



## **Technische Universität München**

Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Bauchemie

### **Untersuchungen zur Interaktion von synthetischen und natürlichen Polymeren mit Zement, Metallkomplexen und Metalloxiid-Nanopartikeln für die unkonventionelle Förderung von Kohlenwasserstoffen**

**Thomas Andreas Hurnaus**

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: Prof. Dr. Michael Schuster

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Johann P. Plank  
2. Prof. Dr. Cordt Zollfrank  
3. Prof. Dr. Herbert Hofstätter (schriftliche Beurteilung)  
Prof. Dr. Corinna Hess (mündliche Prüfung)

Die Dissertation wurde am 09.02.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 10.05.2017 angenommen.

## Danksagung

---

Die im Rahmen dieser Dissertation aufgeführten Forschungsergebnisse wurden im Zeitraum von Oktober 2013 bis Dezember 2016 am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München erzielt.

Besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

### **Herrn Prof. Dr. Johann Plank**

für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl, die interessante und herausfordernde Themenstellung, die vielen wissenschaftlichen Diskussionen sowie die unermüdliche Betreuung dieser Doktorarbeit. Das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die aufrichtige Unterstützung hat die Forschungsarbeit im Rahmen dieser Dissertation zu einem Hobby werden lassen. Darüber hinaus bin ich sehr dankbar für die vielen Ratschläge und Denkanstöße, welche maßgeblich zu meiner persönlichen Weiterentwicklung beigetragen haben.

## Danksagung

---

Meinen Studienfreunden **Manuel Ilg** und **Peter Hintermeier** sowie meinen Laborkollegen **Timon Echt, Mouala Moumin, Stefanie Gruber** und **Laura Severin** aus dem Ölfeld-Labor danke ich für die Unterstützung, das stets offene Ohr sowie die vielen Erlebnisse in und um den Lehrstuhl herum. Eure Präsenz motivierte mich täglich und ließ Misserfolge schnell vergessen. Es war sehr schön, mit euch zusammenzuarbeiten und ich schätze mich glücklich, euch als Freunde zu haben. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei **Johannes Stecher** für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der phosphatmodifizierten Additive sowie die oft lustige Vorbereitung und Durchführung der Experimente im Rahmen der Faschings- und Experimentalvorlesung.

Meinen Vorgängern **Dr. Constantin Tiemeyer, Dr. Alex Lange, Dr. Stefan Baueregger, Dr. Markus Meier, Dr. Julia Pickelmann, Dr. Johanna de Reese, Dr. Tobias Kornprobst, Dr. Oyewole Taye Salami** und **Thomas Pavlitschek** gilt mein herzlicher Dank für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Einarbeitung in das interessante Themengebiet der Bauchemie sowie in die vielen Messgeräte des Lehrstuhls.

Ferner gilt mein Dank auch allen anderen Kollegen am Lehrstuhl (**Dr. Lei Lei, Prof. Dr. Xiujiang Pang, Dr. Oksana Storcheva, Vipasri Kanchanason, Somruedee Klaithong, Dagmar Lettrich, Wenjun Li, Jingnu Liu, Maike Müller, Markus Schönlein, Tongwei Wang, Haijing Yang**) für die äußerst angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre. Der „neuen Generation“ am Lehrstuhl mit **My Linh Vo, Claudia Chomyn, Alexander Engbert, Marlene Schmid, Florian Hartmann** und **Christopher Schiefer** wünsche ich für die Zukunft alles Gute.

## Danksagung

---

Meinen Forschungspraktikanten **Daniel Pritzl**, **Harry Renges**, **Andreas Wimmer**, **Simon Kaiser**, **Stefanie Gruber**, **Magdalena Dinkel**, **Florian Hartmann**, **Alexander Engbert**, **Daniel Göhl**, **Matthias Theobald** sowie meinen Bachelor-Studenten **Laura Meyer** und **Andrew Ang** danke ich für ihr Interesse und ihren hochmotivierten Einsatz während ihrer Mitarbeit.

Ein besonders großes Dankeschön möchte ich auch an **Dr. Marianne Hanzlik** vom Fachbereich Elektronenmikroskopie der Technischen Universität München für die Aufnahme von TEM-Bildern und **Dr. Marco Marenchino** von der Firma Malvern für die Unterstützung bei der Auswertung von ITC-Daten richten. Besonderer Dank gilt auch dem Lehrstuhl für Biotechnologie der Technischen Universität München, insbesondere **Prof. Dr. Johannes Buchner** sowie **Dr. Sandrine Stiegler**, für die Einweisung und Bereitstellung des ITC-Messgerätes.

Bei den Firmen BASF, Evonik, Dyckerhoff, Halliburton, HeidelbergCement, Lubrizol, SE Tylose und Quarzwerke bedanke ich mich für die Unterstützung mit Chemikalien und Zement. Dem DAAD gilt mein Dank für die Finanzierung meiner Konferenzreise nach Houston sowie der GDCh für den finanziellen Beitrag zum Tagungsbesuch in Weimar.

Meinen Brüdern **Markus Hurnaus** mit Frau **Susanne** und Tochter **Johanna** sowie **Josef Hurnaus** mit Freundin **Anna** danke ich für die Unterstützung und die vielen positiven Ablenkungen vom Laboralltag. Mein größter Dank gilt meinen Eltern **Birgit** und **Josef Hurnaus**, die immer für mich da waren und mich stets motivierten. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

### Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit basiert auf folgenden **wissenschaftlichen Veröffentlichungen** mit den Nummern 1 – 5:

#### Konferenzbeitrag mit Review-Verfahren:

#1 T. Hurnaus, J. Plank

*Crosslinking of Guar and HPG Based Fracturing Fluids Using ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles*

SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173778-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.

#### Journal-Artikel mit Review-Verfahren:

#2 T. Hurnaus, J. Plank

*Behavior of Titania Nanoparticles in Cross-linking Hydroxypropyl Guar Used in Hydraulic Fracturing Fluids For Oil Recovery*

ACS energy & fuels, 29, **2015**, 3601-3608.

#3 T. Hurnaus, J. Plank

*An ITC Study on the Interaction Energy Between Galactomannan Biopolymers and Selected MO<sub>2</sub> Nanoparticles in Hydrogels*

ChemistrySelect, 1, **2016**, 1804-1809.

#4 T. Hurnaus, J. Plank

*Synthesis, Characterization and Performance of a Novel Phosphate-Modified Fluid Loss Additive Useful in Oil Well Cementing*

Journal of Natural Gas Science and Engineering, 36, **2016**, 165-174.

### Eingereichte Veröffentlichung in einem Journal mit Review-Verfahren:

- #5 T. Hurnaus, J. Plank  
*Adsorption of Non-Ionic Cellulose Ethers on Cement Revisited*  
Cement and Concrete Research, **2016**, im Review-Verfahren.

### Weitere Veröffentlichungen zu den Themengebieten dieser Arbeit:

- #6 T. Echt, O. T. Salami, T. Hurnaus, J. Plank  
*Salt Cementing Systems: Effect of Specific Ions on the Performance of High Temperature Cement Fluid Loss Polymers*  
SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173764-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- #7 J. Plank, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, T. Echt  
*Temperature-Induced Changes in the Solved Conformation of Cement Fluid Loss Polymers and the Consequences for Their Performance*  
SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173796-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- #8 T. Echt, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, J. Plank  
*Synergistische und Antagonistische Wechselwirkungen zwischen Zusatzmitteln im Tiefbohrzement*  
DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2014 – Fachbereich Aufsuchung und Gewinnung, DGMK-Tagungsbericht, 1, **2014**, 637-646.
- #9 T. Hurnaus, T. Echt, J. Plank  
*Synthesis, Properties and HT Performance of a Novel Cement Fluid Loss Polymer Modified With Phosphate Groups*  
SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-184552-MS, **2017**, Montgomery, Texas.

### Sonstige Veröffentlichung im Rahmen einer Kooperation mit der Firma Denka/Japan:

#10 H. Hara, T. Higuchi, M. Morioka, T. Hurnaus, J. Plank, E. Sakai

*Influence of Sulfate on Physical Properties of Quick-Hardening Cement Compounds*

In: Calcium Aluminates – Proceedings of the International Conference 2014 in Avignon (France), Hrsg. C. Fentiman, R. Mangabhai, K. Scrivener, IHS BRE Press: Garston (UK), **2014**, 459-469.

Diese weiteren Arbeiten (Publikationen #6 – #10) sind als Anhang beigefügt. Sie werden im Rahmen dieser Dissertation jedoch nicht näher diskutiert.

### Abkürzungsverzeichnis

AFS	Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
ATBS	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
AA	Acrylsäure
APEG	$\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypoly(ethylenglykol)
API	American Petroleum Institute
AFM	atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
bbl	Barrel (engl. „blue barrel“)
pK <sub>B</sub>	Basenkonstante
bwoc	by weight of cement (bezogen auf den Zementgehalt)
CMHPG	Carboxymethylhydroxypropylguar
cp	centipoise
Da	Dalton
D	Darcy
DS	degree of substitution (Substitutionsgrad)
DLVO	<i>Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek</i>
DLS	Dynamische Lichtstreuung
p	Druck
d <sub>50</sub> -Wert	50 % der Partikel besitzen eine Größe unter diesem Wert
(E)SEM	(environmental) scanning electron microscope
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FLA	fluid loss additive (Wasserretentionsmittel)
M.%	Gewichtsprozent
T <sub>G</sub>	Glasübergangstemperatur
HF	Hydraulic Fracturing
HEG	Hydroxyethylguar
HPG	Hydroxypropylguar
ITC	Isothermale Titrationskalorimetrie



## Abkürzungsverzeichnis

---

J	Joule
FTIR	<i>Fourier</i> -Transformations-Infrarotspektroskopie
kcal	Kilokalorie
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
MADIX	macromolecular design via interchange of xanthates
MAS	Magic-Angle-Spinning (Rotation im magischen Winkel)
ME	2-(Methacryloxy)ethanol
MEP	2-(Methacryloxy)ethylphosphat
MHEC / MHPC	Methylhydroxyethylcellulose / Methylhydroxypropylcellulose
Mn	zahlenmittlere Molmasse
MS	molar degree of substitution (molarer Substitutionsgrad)
NSF	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
niCE	nichtionische Celluloseether
NNDMA	N,N-Dimethylacrylamid
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
e	Polarität
Pa	Pascal
PCE	Polycarboxylatether
PDI	Polydispersität
PEI	Polyethylenimin
PVA	Polyvinylalkohol
Q	Reaktivität
SEC	size exclusion chromatography (Größenausschlusschromatographie)
TOC	total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
w/z-Wert	Wasser zu Zement Wert
WTI	West Texas Intermediate
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

## Notation in der Zementchemie

Für die Zusammensetzung der Mineralphasen hat sich in der Zementchemie eine eigene Kurzschreibweise etabliert. Dabei werden anstatt der üblichen chemischen Elementsymbole spezielle Abkürzungen für die Oxide verwendet. Im Nachfolgenden sind die für diese Arbeit relevanten Abkürzungen aufgeführt:

Abkürzung	Oxid
A	Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
C	Calciumoxid ( $\text{CaO}$ )
F	Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
H	Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ )
S	Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ )
$\bar{\text{S}}$	Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ )

Auf der Grundlage obiger Abkürzungen können Mineral-/Klinkerphasen wie folgt dargestellt werden:

Abkürzung	Mineral-/Klinkerphase
$\text{C}_3\text{S}$	Tricalciumsilikat $\{3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}\}$
$\text{C}_2\text{S}$	Dicalciumsilikat $\{2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{Ca}_2\text{SiO}_4\}$
$\text{C}_3\text{A}$	Tricalciumaluminat $\{3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ca}_9(\text{Al}_6\text{O}_{18})\}$
$\text{C}_4\text{AF}$	Tetracalciumaluminatferrit $\{4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}\}$
CH	Calciumhydroxid $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$
$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	Gips $\{\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}\}$
C-S-H	Calciumsilikathydratphase $\{x \text{ CaO} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}\}$
C-A-H	Calciumaluminathydratphase $\{x \text{ CaO} \cdot y \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{ H}_2\text{O}\}$
$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{32}$	Ettringit $\{[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$	Monosulfat $\{[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Aufgabenstellung und Motivation .....</b>	<b>4</b>
<b>3. Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik .....</b>	<b>7</b>
3.1. Ablauf einer unkonventionellen Kohlenwasserstoffförderung mittels Hydraulic Fracturing .....	7
3.2. Tiefbohrzementierung .....	9
3.2.1. Ablauf bei der Zementierung einer Tiefbohrung .....	9
3.2.2. Herstellung und Hydratation von Portlandzement .....	10
3.2.3. Besonderheiten von Tiefbohrzement.....	14
3.2.4. Additive für die Tiefbohrzementierung .....	17
3.3. Wasserretentionsmittel für die Tiefbohrzementierung.....	23
3.3.1. Funktion und Prüfung.....	23
3.3.2. Wirkmechanismen nach <i>Darcy</i> und <i>Desbrières</i> .....	26
3.3.3. Wichtige Vertreter der FLA und ihre Wirkmechanismen .....	28
3.3.4. ATBS-co-NNDMA als Wasserretentionsmittel.....	35
3.3.4.1. Wirkmechanismus und Interaktion mit anderen Additiven.....	35
3.3.4.2. Copolymerisation von ATBS und NNDMA.....	40
3.3.5. Nichtionische Celluloseether als Wasserretentionsmittel .....	45
3.3.5.1. Herstellung und charakteristische Eigenschaften .....	45
3.3.5.2. Wirkmechanismus und Interaktion mit Zement.....	49
3.4. Stimulation durch Hydraulic Fracturing .....	52
3.4.1. Notwendigkeit.....	52
3.4.2. Ablauf einer Stimulation .....	54
3.4.3. Arten von Frac-Fluiden .....	55
3.4.4. Zusammensetzung eines wasserbasierten, vernetzten Frac-Fluids .....	59
3.5. Vernetzung wasserbasierter Frac-Fluide .....	64
3.5.1. Verdickungsmittel.....	64
3.5.2. Vernetzer.....	68
3.5.2.1. Notwendigkeit und Charakteristika der Vernetzung.....	68
3.5.2.2. Borverbindungen.....	71
3.5.2.3. Metallkomplexe der 4. Nebengruppe .....	75

