, 242 - 252.
205. L. Patural, P. Porion, H.V. Damme, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devés, *A Pulsed Field Gradient and NMR Imaging Investigations of the Water Retention Mechanism by Cellulose Ethers in Mortars*, *Cement and Concrete Research*, 40, **2010**, 1378 - 1385.
206. A. Jenni, M. Herwegh, R. Zurbriggen, T. Aberle, L. Holzer, *Quantitative Microstructure Analysis of Polymer-Modified Mortars*, *Journal of Microscopy*, 212 (2), **2003**, 186 - 196.
207. A. Jenni, R. Zurbriggen, L. Holzer, M. Herwegh, *Changes in Microstructures and Physical Properties of Polymer-Modified Mortars During Wet Storage*, *Cement and Concrete Research*, 36, **2006**, 79 - 90.
208. C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, *How Water Retention in Porous Media with Cellulose Ethers Works*, *Cement and Concrete Research*, 42, **2012**, 1501 - 1512.
209. D. Bülischen, J. Plank, *Role of Colloidal Polymer Associates for the Effectiveness of Hydroxyethyl Cellulose as a Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement*, *Journal of Applied Polymer Science*, 126, **2012**, E25 - E34.
210. D. Bülischen, J. Kainz, J. Plank, *Working Mechanism of Methyl Hydroxyethyl Cellulose (MHEC) as Water Retention Agent*, *Cement and Concrete Research*, 42, **2012**, 953 - 959.
211. D. Bülischen, J. Plank, *Mechanistic Study on Carboxymethyl Hydroxyethyl Cellulose as Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement*, *Journal of Applied Polymer Science*, 124, **2012**, 2340 - 2347.
212. C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, *Cellulose Ethers and Water Retention*, *Cement and Concrete Research*, 53, **2013**, 176 - 184.

213. H.T. Harrison, *Aqueous Cementing Composition Adaptable to High Turbulent Flow and Method of Cementing a Well Using Same*, US 3,409,080, **1968**.
214. R. Audebert, P. Maroy, J. Janca, H. Hendriks, *Chemically Crosslinked Polyvinyl Alcohol (PVA), and its Applications as a Fluid Loss Control Agent in Oil Fluids*, EP 0,705,850, **1998**.
215. J. Plank, F. Dugonic-Bilic, N.R. Lummer, T. Salami, *Working Mechanism of Poly(vinyl alcohol) Cement Fluid Loss Additive*, Journal of Applied Polymer Science, 117, **2010**, 2290 - 2298.
216. B.W. Hale, *Well Cementing Method Using Low Fluid-Loss Cement Slurry*, US 4,258,790, **1981**.
217. V.G. Boncan, R. Gandy, *Well Cementing Method Using an AM/AMPS Fluid Loss Additive Blend*, US 4,632,186, **1986**.
218. L.J. Scott, N. Gibson, D.L. Gibson, F.E. Hook, C.H. Kucera, *Cementing Composition and Well Cementing Process Employing Same*, US 3,511,314, **1970**.
219. D.L. Gibson, C.H. Kucera, *Low Water-Loss Aqueous Cement Slurry and Method of Use*, US 3,491,049, **1970**.
220. L.F. McKenzie, *Polyamine Fluid Loss Additive for Oil Well Cements*, US 4,482,383, **1984**.
221. F. Dugonjic-Bilic, J. Plank, *Polyelectrolyte Complexes from Polyethylene Imine / Acetone Formaldehyde Sulfite Polycondensates: A Novel Reagent for Effective Fluid Loss Control of Oil Well Cement Slurries*, Journal of Applied Polymer Science, 121, **2011**, 1262 - 1275.
222. D.N. Roark, A. Nugent, B.K. Bandlish, *Fluid Loss Control and Compositions for Use Therein*, EP 0,201,355, **1986**.
223. D.N. Roark, A. Nugent, B.K. Bandlish, *Fluid Loss Control in Well Cement Slurries*, US 4,698,380, **1987**.
224. L.J. Persinski, M.M. Cook, S.L. Adams, *Low Fluid Loss Cementing Compositions Containing Hydrolized Acrylamide/2-Acrylamide-2-Methylpropane Sulfonic Acid Derivate Copolymers and Their Use*, US 4,015,991, **1977**.
225. R. Oswald, V. Frenz, J. Tonhauser, A. Tardi, P. Marroy, F. L'Alloret, *Well Cementing Aids*, US 6,277,900, **2001**.
226. M.L. Walker, *Cement Fluid Loss Additive*, US 6,448,311, **2002**.
227. S.P. Rao, J.F. Burkhalter, *Hydrolytically Stable Polymers for Use in Oil Field Cementing Methods and Compositions*, US 4,555,269, **1985**.

228. M. Hille, W. Friede, H. Wittkus, F. Engelhardt, U. Riegel, *Cement Slurries for Deep Holes, with a Copolymer Content for Reducing the Water Loss*, US 4,587,283, **1986**.
229. J. Plank, A. Brandl, Y. Zhai, A. Franke, *Adsorption Behaviour and Effectiveness of Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as Cement Fluid Loss Additive in the Presence of Acetone-Formaldehyde-Sulfite Dispersant*, Journal of Applied Polymer Science, 102, **2006**, 4341 - 4347.
230. N.R. Lummer, F. Dugonjic-Bilic, J. Plank, *Effect of High Temperature and the Role of Sulfate on Adsorption Behaviour and Effectiveness of AMPS[®]-Based Cement Fluid Loss Polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 121, **2011**, 1086 - 1095.
231. S.E. Fry, J.D. Childs, L.E. Brothers, D.W. Lindsey, *Method of Reducing Fluid Loss in Cement Compositions Which May Contain Substantial Salt Concentrations*, US 4,676,317, **1987**.
232. O.T. Salami, J. Plank, *Synthesis, Effectiveness, and Working Mechanism of Humic Acid-(sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate-co-N,N-dimethyl acrylamide-co-acrylic acid) Graft Copolymer as High-Temperature Fluid Loss Additive in Oil Well Cementing*, Journal of Applied Polymer Science, 126, **2012**, 1449 - 1460.
233. O.T. Salami, J. Plank, *Preparation and Properties of a Dispersing Fluid Loss Additive Based on Humic Acid Graft Copolymer Suitable for Cementing High Temperature (200 °C) Oil Wells*, Journal of Applied Polymer Science, 129, **2013**, 2544 - 2553.
234. M. Stephens, *Fluid Loss Additives for Well Cementing Compositions*, US 5,294,651, **1994**.
235. K.A. Bair, F. Chen, M. Melbouci, T.S. Young, D.K. Loo, *Polymeric Fluid Loss Additives and Method of Use Thereof*, US 6,590,050, **2003**.
236. Q. Chu, P. Luo, Q. Zhao, J. Feng, X. Kuang, D. Wang, *Application of a New Family of Organosilicon Quadripolymer as a Fluid Loss Additive for Drilling Fluid at High Temperature*, Journal of Applied Polymer Science, 128, **2013**, 28 - 40.
237. J. Plank, N.R. Lummer, F. Dugonjic-Bilic, *Competitive Adsorption Between an AMPS[®]-Based Fluid Loss Polymer and Welan Gum Biopolymer in Oil Well Cement*, Journal of Applied Polymer Science, 116, **2010**, 2913 - 2919.
238. J. Plank, F. Dugonjic-Bilic, N.R. Lummer, *Modification of the Molar Anionic Charge Density of Acetone-Formaldehyde-Sulfite Dispersant to Improve Adsorption Behaviour and Effectiveness in the Presence of CaAMPS[®]-co-NDMA Cement Fluid Loss Polymer*, Journal of Applied Polymer Science, 111, **2009**, 2018 - 2024.