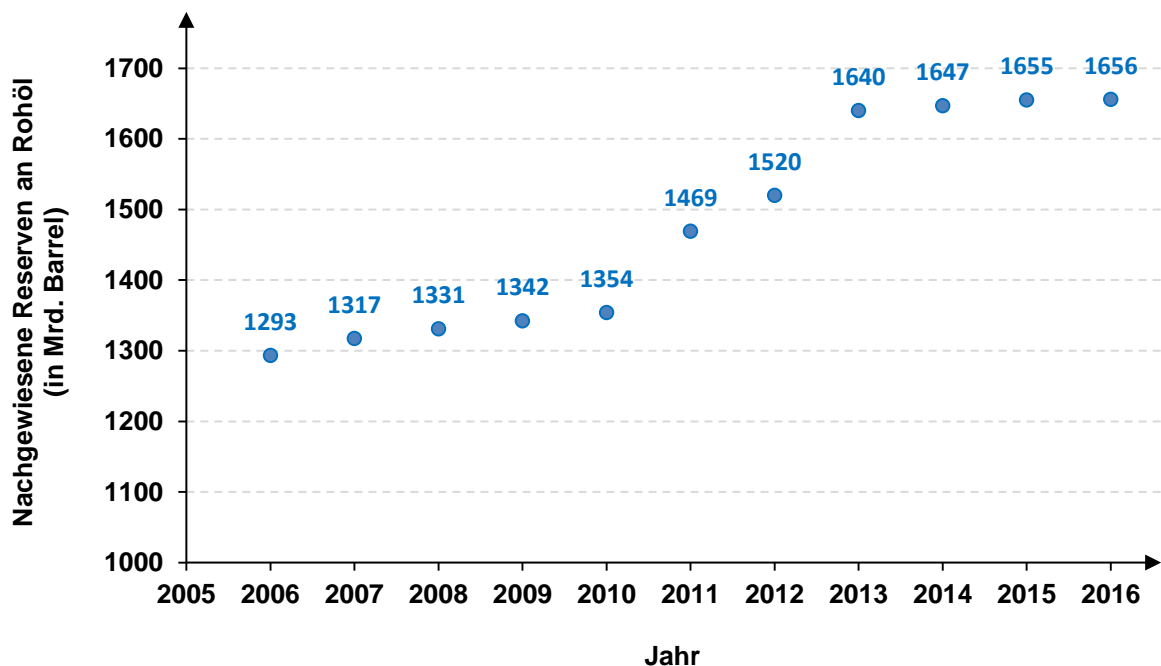
## Inhaltsverzeichnis

---

3.5.3. Mechanismus der Vernetzung mit Metallkomplexen der 4. Nebengruppe .....	78
3.5.3.1. Aktueller Wissensstand .....	78
3.5.3.2. Grundlagen zur Synthese kleiner, monodisperser Metalloxid-Nanopartikel .....	80
3.5.3.3. Grundlagen zur Untersuchung von Nanopartikel-Polymer-Interaktionen .....	87
<b>4. Experimenteller Teil .....</b>	<b>93</b>
<b>5. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>96</b>
5.1. Studie zum Mechanismus der Vernetzung von Guar Gum und HPG mittels Metallkomplexen der 4. Nebengruppe .....	96
5.2. Wirkmechanismus der Vernetzung von HPG mit TiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln .....	114
5.3. Untersuchung der thermodynamischen Parameter der Interaktion von Metalloxid-Nanopartikeln mit den Polysacchariden Guar Gum und HPG .....	126
5.4. Synthese, Charakterisierung und Wirkmechanismus eines neuartigen phosphatmodifizierten ATBS-basierten Wasserretentionsmittels .....	152
5.5. Untersuchung der Adsorption von nichtionischen Celluloseethern auf Zement .....	166
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>198</b>
<b>7. Summary and Outlook .....</b>	<b>202</b>
<b>8. Literaturliste .....</b>	<b>205</b>
<b>9. Anhang .....</b>	<b>226</b>

## 1. Einleitung

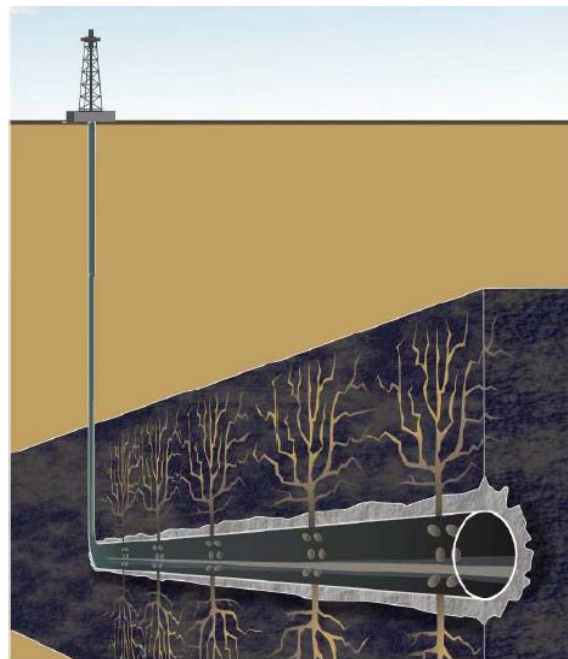
Im Jahr 2008 sorgte eine Studie des höchst anerkannten *CHATAM HOUSE* (ehemals „*The Royal Institute of International Affairs*“) weltweit für Aufsehen. Darin wurde innerhalb der nächsten 5 – 10 Jahre eine extreme Ölknappheit mit Ölpreisen von bis zu \$ 200/bbl vorhergesagt [1]. Heute, im Jahr 2016, kann davon keine Rede mehr sein, da die förderbaren Mengen an Öl kontinuierlich zunehmen (siehe **Abbildung 1**). Damit verbunden ist eine Abnahme des WTI Ölpreises von ~ \$ 133 im Juni 2008 auf ~ \$ 46 im August 2016. Möglich gemacht hat dies die unkonventionelle Förderung von Öl aus Schiefergestein und Kohleflözen [2 – 4].



**Abbildung 1:** Entwicklung der nachgewiesenen Reserven an Rohöl (in Mrd. Barrel) im Zeitraum zwischen 2006 und 2016, Daten entnommen aus [2].

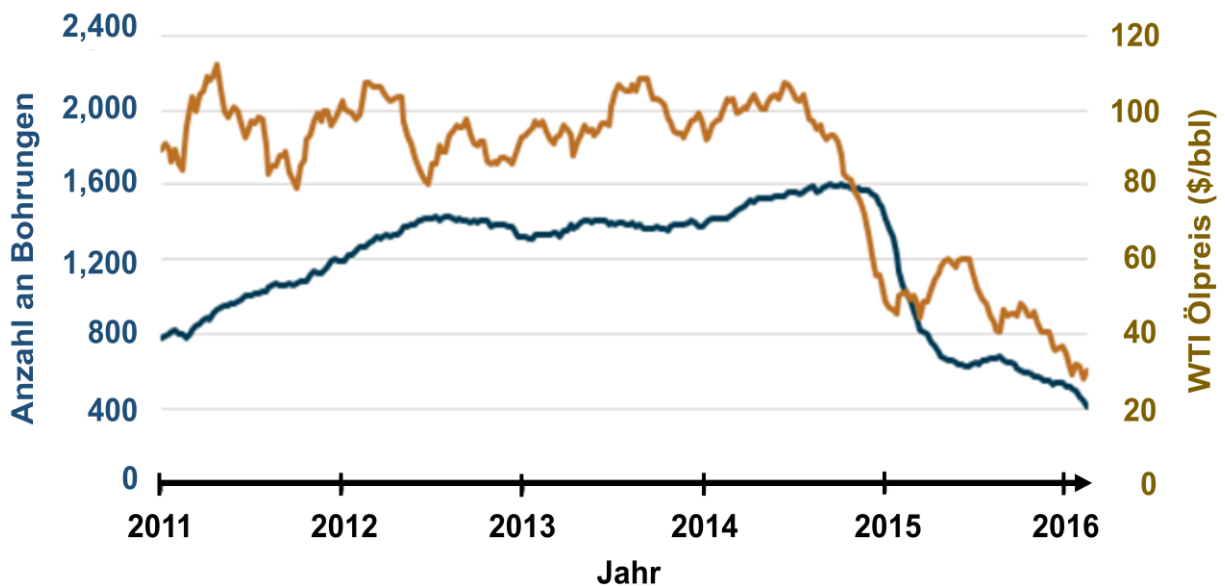
Gemäß einer aktuellen Schätzung lagern weltweit ca. 420 Mrd. bbl Öl und 220 Bill. m<sup>3</sup> Gas in diesen Gesteinsformationen [5]. Aufgrund einer zu geringen Permeabilität ( $10^{-9}$  –  $10^{-5}$  D) können diese Vorkommen aber nicht mit konventionellen Methoden gefördert werden,

wodurch sie lange Zeit nur wenig Beachtung fanden [6]. Im Jahr 1982 erkannte der Texaner *George P. Mitchell* das Potential dieser Lagerstätten und untersuchte systematisch ihre Fördermöglichkeiten [7]. Für die Lösung dieses ambitionierten Ziels bediente er sich einer etablierten Technologie mit der Bezeichnung „Hydraulic Fracturing“. Hydraulic Fracturing (= HF), in den Medien auch „Fracking“ genannt, wurde erstmals 1947 in den USA angewandt und seitdem bei mehr als 1 Mio. Bohrungen zur Erhöhung der Produktivität konventioneller Lagerstätten wie zum Beispiel Sand- oder Kalkstein eingesetzt [8]. Die Stimulation beruht auf dem Einpumpen eines meist mit Polysacchariden verdickten und mit Sand versetzten wässrigen Gels unter hohem Druck, wodurch Risse mit einer Länge von 30 – 100 m und einer Breite von in etwa 2 cm erzeugt werden, in denen das Öl oder Gas später zum Bohrloch fließen kann [9]. *Mitchell* übertrug diese Technologie nicht nur auf unkonventionelle Formationen, sondern kombinierte sie erstmals mit der Horizontalbohrtechnik. Dadurch können entlang des Bohrlochs genügend viele Risse erzeugt werden, um eine wirtschaftliche Menge an Öl oder Gas zu fördern (vgl. **Abbildung 2**) [10].



**Abbildung 2.** Prinzip der Förderung von Erdöl und -gas aus Schiefergestein mittels Hydraulic Fracturing [11].

Nach erfolgreicher Erprobung dieses Verfahrens 1997 im Barnett-Schiefergestein von Texas (sog. Barnett shale) folgten massive Investitionen in die Förderung von Schieferöl und -gas [12]. **Abbildung 3** zeigt die im Zeitraum von 2011 bis 2014 stark zunehmenden Bohraktivitäten für die Förderung von Öl innerhalb der USA.



**Abbildung 3:** Entwicklung des WTI Ölpreises und der Bohraktivitäten für die Förderung von Öl im Zeitraum von 2011 bis 2016 [13].

Daraus resultierten günstige Energiepreise, eine geringere Abhängigkeit von Ölimporten sowie die Schaffung neuer Arbeitsplätze im Energiesektor. Dieses unter dem Begriff „shale boom“ bekannte Wirtschaftswachstum innerhalb den USA stellt die unkonventionelle Schieferöl/-gasförderung aber vor sehr große Herausforderungen [14]. So zwingt der durch den eigenen Erfolg befeuete Preisverfall bei Öl und Gas (vgl. Zeitraum 2015 – 2016 in **Abbildung 3**) die Fracking-Betreiber zu immer weiteren Kostenoptimierungen [15]. Zeitgleich verstärkte sich das mediale Interesse an der fälschlicherweise als neu eingestuft Technologie. Schnell wurde HF zur großen Gefahr für Mensch und Umwelt stilisiert und dies

anhand von Phänomenen wie brennendem Wasser aus dem Wasserhahn, Erdbeben oder die Verunreinigung von Grundwasser durch Chemikalien, welche dem Fracking zugeschrieben wurden. Dies, in Kombination mit einer fehlenden Informationspolitik seitens der Öl- und Gasindustrie, schürte Ängste innerhalb der Bevölkerung und löste eine stark ablehnende Haltung aus [16].

Dem gegenüber stehen verschiedenste wissenschaftliche Studien, welche zu dem Schluss kommen, dass die unkonventionelle Förderung von Öl und Gas mittels HF eine beherrschbare und für die Zukunft essentielle Methode ist [17 – 19]. Dabei werden auch die oben erwähnten Mythen seitens der Medien widerlegt. So stellte sich zum Beispiel heraus, dass brennende Wasserhähne in der Nähe von unkonventionellen Schiefergasförderungen, wie im Bundesstaat Colorado vereinzelt beobachtet, nicht auf HF, sondern vielmehr auf natürliche Methanquellen in der Nähe der Trinkwasservorkommen zurückzuführen sind [19]. Auch der Fund von Chemikalien im Grundwasser in der Nähe des Marcellus Schiefergebiets beruht nicht – wie von vielen Medien behauptet – auf der Stimulation mittels HF, sondern auf einer durch menschliches Versagen unbeachteten Leckage in einem Auffangbehälter für Abwässer [20].

## **2. Aufgabenstellung und Motivation**

Dennoch sind sich viele Experten einig, dass für eine nachhaltige Etablierung der unkonventionellen Kohlenwasserstoffförderung mittels HF, auch außerhalb den USA, intensive wissenschaftliche Forschung nötig ist. Einerseits, um die Technologie sicherer sowie umweltfreundlicher zu machen und andererseits, um die Bevölkerung zuversichtlich zu stimmen, dass eventuelle Risiken dieser Technologie sorgfältig identifiziert und eliminiert wurden [17 – 19].



Ein wichtiger Punkt ist der mit 13.7 – 23.8 Mio. Liter pro Bohrloch anfallende Frischwasserverbrauch [18, 21, 22]. Ein Teil dieser eingesetzten Wassermenge wird aus dem Bohrloch zurückgefördert (sog. flowback) und aufgrund von Verunreinigungen (z. B. Salze, Kohlenwasserstoffe, suspendierte Feststoffpartikel sowie Reste des zur Stimulation verwendeten Gels) zusammen mit dem bei der Förderung anfallendem Wasser (sog. produced water) in bestehende, ausgebeutete Lagerstätten entsorgt. Zur Reduzierung des Wasserverbrauchs wird aktuell an einer Wiederverwendung von flowback und produced water geforscht [23, 24]. Dabei sollen diese nach wenigen Aufarbeitungsschritten erneut zur HF Stimulation eingesetzt werden können. Problematisch hierbei ist die für die Stimulation teilweise notwendige Viskositätserhöhung des sog. Frac-Fluids anhand der Vernetzung von Polysacchariden mit Bor-, Titan- und Zirkoniumverbindungen, da dieser Prozess sehr empfindlich hinsichtlich der Wasserqualität ist. Im Speziellen können bereits geringste Mengen an Ionen die Vernetzung und damit die Viskositätserhöhung inhibieren und so eine erfolgreiche Stimulation gefährden [25 – 28]. Ein fundiertes Wissen hinsichtlich des Mechanismus der Vernetzung ist daher unerlässlich, um zukünftig das Anmachwasser (zum Beispiel durch Aufreinigung des flowbacks/produced water) oder die Vernetzer selbst so zu optimieren, dass sie auch im flowback oder produced water mit dem Biopolymer zuverlässig interagieren. Aktuell existieren zum Mechanismus der Vernetzung mittels Metallkomplexen der 4. Nebengruppe allerdings kaum wissenschaftliche Untersuchungen. Lediglich in Patenten finden sich Vorschläge wieder. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der Vernetzungsmechanismus von Guar und dessen Derivaten, welche die am häufigsten verwendeten Polysaccharide repräsentieren, mit Titan- und Zirkoniumkomplexen untersucht.