239. J. Plank, A. Brandl, N.R. Lummer, *Effect of Different Anchor Groups on Adsorption Behaviour and Effectiveness of Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-*

- Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as Cement Fluid Loss Additive in Presence of Acetone-Formaldehyde-Sulfite Dispersant*, Journal of Applied Polymer Science, 106, **2007**, 3889 - 3894.
240. J. Plank, F. Dugonjic-Bilic, N.R. Lummer, *Impact of the Steric Position of Phosphonate Groups in Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate-co-2-x-phosphonate) on its Adsorbed Conformation on Cement: Comparison of Vinylphosphonic Acid and 2-Acrylamido-2-methylpropanephosphonate Modified Terpolymers*, Journal of Applied Polymer Science, 115, **2010**, 1758 - 1768.
241. L.B. McCusker, R.B.V. Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *Rietveld Refinement Guidelines*, Journal of Applied Crystallography, 32, **1999**, 36 - 50.
242. B. Franke, *Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 247, **1941**, 180 - 184.
243. M.B. Huglin, in *Polymer Handbook, 3rd Edition*, J. Brandrup and E. Immergut, Editors., Wiley: New York, USA, **1989**.
244. P.R. Gupta, D.A.I. Goring, *Physicochemical Studies of Alkali Lignins*, Canadian Journal of Chemistry, 38, **1960**, 270 - 279.
245. C.M. Fernyhough, R.N. Young, A.J. Ryan, L.R. Hutchings, *Synthesis and Characterisation of Poly(sodium 4-Styrenesulfonate) Combs*, Polymer, 47, **2006**, 3455 - 3463.
246. *Instruction Manual: Roller Oven with Programmable Timer and Circulating Fan*, OFITE Testing Equipment: Houston, Texas, USA, **2013**.
247. *Instruction Manual: Aging Cells*, OFITE Testing Equipment: Houston, Texas, USA, **2012**.
248. *API Recommended Practice 10B-2, 1st Edition*, American Petroleum Institute: Washington, USA, **2005**.
249. *Instruction Manual: Model 35 Viscometer*, Fann Instruments Company: Tulsa, Oklahoma, USA, **2013**.
250. *Instruction Manual: Complete HTHP Filter Press*, OFI Testing Equipment: Houston, Texas, USA, **2011**.
251. *Brochure: Model 7120 Stirred Fluid Loss Cell*, Chandler Engineering Company: Broken Arrow, Oklahoma, USA, **2001**.
252. *Sales Information HALAD-413[®] Fluid Loss Additive*, Halliburton: USA, **2007**.
253. *Sales Information HR-5[®]*, Halliburton: USA, **2007**.
254. *Sales Information HR-25[®] Cement Retarder*, Halliburton: USA, **2007**.
255. *Sales Information: SCR-100TM Cement Retarder*, Halliburton: USA, **2010**.

256. M. Collepari, M. Corradi, M. Valente, *Influence of Polymerization of Sulfonated Naphthalene Condensate and its Interaction with Cement, in Developments in the Use of Superplasticizer, ACI SP-68, 1981, 485.*
257. M.S. Kim, S.K. Kim, J.Y. Lee, S.H. Cho, K.H. Lee, J. Kim, S.S. Lee, *Synthesis of Polystyrene Nanoparticles with Monodisperse Size Distribution and Positive Surface Charge Using Metal Stearates, Macromolecular Research, 16 (2), 2008, 178 - 181.*
258. C. Tiemeyer, *Untersuchungen zu Zement-Additiv- und Additiv-Additiv-Interaktionen am Beispiel des Wasserretentionsmittels CaAMPS[®]-co-CaAHPS-co-NNDMA und des Hydratationsverzögerers NaAMPS[®]-co-Itaconsäure, Diplomarbeit: Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, 2010.*
259. R.W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Interscience Publishers: New York, USA, 1968.*