Neben der Stimulation selbst stellt auch die dafür notwendige Bohrerherstellung ein entscheidendes Forschungsgebiet dar. So muss das Bohrloch durch das Einzementieren von Stahlrohren abgedichtet werden, damit das Frac-Fluid nicht zu Grundwasservorkommen migrieren und diese verunreinigen kann [18]. Aufgrund der im Bohrloch herrschenden, sehr anspruchsvollen Bedingungen wie zum Beispiel hohe Temperatur und Druck werden für die

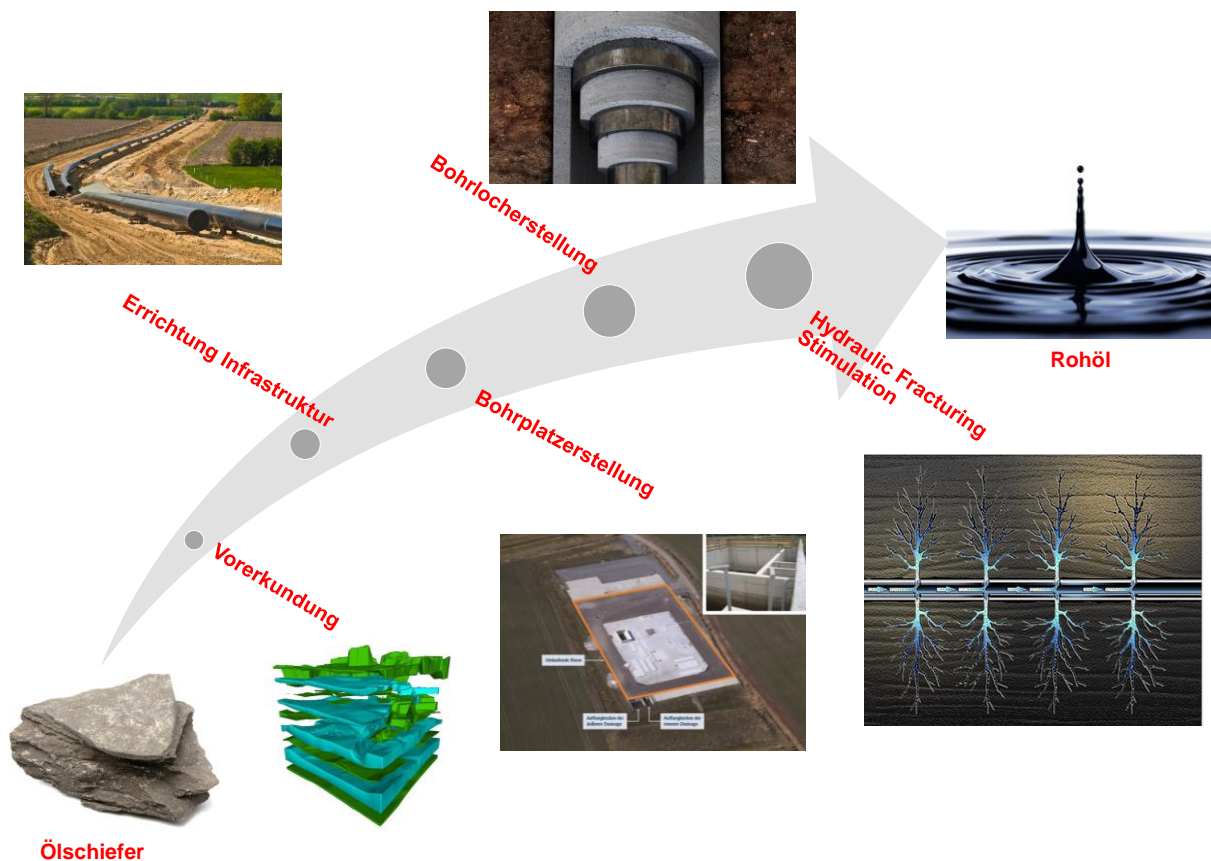
Zementierung Zementschlämmen mit verschiedensten Additiven eingesetzt. Eine wichtige Gruppe dieser Additive sind die Wasserretentionsmittel (sog. fluid loss additives, FLA). Sie verhindern den Wasserverlust der Zementschlämme beim Verpumpen im Bohrloch entlang von porösen Gesteinsformationen [29]. Synthetische FLA auf Basis des Monomers 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (ATBS) zeigen häufig eine verminderte Wirksamkeit in Anwesenheit von anderen Additiven. Neben der Untersuchung dieser Additiv-Additiv-Interaktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit zur Verbesserung eines ATBS-basierten FLA mittels Einbau eines Phosphatmonomers erforscht.

Für die Tiefbohrzementierung werden häufig auch nichtionische Celluloseether (z.B. Methylhydroxyethylcellulose) verwendet. Im Gegensatz zu anderen Additiven ist ihre Interaktion mit Zement noch weitestgehend ungeklärt. Die wissenschaftliche Literatur divergiert dabei von der Möglichkeit einer Adsorption über Wasserstoffbrücken, Calciumkomplexierung, elektrostatischer oder hydrophober Wechselwirkungen bis hin zu keiner Interaktion. In dieser Arbeit sollte daher herausgefunden werden, ob nichtionische Celluloseether mit Zement interagieren und falls ja, welcher Mechanismus zugrunde liegt.

### 3. Theoretischer Hintergrund und Stand der Technik

#### 3.1. Ablauf einer unkonventionellen Kohlenwasserstoffförderung mittels Hydraulic Fracturing

Die Stimulation von Lagerstätten für Schieferöl oder –gas mittels HF kommt erst zur Anwendung, nachdem gemäß etablierter Standards eine Vorerkundung des Untergrundes gefolgt von der Errichtung eines stabilen Bohrlochs durchgeführt wurde. Nachfolgendes Schema fasst die wesentlichen Schritte für die Förderung von Schieferöl mittels HF zusammen [18]:



**Abbildung 4:** Vorgehensweise bei der unkonventionellen Schieferölförderung mittels HF; Bilder teilweise aus [18] entnommen.

Bei der Vorerkundung des Untergrunds sollen potentielle Gefahrenquellen, wie zum Beispiel benachbarte Grundwasservorkommen, eine geeignete Bohrlokation und das zur Förderung bestmöglich passende Bohrdesign ermittelt werden. Dazu wird auf der Grundlage von Tiefenreflexionsseismik und Magnetotellurik ein 3D-Abbild des Untergrundes erstellt. Auf der Basis dieser Daten erfolgt die Erschließung des entsprechenden Areals. Diese umfasst die Höhenanpassung/Glättung der Landschaft und die Anlegung einer Infrastruktur, um die Ausrüstung antransportieren zu können. Der Bohrplatz wird üblicherweise auf einer Fläche von 0.7 bis 1.0 Hektar errichtet und mit einer Betondecke ausgekleidet, um das Eindringen von wassergefährdenden Substanzen in den Untergrund zu verhindern. Anschließend erfolgt die Bohrlocherstellung (Dauer 2 – 4 Wochen) mittels moderner Richtbohrsysteme. Diese bieten den Vorteil einer Variation der Bohrrichtung, so dass nach Erreichen der Schieferformation die Produktionsfläche durch Umlenkung des rotierenden Bohrmeißels von der Vertikalen in die Horizontale deutlich erhöht werden kann (vgl. **Abbildung 2**). Zentral dabei ist, dass die Bohrung abschnittsweise durchgeführt wird. Erstmals wird nach Erreichen einer Teufe von 50 bis 70 m ein sog. Standrohr in den Untergrund eingeführt und zementiert, um den Schutz oberflächennaher Trinkwasservorkommen zu gewährleisten. Anschließend folgt die sog. Ankerrohrtour, welche eine Abdichtung gegen tieferliegende gas- und wasserführende Schichten darstellt (sog. zonal isolation). Dabei wird abschnittsweise weiter gebohrt (200 – 1000 m, je nach Lage des Grundwasserhorizonts) und ausgehend vom Standrohr ein im Durchmesser engeres Stahlrohr (sog. casing) eingesetzt und zementiert. Es entsteht ein teleskopartiger Aufbau, welcher abschließend das bis zu 3 km in die Horizontale ragende Stahlrohr innerhalb der Schieferformation beinhaltet. **Abbildung 4** verdeutlicht diesen teleskopartigen Aufbau mit der entsprechenden Ringraumzementierung [18, 30, 31].

Für die Stimulation (Dauer 3 – 5 Tage) wird das einzementierte Stahlrohr innerhalb der entsprechenden Schieferformation zunächst mittels einer sog. Perforationskanone mit Löchern versehen. Diese ermöglichen das Einpressen eines meist hochviskosen Fluids (sog. Frac-Fluid) mit hohen Drücken in die Formation, um großflächige Risse zu erzeugen. Neben

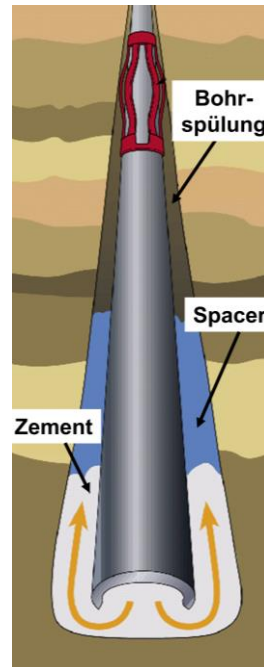
der Risserzeugung dient das als Druckmedium verwendete Frac-Fluid auch zum Transport von Stützmitteln (z.B. Sand). Diese verhindern ein vollständiges Schließen der erzeugten Risse bei Druckentlastung nach erfolgter Stimulation. Dadurch kann Öl/Gas aus dem Schiefergestein migrieren und über einen Zeitraum von mehreren Jahren gefördert werden [30, 32, 33].

### **3.2. Tiefbohrzementierung**

#### **3.2.1. Ablauf bei der Zementierung einer Tiefbohrung**

Elementar für den Erfolg von HF ist eine Abdichtung des Bohrlochs mittels Zementierung. Dadurch kann die Migration von Fluiden, insbesondere von Gas, Öl oder der Frac-Flüssigkeit, zu Trink- und Grundwasservorkommen verhindert werden. Wie in **Kapitel 3.1** beschrieben, erfolgt die Zementierung abschnittsweise, das heißt es wird nach Erreichen einer bestimmten Teufe ein Stahlrohr eingesetzt und anschließend der Zwischenraum zwischen Stahlrohr und Gesteinsformation zementiert. Der genaue Ablauf einer Zementierung ist in **Abbildung 5** dargestellt. Ausgangspunkt ist die bei der Bohrung verwendete Bohrspülung (meist wässrige Tonsuspension), welche dazu dient, den Bohrmeißel zu kühlen und zu schmieren, das Bohrloch zu stabilisieren sowie anfallendes Bohrklein an die Oberfläche zu transportieren [34]. Nach Entfernen des Bohrmeißels folgt das Einsetzen des Stahlrohrs und die Verdrängung der Bohrspülung mittels eines wasserbasierten Fluids (sog. Spacer). Der Spacer wird dabei am oberen Ende des casings eingepumpt und verdrängt die Bohrspülung bis zur Bohrlochsohle und schließlich entlang dem Zwischenraum Stahlrohr/Gesteinsformation nach oben. Die bei Verwendung von ölbasierten Spülungen im Spacer enthaltenen Tenside (z.B. nichtionische ethoxylierte Alkohole) ermöglichen ein Reinigen und Anfeuchten des zu zementierenden Zwischenraums. Darüber hinaus stellt der Spacer eine Barriere zwischen der nach ihm folgenden Zementschlämme und der Bohrspülung dar. Dies ist essentiell, da ein Kontakt mit der Bohrspülung die Hydratation des Zements (vgl. **Kapitel 3.2.2**) und damit die Abdichtung des Bohrlochs negativ beeinträchtigen kann. Die nach dem Spacer folgende Zementschlämme

wird zunächst bis zur Bohrlochsohle verpumpt, um anschließend in den Zwischenraum Stahlrohr/Gesteinsformation eingepresst zu werden [35 – 37].

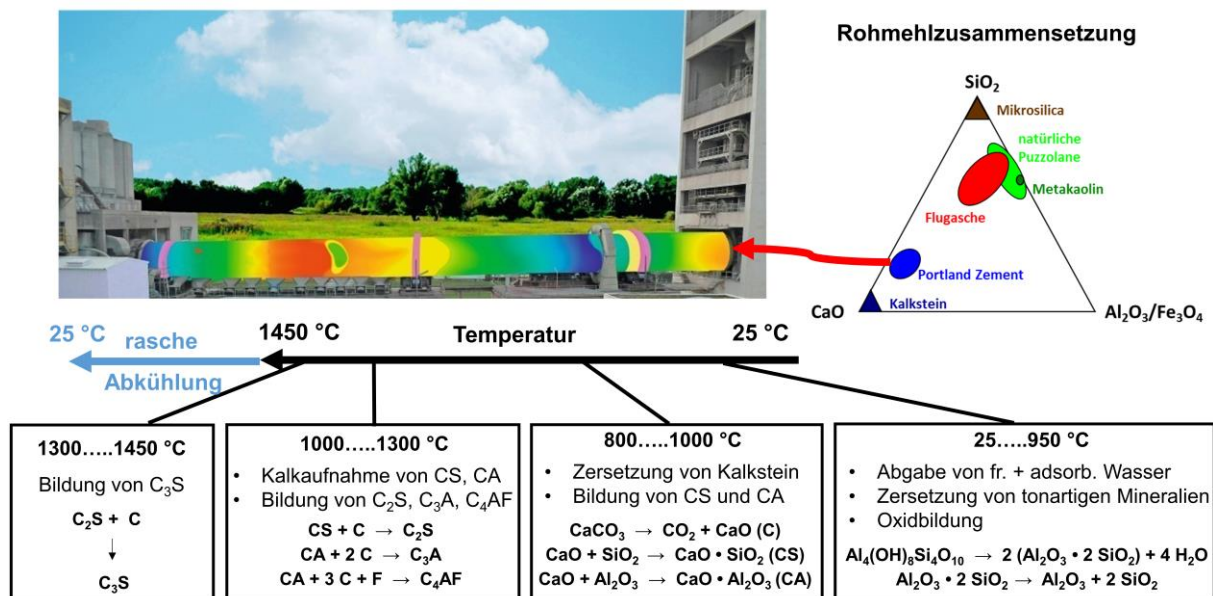


**Abbildung 5:** Ablauf einer Tiefbohrzementierung; nach Verdrängung der Bohrspülung durch den Spacer wird die Zementschlämme über das Stahlrohr in den Zwischenraum Formation/Stahlrohr gepresst [37].

### 3.2.2. Herstellung und Hydratation von Portlandzement

Als Zement wird bei der Tiefbohrzementierung überwiegend reiner Portlandzement verwendet. Die Herstellung aus Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) erfordert eine wohl definierte Zusammensetzung der Ausgangsstoffe Kalkstein, Mergel und Ton (vgl. Dreistoffdiagramm  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  in **Abbildung 6**) sowie Temperaturen im Bereich von  $1450\text{ °C}$  [38, 39]. Die zum Rohmehl vermischten Ausgangsmaterialien werden dabei in einem um  $3 - 4\%$  geneigten Drehrohrofen (Länge:  $50 - 100\text{ m}$ , Durchmesser:  $3 - 9\text{ m}$ ) kontinuierlich zu heißeren Zonen transportiert. Im Bereich von  $450 - 1300\text{ °C}$  bilden sich dabei die Klinkerphasen Belit ( $\text{C}_2\text{S}$ ), Tricalciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und

Tetracalciumaluminatferrit ( $C_4AF$ ). Die für die Zementhydratation entscheidende Phase Alit ( $C_3S$ ) entsteht dagegen erst im Temperaturbereich von 1300 – 1450 °C durch Reaktion von  $C_2S$  mit Calciumoxid. Während des Brennvorgangs, auch Sinterung genannt, werden die metastabilen Klinkerphasen mit Fremdionen dotiert. Dies verhindert die Umwandlung in ihre thermodynamisch stabileren Modifikationen und erhöht ihre hydraulische Aktivität. Zusätzlich wird die partielle Schmelze der Klinkerphasen rasch abgekühlt (siehe **Abbildung 6**), um eine Umwandlung des metastabilen Alit in die weniger reaktive Klinkerphase Belit sowie von  $\beta$ -Belit in das hydraulisch nahezu inaktive  $\gamma$ -Belit zu verhindern. Abschließend wird das sehr grobkörnige Klinkerphasengemisch in Kugelmühlen zu üblichen Partikelgrößen ( $d_{50} \sim 15 \mu\text{m}$ ), meist unter Zusatz von Mahlhilfsstoffen wie zum Beispiel Glykolen, gemahlen und durch Zugabe von Calciumsulfat (z.B. Gips) hinsichtlich ihres Abbindeverhaltens optimiert [40 – 42].



**Abbildung 6:** Rohmehlzusammensetzung (Dreistoffdiagramm) und Herstellung von Zement im Drehrohr mit entsprechendem Temperaturprofil und den dabei ablaufenden Reaktionen [38, 42, 43].

Für die Anwendung wird das gemahlene Zementpulver mit Wasser vermischt, was eine Reaktion der Klinkerphasen zu sog. Zementhydratphasen induziert. Dieser in der wissenschaftlichen Literatur als Zementhydratation bekannte Prozess bedingt das Abbinden sowie die damit verbundene Festigkeitsentwicklung der Zementschlämme [42].

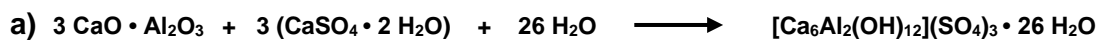
Die silikatischen Phasen  $C_3S$  und  $C_2S$  reagieren dabei in Abhängigkeit vom Wasser-zu-Zement-Wert (w/z-Wert) zu verschiedensten Calciumsilikathydraten (C-S-H). Neben C-S-H bildet sich auch Calciumhydroxid (Portlandit), welches für den hohen pH-Wert ( $> 12.5$ ) von Zementschlämmen verantwortlich ist (vgl. **Gleichung 1**). Allgemein besitzt Belit eine deutlich geringere Wasserlöslichkeit als Alit, was in einer signifikant langsameren Hydratation resultiert. Der mineralogische Aufbau sowie die Zusammensetzung der C-S-H-Phasen variieren dabei innerhalb der Schichtsilikate Tobermorit ( $C_5S_6H_9$ ) und Jennit ( $C_9S_6H_{11}$ ) als untere und obere Grenze. Zum Beispiel weisen die am Anfang der Hydratation gebildeten langen, stabförmigen C-S-H-Fasern eine dem Tobermorit ähnliche Struktur mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0.8 bis 1.5 auf. Nach erster Verdichtung des Porenraums entstehen dagegen kleinere, leistenförmige Calciumsilikathydrate mit einer Jennit-ähnlichen Struktur und einem höheren Ca/Si-Verhältnis von 1.0 bis 2.0. Als durchschnittliche Zusammensetzung wird  $C_3S_2H_4$  beschrieben. Die Verzahnung und Verwachsung der C-S-H-Nadeln im Porenraum ist essentiell für die Festigkeitsentwicklung von Zement [40, 41, 44, 45].



**Gleichung 1:** Hydratation der silikatischen Phasen  $C_3S$  und  $C_2S$  zu C-S-H-Phasen und Portlandit.



Die Hydratation der aluminatischen Phase  $C_3A$  ist sehr stark von der Sulfatkonzentration in der Porenlösung abhängig. Bei keinem bzw. sehr geringem Sulfatgehalt entstehen zunächst gelartige, röntgenamorphe C-A-H-Phasen, welche kurze Zeit später als dünntafelige, hexagonale Kristalle der Zusammensetzung  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{13-19}$  auskristallisieren. Sie überbrücken den wassergefüllten Porenraum durch Ausbildung eines kartenhausähnlichen Gefüges. Die daraus resultierende Verknüpfung der Zementpartikel führt schließlich zu einer ungewollten frühen Verfestigung, wodurch die Verarbeitung der Zementschlämme unmöglich wird. Dieses unter dem Begriff „Löffelbinder“ bekannte Phänomen kann durch eine Sulfatkonzentration von mindestens 2.35 mg/L in der Porenlösung verhindert werden. Dann bildet sich prismatisches, nadelförmiges Ettringit ( $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$ ), welches im Verlauf der Hydratation durch eine Abnahme der Sulfatkonzentration in der Porenlösung zu Monosulfat ( $C_3A \cdot \bar{C}\bar{S} \cdot H_{12}$ ) weiterreagiert (vgl. **Gleichung 2**) [40, 41, 46].



**Gleichung 2:** Hydratation von  $C_3A$ : (a) Bildung von Ettringit aus  $C_3A$  und Gips und (b) Umwandlung von Ettringit in Monosulfat.

Die Hydratation von  $C_4AF$  ist im Gegensatz zu der der anderen Klinkerphasen noch nicht vollständig geklärt. Vor allem die Rolle der im  $C_4AF$  enthaltenen Eisenionen ist aktuell noch nicht erforscht. *Taylor* schlägt dazu einen identischen Hydratationsverlauf wie bei  $C_3A$  vor. Zunächst wird demnach eisendotiertes Ettringit gebildet, welches dann zu Monosulfat und Eisenhydroxid zerfällt. *Stark* dagegen beschreibt die Hydratation der Ferritphase als Auslaugung von Aluminat, welches mit Sulfat und Calciumhydroxid zu eisenfreiem Ettringit bzw. Monosulfat reagiert. Zurück bleibt dabei ein unreaktives Eisengel ( $C_2F$ ) [40, 41]. In Abwesenheit von anderen Klinkerphasen konnte die Bildung von eisendotiertem Ettringit sowie

Monosulfat nachgestellt werden, was für die Theorie von *Taylor* spricht [47]. Jüngst durchgeführte EXAFS-Studien deuten aber daraufhin, dass im Zement zunächst das Eisenhydroxid Ferrihydrit gebildet wird, das dann zu silikatischem Hydrogranat wie zum Beispiel  $C_3(A,F)S_{0.84}H_{4.32}$  weiterreagiert. Diese besitzen eine deutlich höhere Stabilität als eisendotierter Ettringit oder Monosulfat [48, 49].

### 3.2.3. Besonderheiten von Tiefbohrzement

Die Zusammensetzung, Prüfung und Verwendung von Portlandzement ist durch nationale Normen geregelt. Für Tiefbohrzemente sind dabei die Regelungen des *American Petroleum Institutes* (kurz *API*) maßgeblich, da diese in praktisch allen Ländern anerkannt sind. In der entsprechenden API-Norm 10A werden dabei folgende Unterschiede im Vergleich zu üblichen Bauzementen deutlich:

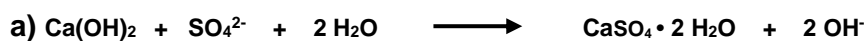
- Herstellung des Zements ohne jeglichen Zusatz an Sekundärroh- und -brennstoffen
- Sehr niedriger  $C_3A$  Gehalt (< 5 M.%)

Das Verbot von Sekundärroh- und -brennstoffen schließt die Verwendung von Mahlhilfsstoffen aus, wodurch *API*-Zemente stets sehr grobkörnig sind [42, 50]. In Kombination mit dem niedrigeren  $C_3A$ -Gehalt (< 5 M.% bei den üblicherweise verwendeten Class G und H Zementen, vgl. **Tabelle 1**) können dadurch längere Abbindezeiten, eine leichtere Verflüssigung, ein reduziertes Schwinden sowie eine geringere wärmeinduzierte Rissbildung realisiert werden [51]. Dies fördert längere Verpumpungszeiten und eine bessere Abdichtung des Bohrlochs. Zugleich erhöht der niedrige  $C_3A$ - und damit hohe  $C_4AF$ -Gehalt die Beständigkeit des Zementsteins gegenüber salzhaltigen und korrodierenden Lagerstättenwässern. Sie beinhalten z.B. teilweise hohe Konzentrationen an Sulfationen, welche mit Portlandit und C-A-H-Phasen im Zementstein zu Ettringit reagieren können (vgl. **Gleichung 3**). Die Ettringitbildung ist dabei stets mit einer großen Volumenzunahme verbunden. Zum

Beispiel erhöht sich das Volumen von C<sub>3</sub>A von ursprünglich 89 cm<sup>3</sup>/mol auf 717 cm<sup>3</sup>/mol bei der Hydratation zu Ettringit (vgl. **Gleichung 2**). Anfangs führt dies zu höheren Festigkeiten, da der Ettringit bevorzugt in Mikroporen kristallisiert. Schnell aber ist die Volumenvergrößerung bei diesem als Sulfatreiben oder „Cementbacillus“ bekanntem Prozess größer als der zur Verfügung stehende Raum, wodurch Mikrorisse im Zementstein entstehen. Dies würde eine vollständige Abdichtung des Bohrlochs über einen längeren Zeitraum gefährden [52, 53, 54].

**Tabelle 1:** Vergleich der Zusammensetzung eines üblichen Portlandzements CEM I 52.5 N für die Bauindustrie mit einem API Class G Zement für die Tiefbohrzementierung.

Zement	C <sub>3</sub> S (M.%)	C <sub>2</sub> S (M.%)	C <sub>3</sub> A (M.%)	C <sub>4</sub> AF (M.%)	CaO (M.%)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (M.%)	CaSO <sub>4</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O (M.%)	CaSO <sub>4</sub> (M.%)
<b>CEM I 52.5 N</b>	53.0	26.6	8.2	4.4	0.1	0.1	0.7	3.3
<b>API Class G</b>	59.3	19.5	1.7	14.1	<0.3	4.6	0.2	-

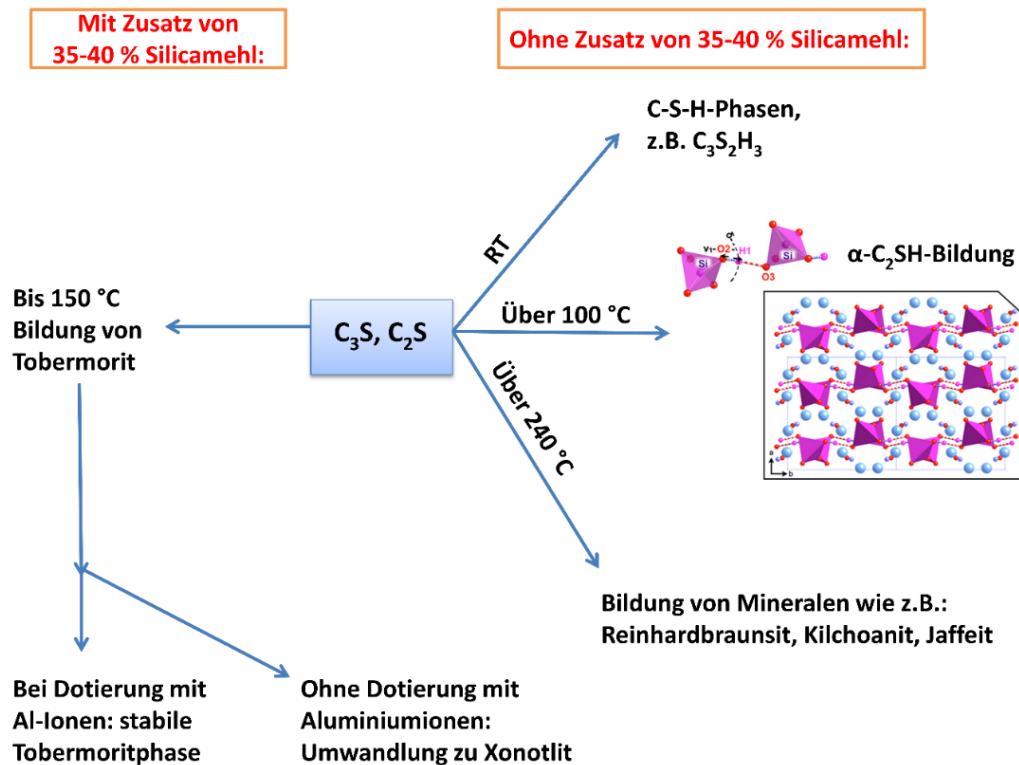


**Gleichung 3:** Sulfatreiben: a) Reaktion von Sulfat mit Portlandit zu Gips und b) Reaktion einer C-A-H- Phase (hier C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) zu Ettringit.

Eine weitere Gefährdung stellen die im Bohrloch teilweise vorherrschenden hohen Temperaturen dar. So bilden die silikatischen Phasen bei Temperaturen über 100 °C nicht, wie üblich, C-S-H-Phasen mit einer Zusammensetzung im Bereich von Tobermorit (C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>9</sub>) und Jennit (C<sub>9</sub>S<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) (vgl. **Kapitel 3.2.2**), sondern Hydratationsprodukte mit deutlich höherem Ca-Gehalt [42, 55, 56]. Im Speziellen entsteht zwischen 100 und 220 °C hauptsächlich calciumreiches α-C<sub>2</sub>SH, während bei Temperaturen über 240 °C verschiedenste Minerale wie

beispielsweise Jaffeit ( $C_3SH_{1.5}$ ) vorliegen [57]. Diese im Allgemeinen dichteren und kristallineren Phasen können zum Beispiel bei einer Temperatur von 230 °C einen 80 %-igen Abfall der Druckfestigkeit und einen 100-fachen Anstieg der Wasserpermeabilität bewirken. Die Abdichtung des Bohrlochs gegenüber eindringenden Fluiden wie z.B. des Frac-Fluids könnte damit nicht mehr gewährleistet werden. Tiefbohrzementschlämmen werden daher bei Temperaturen über 100 °C in der Regel mit 35 – 40 M.% Silicamehl angemischt. Dadurch wird das  $CaO:SiO_2$ -Verhältnis von 1.5 auf etwa 1.0 verringert, wodurch sich bei hohen Temperaturen bevorzugt Tobermorit bildet (vgl. **Abbildung 7**) [42, 56, 58]. Untersuchungen zeigten, dass bei der Tobermoritbildung ein Großteil des im Zementstein vorhandenen Portlandits ( $Ca(OH)_2$ ) konsumiert wird. Die Folge ist ein deutlich geringerer Alkalischutz, was die Abdichtung von Bohrlöchern mit Kontakt zu Kohlenstoffdioxid (z.B. bei carbon capture and storage-Bohrlöchern) gefährden kann [59, 60]. Auch wurde eine Umwandlung von reinem Tobermorit ( $C_5S_6H_9$ ) in Xonotlit ( $C_5S_5H$ ) bei Temperaturen über 150 °C beobachtet. Xonotlit besitzt eine geringere Dichte als Tobermorit und könnte daher eine schädliche Volumenabnahme (Schwinden) des Zementsteins bewirken. Aus Portlandzement gebildeter Tobermorit ist jedoch teilweise mit Aluminiumionen dotiert, so dass die Umwandlung nicht stattfinden kann [61 – 64].

Auch die aluminatischen Phasen zeigen ein verändertes Hydratationsverhalten bei hohen Temperaturen. Bei Raumtemperatur führt die Abwesenheit von Sulfat zur Bildung der Zwischenprodukte  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{13-19}$ , welche nach Tagen zu Katoit ( $C_3AH_6$ ) reagieren. Bei Temperaturen über 80 °C wird dagegen Katoit direkt gebildet. In Anwesenheit von Sulfat entsteht Ettringit ( $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$ ), welcher bei  $T > 110$  °C nicht stabil ist und zu C-A-H-Phasen und  $CaSO_4$ -Halbhydrat zerfällt. Des Weiteren wurde auch Metaettringit ( $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{11-13}$ ) bei höheren Temperaturen nachgewiesen, welcher im Vergleich zu Ettringit deutlich weniger Wassermoleküle (11-13 vs. 32) und damit eine dichter gepackte Säulenstruktur aufweist [42, 65].



**Abbildung 7:** Temperaturabhängige Hydratation der silikatischen Phasen; rechts: Kristallstruktur von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH mit SiO<sub>4</sub>-Tetraeder (violett), Calcium (hellblau), Sauerstoff (rot) und Wasserstoff (blau); Kristallstruktur aus [64] entnommen.

### 3.2.4. Additive für die Tiefbohrzementierung

Eine erfolgreiche Zementierung von Tiefbohrungen ist aufgrund der vorherrschenden Bedingungen im Bohrloch – im Speziellen Temperaturen bis zu 260 °C und Drücke von 2,000 bar – ohne Zusatzmittel zum Zement undenkbar. Die wichtigsten chemischen Zusatzmittel sind Verzögerer, Wasserretentionsmittel (FLA), Fließmittel (sog. dispersants), Entschäumer, Schäumer sowie Stabilisierer (sog. free water control agents) [29, 66, 67].

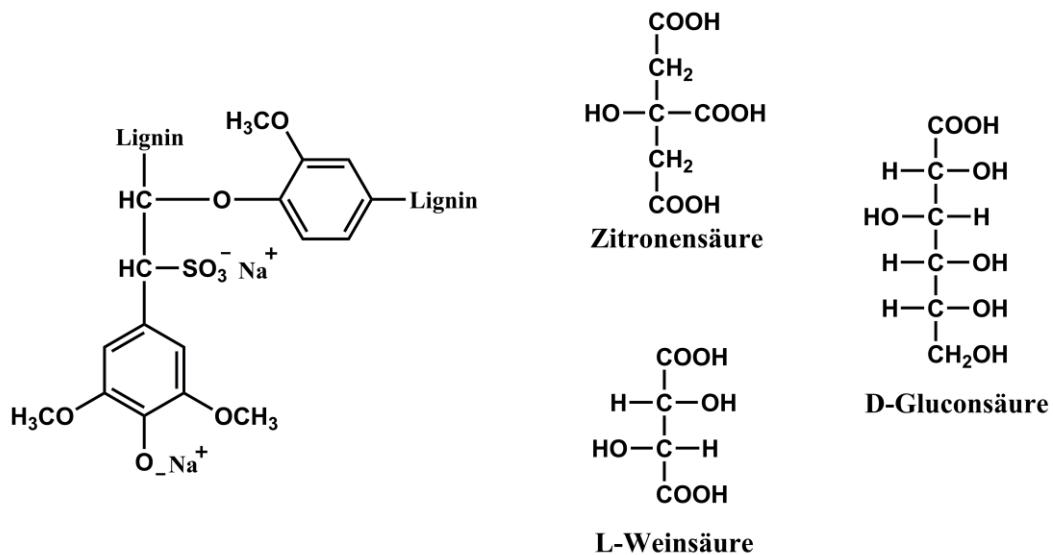
Verzögerer werden eingesetzt, um ein frühzeitiges Abbinden der Zementschlämme bei hohen Temperaturen und Drücken zu verhindern. Dadurch kann selbst bei 200 °C eine Verarbeitbarkeit bzw. Verpumpbarkeit der Zementschlämme von üblicherweise 4 bis 8

Stunden gewährleistet werden. Die Wirkung von Verzögerern kann auf folgende Mechanismen zurückgeführt werden [29, 68 – 70]:

1. Adsorption des Verzögerers auf der Oberfläche der Zementpartikel verhindert den Wasser- und Ionenzutritt zu den noch nicht reagierten Klinkerphasen
2. Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$  erniedrigt die Konzentration an freien Calcium-Ionen in der Zementporenlösung und erschwert die Bildung von Hydratphasen
3. Abscheidung unlöslicher Komplexe mit Calcium auf der Oberfläche der Zementpartikel reduziert den Wasser- und Ionenzutritt zu den nicht reagierten Klinkerphasen
4. Adsorption auf Hydratphasen hemmt deren Wachstum

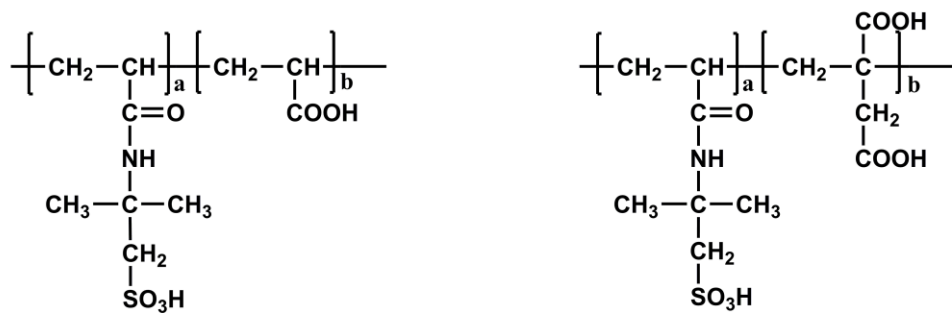
Bis zu einer Temperatur von 150 °C werden gereinigte, zuckerfreie Lignosulfonate verwendet. Ihre Wirkung beruht auf der Bildung eines unlöslichen Komplexes mit Calcium auf der Zementpartikeloberfläche (Mechanismus 3). In Kombination mit  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren (z.B. Weinsäure, Zitronensäure oder Gluconsäure) kann die Wirksamkeit von Lignosulfonaten sogar bis zu einer Temperatur von 200 °C ausgedehnt werden. Alternativ kann in diesem Temperaturbereich auch ein synthetisches, anionisches Copolymer auf Basis der Monomere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (ATBS) und Acrylsäure (AA) eingesetzt werden. Durch Copolymerisation von ATBS mit Itaconsäure kann die Carboxylatgruppendichte im Verzögerer erhöht und so sogar eine Wirksamkeit von bis zu 250 °C realisiert werden. Der Wirkmechanismus dieses Copolymers beruht, wie auch der des ATBS-co-AA Verzögerers, auf einer Komplexierung von Calciumionen, was eine reduzierte Auskristallisation der Hydratphasen bedingt (Mechanismus 2). In **Abbildung 8** sind die Strukturen der oben genannten Verzögerer dargestellt [67, 71, 72].

Wasserretentionsmittel (FLA) verhindern den unkontrollierten Wasserverlust der Zementschlämme beim Verpumpen entlang poröser Formationen. Auf wichtige Vertreter, ihre Wirkmechanismen sowie Interaktion mit anderen Additiven wird in **Kapitel 3.3** näher eingegangen.



### Natrium-Lignosulfonat

### $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren



### ATBS-co-Acrylsäure

### ATBS-co-Itaconsäure

**Abbildung 8:** Chemische Strukturen von Natrium-Lignosulfonat und verschiedener  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren sowie eines ATBS-Acrylsäure- bzw. ATBS-Itaconsäure-Copolymers.

Neben Verzögerern und FLA kommen auch Fließmittel zur Anwendung. Sie reduzieren die Zementschlammrheologie und ermöglichen dadurch eine Verpumpbarkeit über Strecken von bis zu 20 km. Ihre Verwendung wurde in der Tiefbohrzementierung im Jahr 1959 durch die Firma *Halliburton* etabliert. Das dabei eingesetzte Polykondensat auf Basis von Formaldehyd und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure (sog. Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harz, NSF) wurde ab diesem Zeitpunkt nicht nur für die Zementierung von Tiefbohrungen, sondern

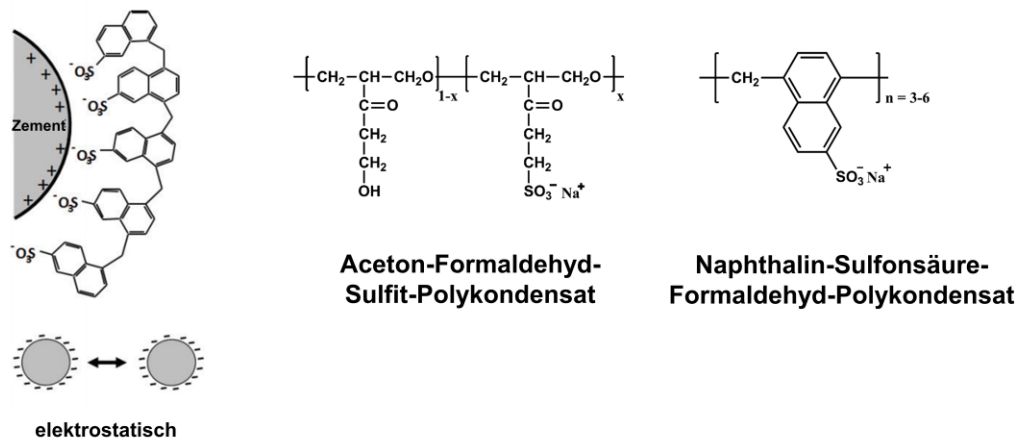
auch für die wesentlich größere Anwendung im Baubereich verwendet. Später, im Jahr 1983, patentierte die Firma *SKW* ein Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (AFS), welches aufgrund der besseren Wirksamkeit in Anwesenheit von Salzen und der synergistischen Wirkung mit Wasserretentionsmitteln das Produkt NSF aus dem Markt für Tiefbohrzementierung verdrängte [29, 67, 73 – 75].

Aktuell wird auch die Verwendung von Polycarboxylat-Fließmitteln (PCE) im Tiefbohrzement erforscht. Diese zeigen ähnliche synergistische Effekte wie AFS, sind aber wirksamer [76]. Zugleich können PCEs hinsichtlich ihrer chemischen Struktur stark variiert werden, so dass sie spezifisch auf die Charakteristika des Bohrlochs angepasst werden können. Dies kann zum Beispiel bei einem PCE-Copolymer aus Methacrylsäure und  $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-methacrylat-Ester (sog. MPEG-PCE) durch Variation des Molverhältnisses der beiden Monomere oder durch Änderung der Seitenkettenlänge des Allylethers erreicht werden. Eine lang anhaltende Verflüssigung der Zementschlämme beim Verpumpen über mehrere Kilometer Wegstrecke kann dementsprechend durch lange Seitenketten realisiert werden. Problematisch könnte aber ihre geringe Temperaturstabilität und hohe Sensitivität bezüglich der Zusammensetzung des Zements sein [77].

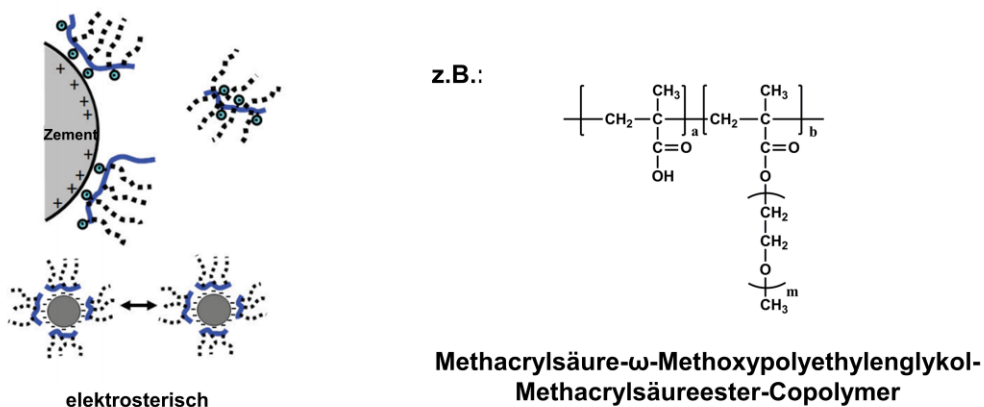
Grundlage für die Wirkung von Fließmitteln ist die inhomogene Oberflächenladung von Zementpartikeln. So verursachen die silikatischen Phasen eine negative Ladung, während die aluminatischen Phasen eine positive Ladung erzeugen. Aufgrund dieser heterogenen Ladungsstruktur neigen Zementpartikel zu starker Agglomeration. Die anionische Ladung von Polykondensaten und PCEs ermöglicht ihre Adsorption auf den positiv geladenen Bereichen. Die Adsorption des Fließmittels führt zu einer überwiegend negativen Ladung und somit einer elektrostatischen Stabilisierung der einzelnen Zementpartikel gegenüber einer Agglomeration. Bei PCEs erzeugen die Seitenketten zusätzlich noch eine sterische Abstoßung, was in einer besseren Wirkung gegenüber den Polykondensaten resultiert. Nachfolgende **Abbildung 9** verdeutlicht Wirkmechanismus und Struktur der oben erwähnten Fließmittel [42].



## Polykondensate



## Polycarboxylate

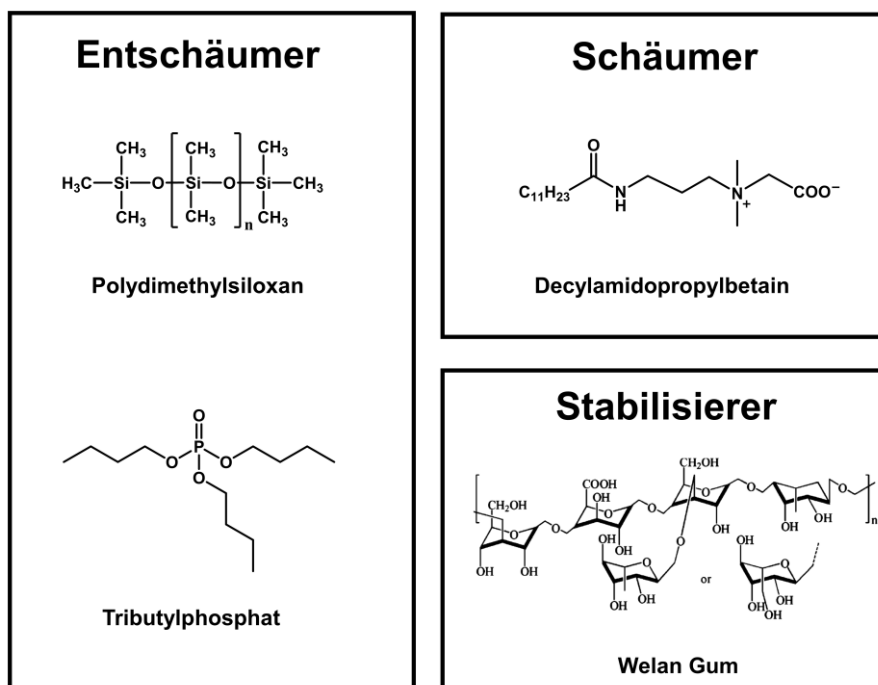


**Abbildung 9:** Chemische Strukturen und Wirkmechanismus der Polykondensate AFS und NSF sowie des MPEG-PCEs.

Weiterhin unerlässlich für eine erfolgreiche Tiefbohrzementierung sind Entschäumer. Sie reduzieren die durch das intensive Einpumpen und Anmischen eingerührten Luftblasen. Dadurch kann eine erhöhte Porosität und folglich ein Festigkeitsverlust des Zementmantels reduziert werden. Neben Tributylphosphat werden auch Entschäumer auf Siliconharz- und Glycol-Basis wie zum Beispiel Polydimethylsiloxan verwendet [29, 67].

Für Schaumzemente, die für die Zementierung von Bohrlöchern offshore im oberflächennahen Bereich verwendet werden, finden Schäumer in Kombination mit Stabilisierern Anwendung.

Prinzipiell sind diese notwendig, da übliche Zemente durch die im Meeresboden teilweise noch vorhandenen unterirdischen Wasserströme (sog. shallow water flow) versagen. Der Schaumzement wird meist bei hohen w/z-Werten ( $> 0.5$ ) mittels dem Schäumer (z. B. Decylamidopropylbetain) angemischt (vgl. **Abbildung 10**) [67]. Damit bei diesen hohen w/z-Werten keine Sedimentation der Zementpartikel eintritt, wird das Polysaccharid Welan Gum zugesetzt, welches aufgrund einer Molmasse im Bereich von  $\sim 1 - 3$  Mio. Dalton stark viskosifizierend wirkt [78].



**Abbildung 10:** Beispiele für Schäumer, Entschäumer und Stabilisierer für die Tiefbohrzementierung.

Aktuell wird bei diesen sog. free water control agents auch an einer verzögerten Wirkung gearbeitet. Hintergrund ist, dass Zementschlämmen nach einer bestimmten Wegstrecke im Bohrloch eine thermische Verflüssigung (thermal thinning) erfahren. Diese könnte im schlimmsten Fall zu einer Sedimentation und folglich einer unvollständigen Zementierung des

Bohrlochs führen. Eine anfängliche Zugabe des free water control agents würde aber in sehr hohen Viskositäten an der Oberfläche des Bohrlochs resultieren, was das Verpumpen erschwert. Deshalb werden aktuell hochmolekulare, unlösliche Additive entwickelt, welche ab einer bestimmten Temperatur in Lösung gehen und sodann die Viskosität erhöhen. Dies kann einer durch thermal thinning verursachten Sedimentation entgegenwirken [79].

### **3.3. Wasserretentionsmittel für die Tiefbohrzementierung**

#### **3.3.1. Funktion und Prüfung**

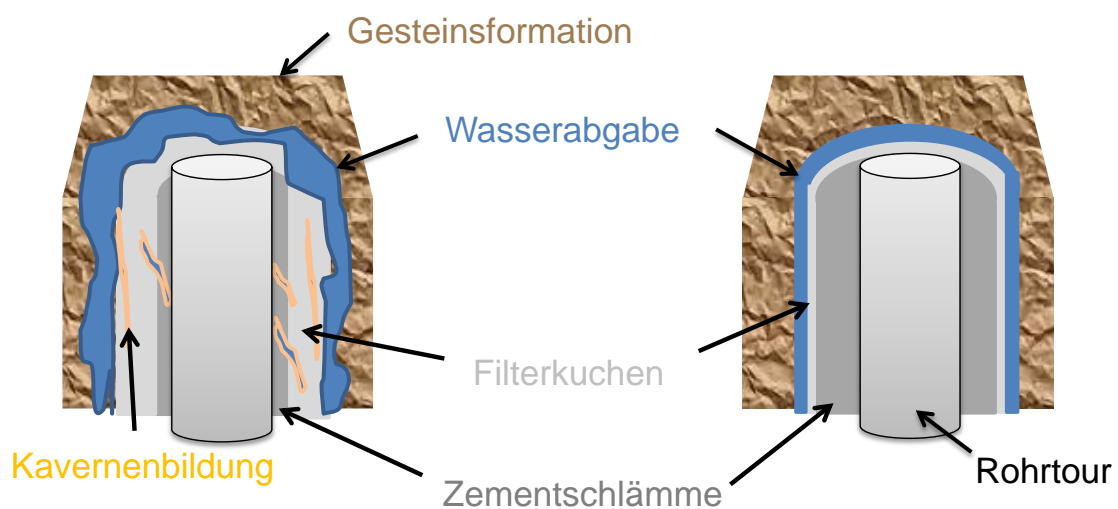
Wie in **Kapitel 3.2.1** beschrieben, werden Zementschlämmen über die Rohrtour in den Zwischenraum zwischen casing und Formation eingepresst. Dieser Prozess erfordert nicht nur den Einsatz der in **Kapitel 3.2.4** aufgeführten Additive, sondern insbesondere auch die Verwendung von Wasserretentionsmitteln (FLA). Sie sollen eine unkontrollierte Wasserabgabe der Zementschlämme durch den vorherrschenden Druck in die meist stark saugenden Gesteinsformationen verhindern. Ohne Kontrolle dieses Filtrationsprozesses würde der Wasserverlust zu deutlichen Viskositätsanstiegen führen, was das Verpumpen der Zementschlämme erschwert. Außerdem besteht die Gefahr, dass für die Hydratation des Zements nicht ausreichend Wasser zur Verfügung steht. Anstatt einer vollständigen Abdichtung des Zwischenraums würde dann ein poröser Filterkuchen an unvollständig hydratisierten Zementpartikeln zurückbleiben, wodurch eine freie Migration von Fluiden, wie zum Beispiel des Frac-Fluids, zum Grundwasser oder von explosionsfähigem Erdgas an die Bohrlochoberfläche (zonal isolation) möglich wäre. Darüber hinaus könnte das aus dem Zement stammende alkalische Filtrat (Zementporenlösung) die Formation schädigen und so die Stabilität des Bohrlochs gefährden.

Durch Zusatz eines Wasserretentionsmittels bildet sich ein dichter Filterkuchen an der Gesteinsformation aus, welcher eine deutliche Reduktion des Wasserverlustes bewirkt. Dies

ermöglicht eine vollständige Hydratation der Zementschlämme und folglich eine homogene, für Fluide undurchlässige Abdichtung des Bohrlochs. **Abbildung 11** veranschaulicht die Funktion eines Wasserretentionsmittels schematisch [29, 31, 66].

**a) Ohne Wasserretentionsmittel**

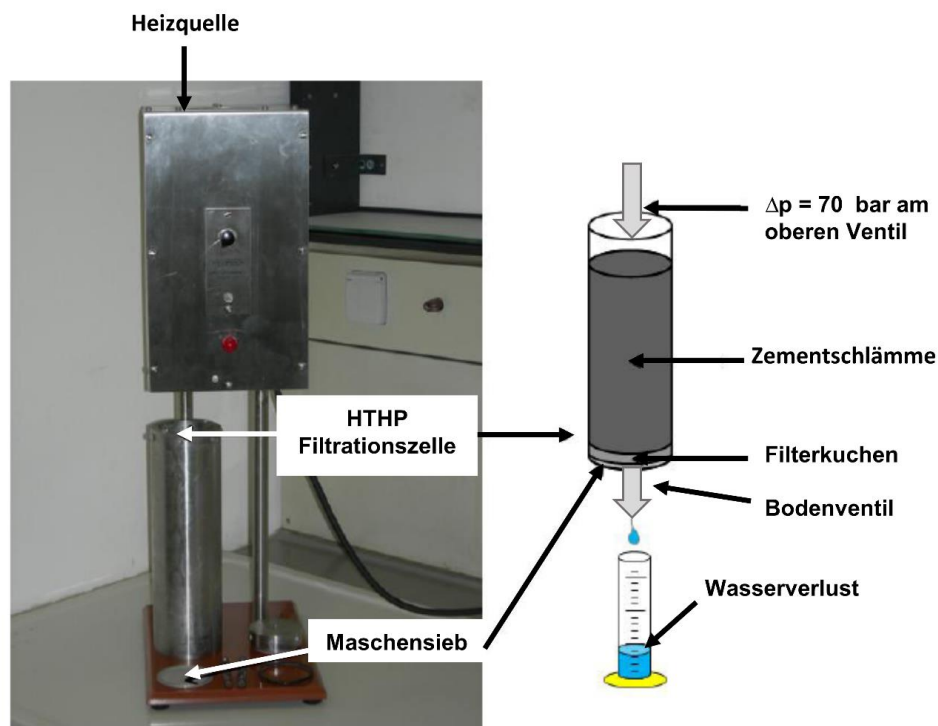
**b) Mit Wasserretentionsmittel**



**Abbildung 11:** Funktion eines Wasserretentionsmittels: Wasserverlust bei einer Tiefbohrzementierung a) ohne und b) mit FLA.

Allgemein existieren drei verschiedene Testmethoden, um die Wirksamkeit von FLA zu testen. In der Bauindustrie wird die Wasserretention mittels Papiertuchtest und Vakuumsaugtest evaluiert. Beide Verfahren simulieren dabei die Kapillarsaugkräfte eines porösen Untergrundes (z.B. Ziegel beim Mauermörtel). Während beim Papiertuchtest die Gewichtszunahme eines Stapels Papiertücher, welcher sich in Kontakt mit der Zementschlämme befindet, als Bewertungskriterium für die Wasserretentionswirkung dient, wird beim Vakuumsaugtest der Wasserverlust mittels Filtration im Vakuum bestimmt [80, 81]. Im Gegensatz dazu muss bei der Tiefbohrzementierung auch die Druckdifferenz beim

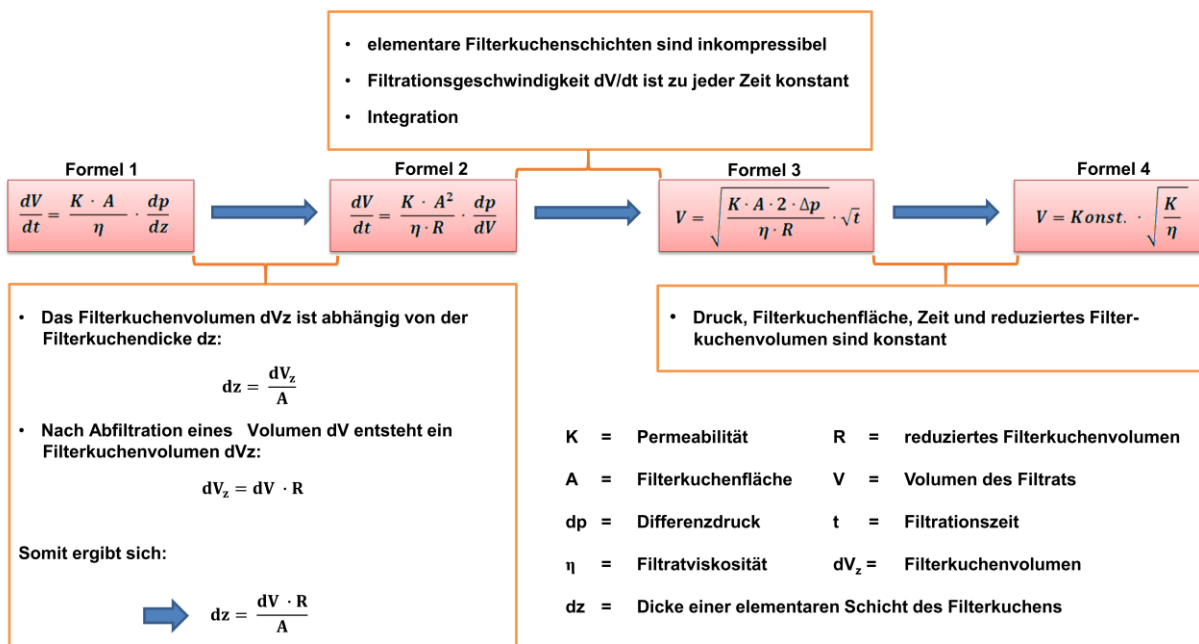
Verpumpen entlang von porösen Gesteinsformationen berücksichtigt werden. Daher wird der Wasserverlust und damit die Effektivität eines FLA gemäß den Richtlinien des *American Petroleum Institute* anhand einer Druckfiltration bestimmt. Hierbei wird die Zementschlämme in eine Druckzelle gefüllt, welche auf beiden Seiten je ein Ventil besitzt. Am unteren Ende befindet sich ein Maschensieb mit einer Maschenweite von 44  $\mu\text{m}$ , welches die poröse Gesteinsformation simuliert. Durch Anlegen eines  $\text{N}_2$ -Drucks in Höhe von 70 bar am oberen Ventil der Zelle wird die Zementschlämme über dieses Sieb filtriert. In Anwesenheit eines Wasserretentionsmittels bildet sich dabei ein dichter Filterkuchen aus, wodurch der am unteren Ventil gemessene Wasserverlust deutlich geringer ausfällt. Auch die im Bohrloch teils vorherrschenden hohen Temperaturen können durch ein externes Beheizen der Druckzelle simuliert werden (vgl. **Abbildung 12**) [50].



**Abbildung 12:** Apparatur zur Bestimmung des Wasserverlustes von Zementschlämmen für die Tiefbohrzementierung [82].

### 3.3.2. Wirkmechanismen nach Darcy und Desbrières

Im Jahr 1993 untersuchte *Desbrières* den Einfluss von FLA auf die Filtrationsgeschwindigkeit. Ausgangspunkt für seine Untersuchungen war dabei das auf den Ingenieur *Henry Darcy* zurückgehende Filtrationsgeschwindigkeitsgesetz (*Darcy-Gesetz*). Demnach strömt das Filtratvolumen  $V$  mit der Filtratviskosität  $\eta$  innerhalb der Zeit  $t$  durch eine elementare Schicht des Filterkuchens  $dz$  mit der Permeabilität  $K$  und der Filterkuchenfläche  $A$  (siehe Formel 1 in **Abbildung 13**). Durch mehrere Näherungen konnte *Desbrières* dieses im Jahr 1856 ursprünglich für die Wassergewinnungsanlage in der Stadt Dijon empirisch bestimmte Gesetz auf die Bedingungen einer Druckfiltration übertragen. Daraus resultierte die Formel 4, welche zeigt, dass der Wasserverlust einer Zementschlämme (Filtrationsvolumen  $V$ ) nur von der Filtratviskosität  $\eta$  und der Filterkuchenpermeabilität  $K$  abhängt.



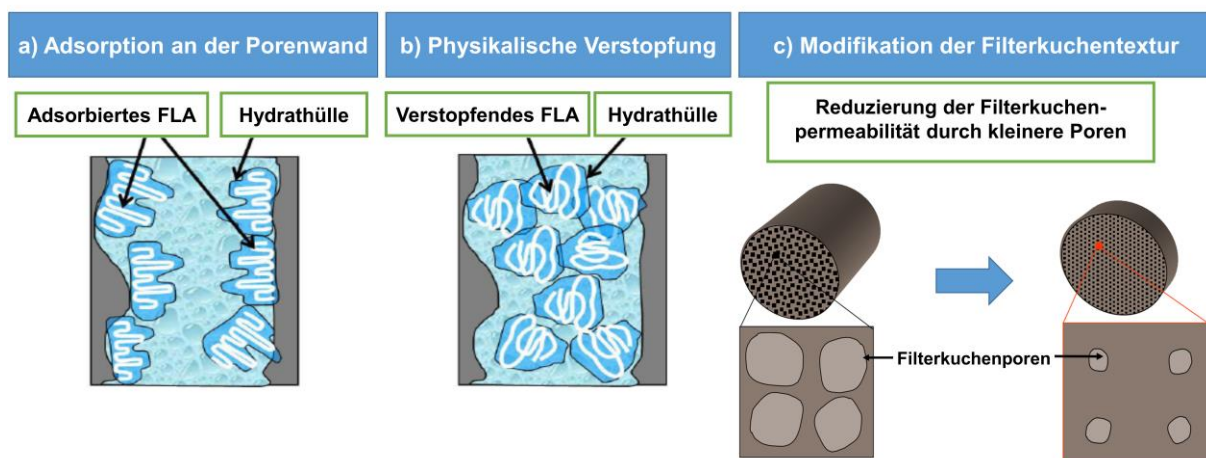
**Abbildung 13:** Herleitung des Wasserverlusts einer Zementschlämme bei Druckfiltration ausgehend von *Darcy's* Filtrationsgeschwindigkeitsgesetz.

Demzufolge kann die Wasserretentionswirkung auf eine Erhöhung der Filtratviskosität oder eine Erniedrigung der Filterkuchenpermeabilität zurückgeführt werden. Auf dieser Grundlage bestimmte *Desbrières* für verschiedenste polymerbasierte FLA sowohl den Wasserverlust als auch die Viskosität des Filtrats und berechnete anhand von Formel 4 die Filterkuchenpermeabilität. Dabei beobachtete er, dass die Permeabilität bei Zusatz von polymerbasierten FLA wie zum Beispiel nichtionischer Celluloseether oder synthetischer anionischer Polyacrylamide um den Faktor 1000 abnimmt, während die Filtratviskosität nahezu unverändert bleibt.

Darauf aufbauend schlug er für die Erniedrigung der Filterkuchenpermeabilität drei mögliche Mechanismen vor [83, 84]:

- Adsorption des FLA reduziert den Durchmesser der Filterkuchenporen
- Physikalische Verstopfung der Filterkuchenporen durch das FLA
- Modifikation der Filterkuchentextur

In nachfolgender **Abbildung 14** sind diese drei verschiedenen Wirkmechanismen schematisch veranschaulicht.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wirkmechanismen eines FLA in Zementschlämmen.

Anhand der oben aufgeführten Mechanismen wurden zahlreiche Wasserretentionsmittel hinsichtlich ihres Wirkmechanismus untersucht (vgl. nachfolgendes **Kapitel 3.3.3**). Hierbei ist allerdings der dritte, von *Desbrières* aufgeführte, Mechanismus kaum anzutreffen, da dieser meist nur bei Fließmitteln vorliegt. Sie rufen eine Verdichtung des Filterkuchens infolge einer starken Dispergierung der Zementpartikel durch elektrostatische oder elektrosterische Abstoßung hervor (siehe **Kapitel 3.2.4**), was ab einer bestimmten Dosierung eine Sedimentation der Partikel bewirkt. Dadurch bilden sich kleinere Poren und folglich eine geringere Filterkuchenpermeabilität aus. Dieser sog. „faked fluid loss“ („vorgetäuschte Wasserretention“) ist aber unerwünscht, da die Sedimentation der Zementschlämme mit einer Wasserabsonderung verbunden ist. Dies gefährdet das Verpumpen der Zementschlämme und damit eine vollständige Abdichtung des Bohrlochs [42].

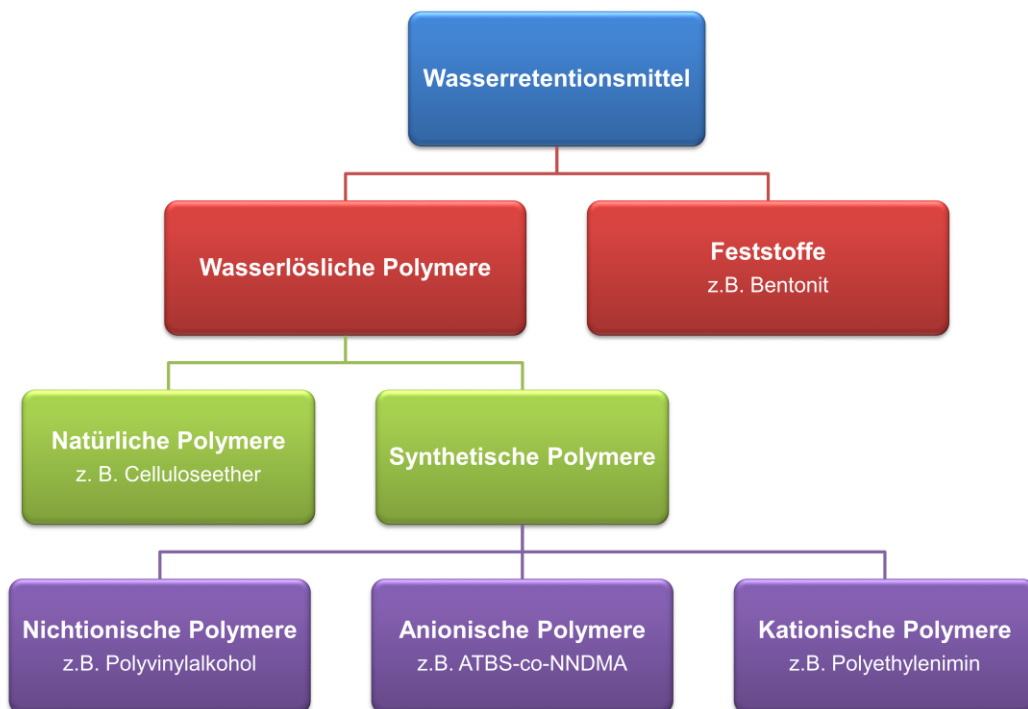
### **3.3.3. Wichtige Vertreter der FLA und ihre Wirkmechanismen**

FLA für die Tiefbohrzementierung können prinzipiell in die Klassen Feststoffe und wasserlösliche Polymere eingeteilt werden. Die wasserlöslichen FLA werden dabei in natürliche und synthetische Polymere unterschieden. Aufgrund der Vielzahl an synthetischen FLA werden diese weiter in nichtionische, anionische und kationische Polymere eingeteilt. Nachfolgende **Abbildung 15** verdeutlicht die Einteilung von FLA und führt zugleich wichtige Vertreter auf [29].

Einer der wichtigsten Vertreter der feststoffbasierten FLA ist Bentonit. Als Hauptbestandteil beinhaltet es das Schichtsilikat Montmorillonit, welches durch Quellen große Mengen an Wasser aufnehmen kann (vgl. **Kapitel 3.4.4**). Überschreitet die Wasseraufnahme dabei eine bestimmte Menge, kommt es zu einer Delamination der Schichtstruktur. Die einzelnen, delaminierten Schichten können sich aufgrund ihrer inhomogenen Ladungsstruktur zu einer Kartenhausstruktur zusammenlagern, was zu einer starken Viskositätssteigerung führt. Dies ist die Grundlage für die Verwendung von Bentonit als Bohrspülung, um Bohrklein an die



Oberfläche transportieren zu können. Der relativ hohe Elektrolytgehalt der Zementporenlösung verhindert aber die Ausbildung dieses 3D-Netzwerkes, so dass Wasserretention nur durch eine physikalische Verstopfung der Filterkuchenporen durch die Bentonit-Plättchen erreicht wird. Ähnlich wirken auch andere Feststoffpartikel wie zum Beispiel Mikrosilika, Asphaltene, Kohlenstoff-Pulver oder thermoplastische Kunststoffharze [29, 85].



**Abbildung 15:** Einteilung von FLA für die Tiefbohrzementierung und ihre wichtigsten Vertreter.

Aufgrund ihrer geringen Wirksamkeit wurden die Feststoffpartikel weitgehend durch wasserlösliche Polymere verdrängt. So etablierte das amerikanische Unternehmen *Dowell* 1958 erstmals den Einsatz von Hydroxyethyl- und Carboxymethylcellulose als FLA. Heute, mehr als 50 Jahre später, repräsentiert der nichtionische Celluloseether Hydroxyethylcellulose (HEC) das mengenmäßig am häufigsten verwendete FLA bei der Tiefbohrzementierung.

Grund ist ihr hervorragender Kosten/Nutzen-Faktor sowie ihre sehr gute Umweltverträglichkeit, was für eine behördliche Genehmigung zur Erschließung von Kohlenwasserstofflagerstätten ausschlaggebend ist [67, 86, 87]. Trotz der intensiven Verwendung ist ihr Wirkmechanismus und ihre Interaktion mit Zement noch nicht vollständig erforscht (vgl. **Kapitel 3.3.5**).

Auf der Grundlage, dass Celluloseether teilweise die Hydratation von Portlandzement beeinflussen, wurde 1968 die Verwendung von Polvinylalkohol (PVA) als synthetisches Polymer etabliert. Es zeigt keinerlei Einfluss auf die Hydratation, wodurch das Abbinden und Erhärten einer Zementschlämme im Bohrloch genauer vorhergesagt werden kann. Der Wirkmechanismus beruht auf einer physikalischen Verstopfung der Filterkuchenporen durch Verfilmung des nichtionischen Polymers (siehe **Abbildung 16**) [88, 89].

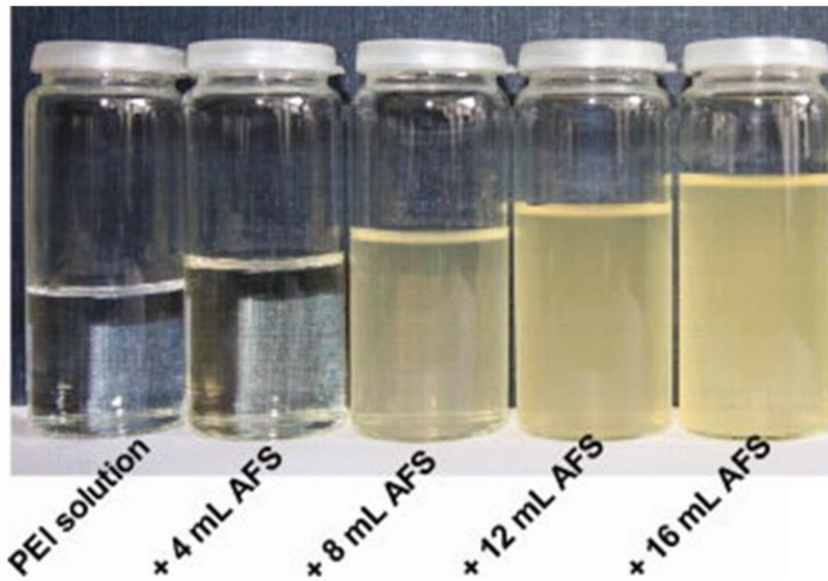


**Abbildung 16:** Polymerfilm zwischen Zementfilterkuchen und Maschensieb; erhalten nach Druckfiltration einer Zementschlämme bei 70 bar mit einer PVA-Dosierung von 0.5 % bwoc [89].

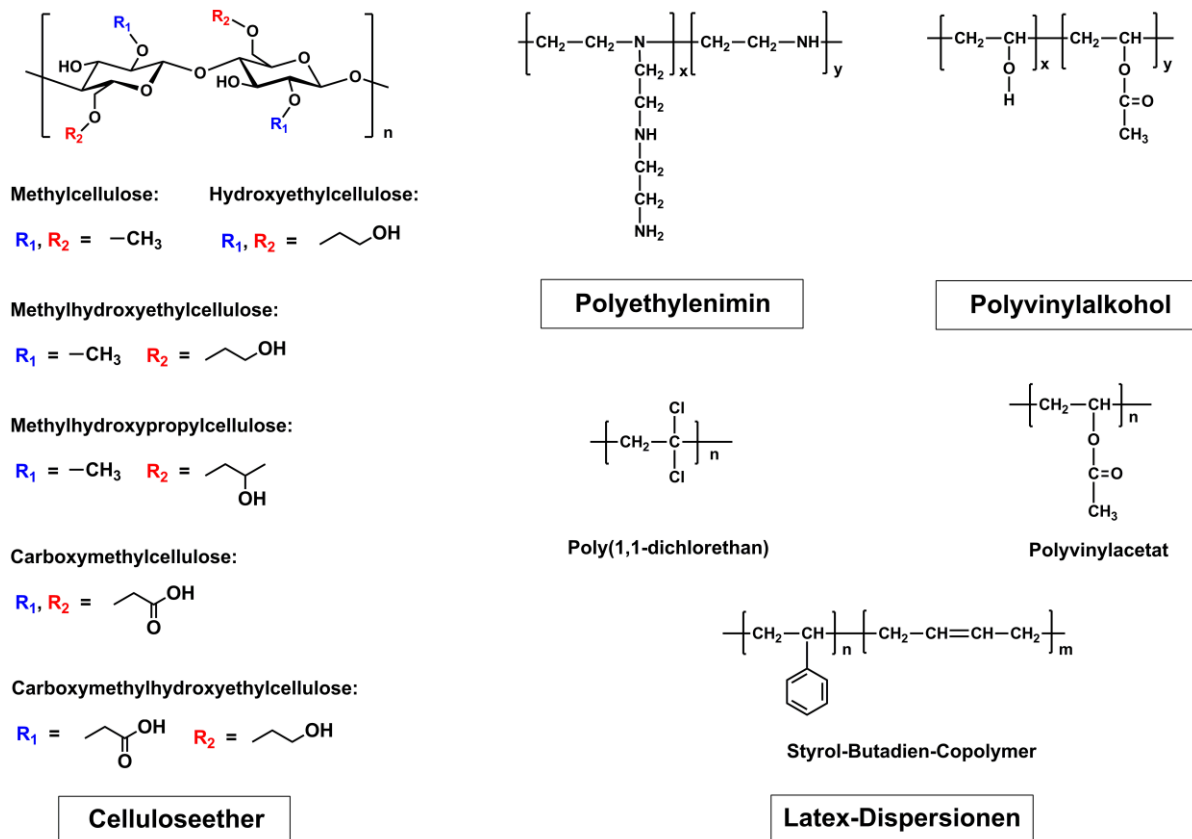
Ein ähnlicher Wirkmechanismus liegt auch bei der Verwendung von Latex-Dispersionen im Tiefbohrzement vor. Die aus synthetischen, sehr kleinen und sphärischen Partikeln (~ 50 – 500 nm) bestehenden Dispersionen können oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) in den Filterkuchenporen zu Filmen koaleszieren, was eine physikalische Verstopfung bewirkt.

Neben der Reduzierung des Wasserverlustes erhöhen die Polymerfilme auch die Flexibilität sowie die Dichtigkeit des Zementsteins. **Abbildung 18** zeigt die in den 70er Jahren in der Tiefbohrzementierung verwendeten Latexdispersionen Poly(1,1-Dichlorethan) und Polyvinylacetat. Später folgten Versuche mit Styrol-Butadien-Dispersionen, welche im Vergleich zu den beiden vorherigen Vertretern eine deutlich bessere Temperaturstabilität (190 °C vs. 50 °C) zeigen. Dennoch ist der Einsatz von Latexdispersionen als Wasserretentionsmittel in der Tiefbohrzementierung eher selten, da sehr hohe Dosierungen (~ 5 M.%) notwendig sind und eine erhebliche Empfindlichkeit bezüglich der Ionenzusammensetzung der Zementporenlösung besteht [29, 90 – 93].

Neben obigen nichtionischen FLA etablierten sich auch kationische synthetische Polymere mit Polyethylenimin (PEI) als wichtigstem Vertreter. Während Celluloseether nur bis ~ 100 °C stabil sind, verliert Polyvinylalkohol bereits ab 40 °C seine Wirkung. Dies liegt an einer besseren Löslichkeit von PVA bei  $T > 40$  °C, wodurch sich die für die Wasserretention notwendigen verstopfenden Polymerfilme nicht mehr ausbilden [89, 94]. Zwar kann die Löslichkeit durch Vernetzung von PVA mit Borsäure deutlich reduziert und so eine Wirkung bis zu 100 °C erreicht werden, für die Zementierung von tiefen Bohrlöchern mit Temperaturen von über 200 °C reicht dies aber bei weitem nicht aus [95]. PEI besitzt dagegen eine Wirksamkeit von bis zu 225 °C. Das über tertiäre und sekundäre Aminogruppen verzweigte kationische Polymer erreicht diese Wirksamkeit aber nur in Anwesenheit eines anionischen Fließmittels, wie zum Beispiel AFS oder NSF. Mit diesen anionischen Fließmitteln kann das kationische PEI über ionische Wechselwirkungen Polyelektrolytkomplexe mit einem Durchmesser von bis zu 10 µm bilden, welche dann die Filterkuchenporen physikalisch verstopfen. **Abbildung 17** zeigt die Ausfällung des Polyelektrolytkomplexes bei zunehmender Zugabe von AFS zu einer wässrigen PEI Lösung. Allerdings bewirkt die Kombination mit dem Fließmittel meist eine starke Dispergierung der Zementschlämme, vor allem bei hohen Temperaturen, so dass die Gefahr einer Sedimentation der Zementpartikel besteht. Des Weiteren limitiert auch die Toxizität von PEI eine breitere Anwendung [29, 96, 97].



**Abbildung 17:** Präzipitation des Polyelektrolytkomplexes bei zunehmender Zugabe von AFS zu PEI [97].



**Abbildung 18:** Übersicht der chemischen Strukturen der wichtigsten kommerziellen Celluloseether, sowie von Polyethylenimin, Polyvinylalkohol und Latex-Dispersionen.

Eine nachhaltige und zuverlässige Lösung zur Kontrolle des Wasserverlustes bei hohen Bohrlochtemperaturen (100 – 180 °C) etablierte im Jahr 1982 die Firma *Hoechst* mit den Produkten *Hostamer*<sup>®</sup> und *Hostadrill*<sup>®</sup>. Diese anionischen Terpolymere wurden dabei durch radikalische Fällungspolymerisation der Monomere 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure (ATBS), Acrylsäure/Acrylamid und N-Methyl-N-vinylacetamid in einem Lösungsmittelgemisch von n-Butanol und Wasser erhalten (chemische Strukturen siehe **Abbildung 19**). Nachteil dieser ersten ATBS-basierten FLA waren ihre stark viskosifizierende Wirkung sowie die erst ab 100 °C einsetzende Wasserretention [67, 98, 99]. Dennoch zeigte dieser Ansatz das große Potential von anionischen synthetischen Polymeren auf, so dass in den Folgejahren ein großer Fokus auf die Entwicklung neuer und effektiverer FLA auf Basis der Monomereinheit ATBS gelegt wurde. Neben einer hohen Temperaturstabilität weist dieses Monomer eine anionische Ladung auf, was die Verstopfung der Filterkuchenporen durch Adsorption an den positiven Zementpartikeloberflächen begünstigt (siehe **Kapitel 3.3.4**) [100]. So verwundert es nicht, dass bis heute immer neue Wasserretentionsmittel auf Basis von ATBS entwickelt werden. Als Beispiel kann die Synthese von verschiedenen Copolymeren aus ATBS und *N,N*-Dimethylacrylamid (NNDMA) durch die Firmen *Halliburton* und *SKW* genannt werden [101]. Neben einer Variation der Stoffmengenanteile wurde auch eine Pfropfung dieser Monomere auf ein Lignit- bzw. Huminsäurerückgrat vorgestellt. Dies kann die Salzstabilität von ATBS-basierten FLA deutlich verbessern [102 – 105]. Auch wurde innerhalb der letzten Jahre die Effektivität von ATBS-basierten FLA durch die Copolymerisation mit weiteren temperaturstabilen Monomeren bis zu einer Temperatur von ~ 250 °C erhöht. Hierbei kann beispielsweise der Einbau der Monomere N-Vinyl-2-Pyrrolidon, Acrylsäure, 2-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure oder N-(3-(triethoxysilyl)propyl)acrylamid erwähnt werden (Strukturen siehe **Abbildung 19**). Grundlage hierfür ist, dass diese Monomere die Adsorption auf der Zementpartikeloberfläche weiter verstärken. Beim Organosilan-Monomer N-(3-(triethoxysilyl)propyl)acrylamid wird zum Beispiel eine stärkere Adsorption durch Kondensation der im Polymer enthaltenen Si-OH Gruppen mit C-S-H-Phasen auf der Zementpartikeloberfläche vermutet [106 – 108].

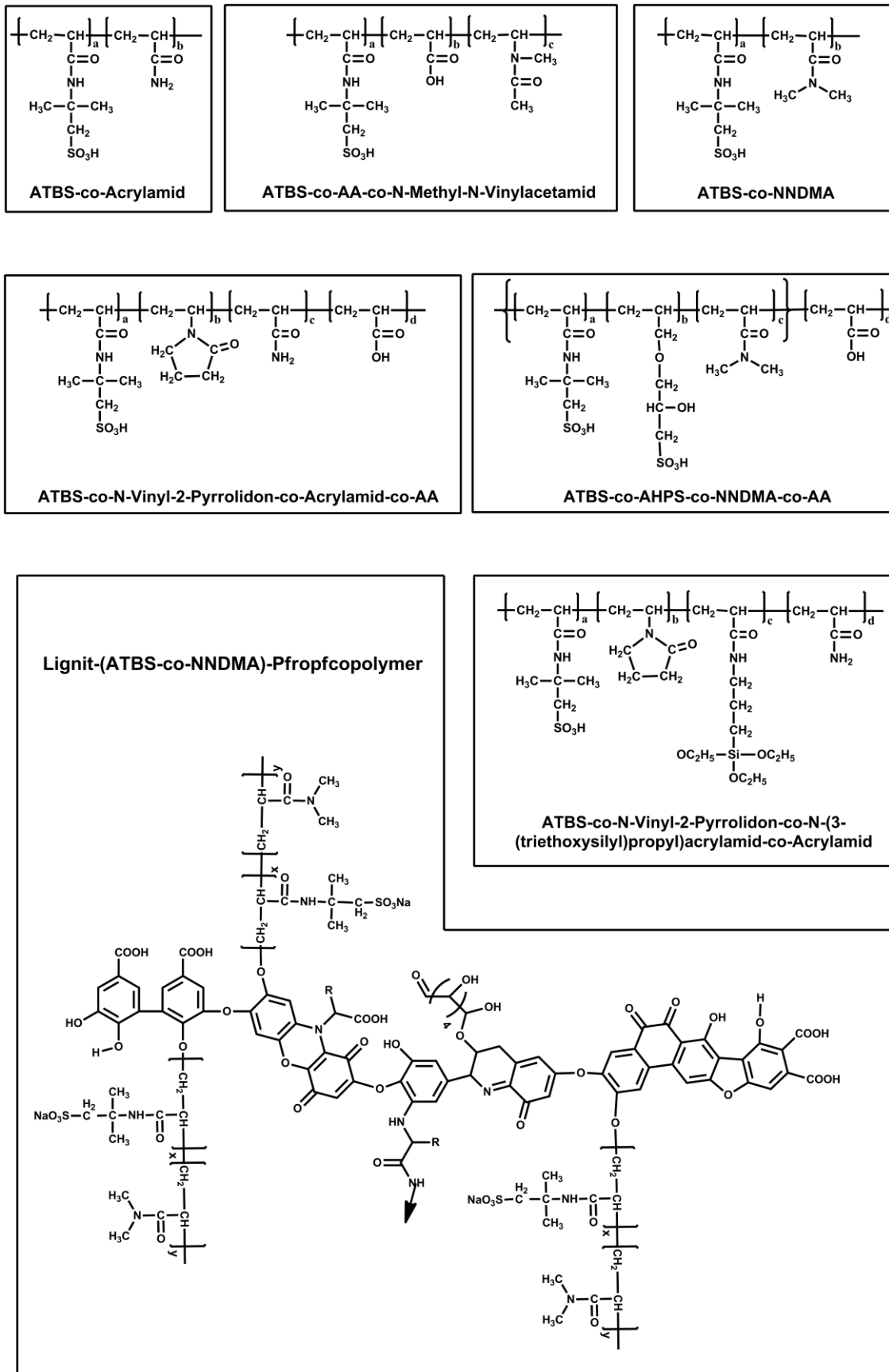
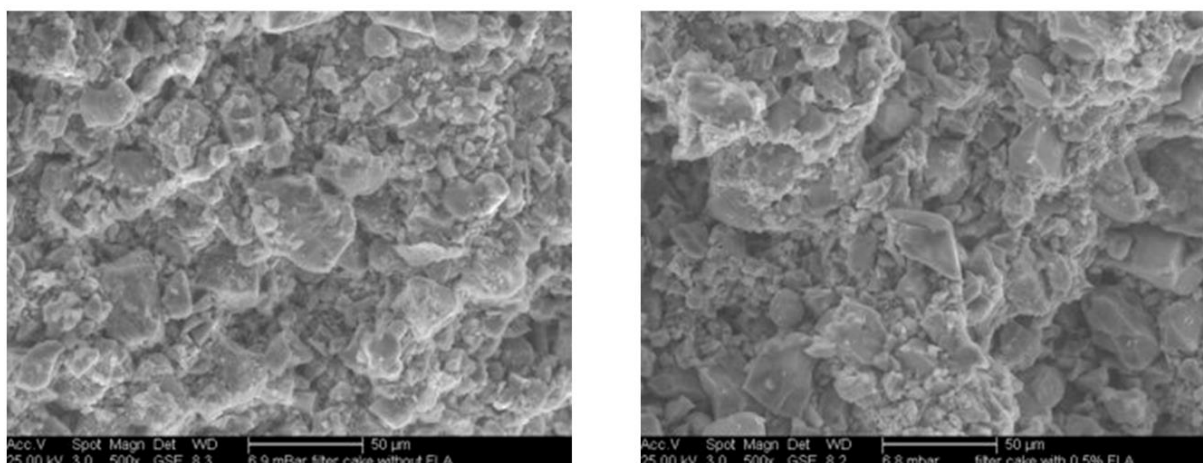


Abbildung 19: Chemische Strukturen wichtiger Vertreter ATBS-basierter Wasserretentionsmittel.

### 3.3.4. ATBS-co-NNDMA als Wasserretentionsmittel

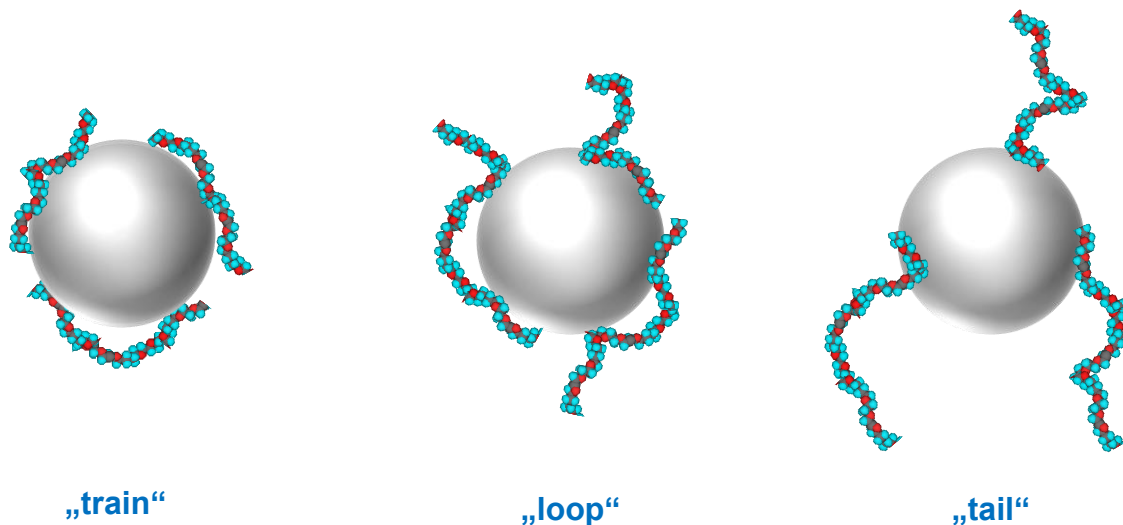
#### 3.3.4.1. Wirkmechanismus und Interaktion mit anderen Additiven

Aus der Vielzahl an verschiedenen ATBS-basierten FLA (siehe **Kapitel 3.3.3**) wird heute vornehmlich das von *Halliburton* und *SKW* entwickelte ATBS-co-NNDMA Copolymer eingesetzt (vgl. **Abbildung 19**). Untersuchungen zeigten, dass eine Modifikation der Filterkuchentextur (vgl. Mechanismus c in **Abbildung 14**) als möglicher Wirkmechanismus ausgeschlossen werden kann, da diese unabhängig von der Anwesenheit und Dosierung des ATBS-co-NNDMA FLA ist. **Abbildung 20** zeigt die dazu aufgenommenen ESEM-Bilder eines Filterkuchens mit und ohne FLA. Aufgrund einer direkten Korrelation der Wirkung mit der in der Zementschlämme zurückgehaltenen Menge an FLA sowie einer deutlichen Abnahme des Zeta-Potentials in Anwesenheit von ATBS-co-NNDMA konnten die Autoren einen adsorptiven Wirkmechanismus ermitteln. Dabei wird die Adsorption elektrostatisch durch Interaktion der negativ geladenen Sulfonatgruppen des Polymers mit positiven Zementpartikeloberflächen, im Speziellen mit den aluminatischen Klinkerphasen  $C_3A$  und  $C_4AF$  sowie ihren Hydratationsprodukten wie zum Beispiel Ettringit, mediiert [100].



**Abbildung 20:** Vergleich der Textur des Filterkuchens nach Druckfiltration bei 70 bar; links: ohne FLA, rechts mit 0.5 % bwoc FLA [100].

Ähnlich wie bei Fließmitteln kann die Adsorption in drei unterschiedlichen Konformationen erfolgen: „train“, „loop“ und „tail“. Während bei „train“ (Schleppzug) nahezu das gesamte Polymer flach auf der Oberfläche adsorbiert, liegt es bei „loop“ (Schleife) nur partiell auf der Oberfläche. Bei „tail“ (Schwanz) ist dagegen meist nur ein Ende des Polymers mit der Oberfläche verbunden (vgl. **Abbildung 21**) [109].

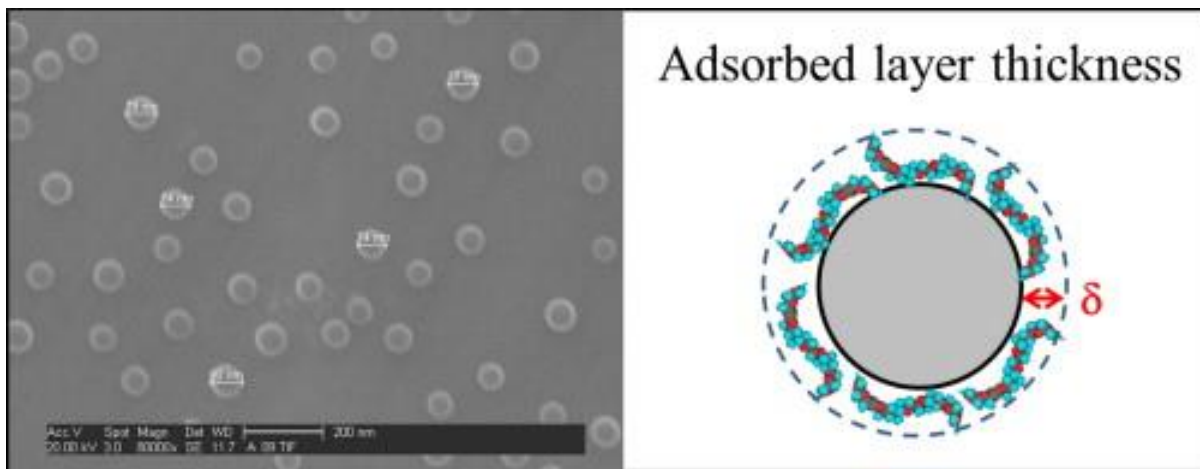


**Abbildung 21:** Mögliche Konformationen „train“, „loop“ und „tail“ bei der Adsorption eines anionischen FLA auf positiv geladenen Zementpartikeloberflächen.

Die Bestimmung der Adsorptionskonformation kann über die adsorbierte Schichtdicke des entsprechenden Polymers auf dem Substrat erfolgen. Anfänglich, im Jahr 1974, wurde die Schichtdicke mittels Ultrazentrifugation bestimmt. Dabei wurde der Sedimentationskoeffizient von Nanopartikeln in Ab- und Anwesenheit des adsorbierenden Polymers erfasst [110]. Später wurde die adsorbierte Schichtdicke auf MgO-Partikel direkt über Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy = AFM) ermittelt [111]. Eine neuartige Methode beruht auf der dynamischen Lichtstreuung (DLS). Hierbei werden Polystyrol-Nanopartikel ( $d \sim 77$  nm) mit Zinkpalmitat modifiziert, um eine kationische Oberfläche für die Adsorption von negativ



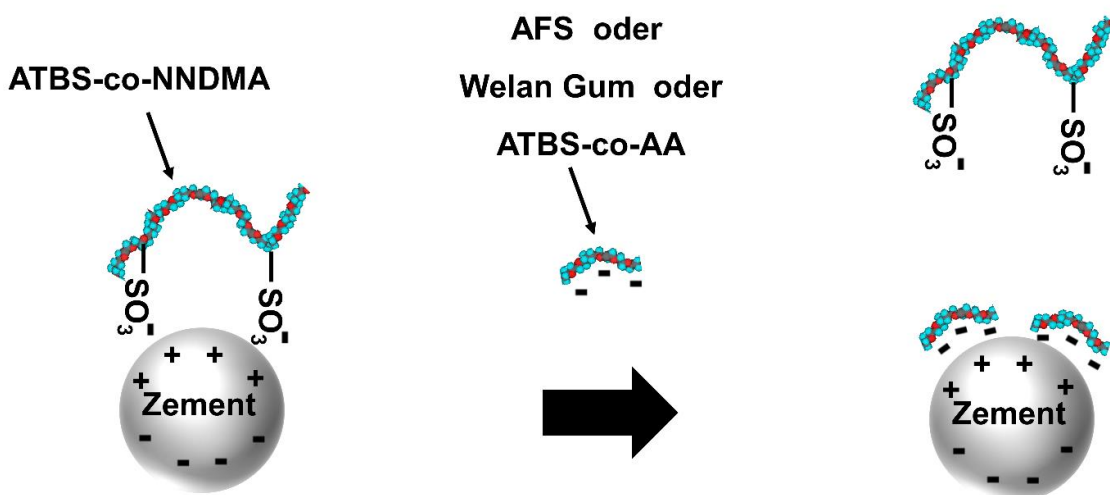
geladenen Zementadditiven zu erhalten. Diese werden in Natronlauge dispergiert und mit dem zu untersuchenden Polymer versetzt. Die infolge der Adsorption zunehmende Partikelgröße wird mit DLS verfolgt. Schließlich wird die Konzentration an Polymer so lange erhöht, bis keine weitere Zunahme der Partikelgröße zu beobachten ist. Dieses Maximum entspricht einer vollständigen Absättigung der freien Adsorptionsstellen auf der Oberfläche der Polystyrol-Nanopartikel und korreliert folglich direkt mit der adsorbierten Schichtdicke (siehe **Abbildung 22**). Auf der Grundlage dieser Methode wurde die adsorbierte Schichtdicke für das ATBS-co-NNDMA FLA mit  $\sim 25$  nm bestimmt. Andere FLA, wie zum Beispiel das in **Kapitel 3.3.3** beschriebene Lignit-ATBS-co-NNDMA-Pfropfcopolymer, adsorbieren mit Schichtdicken im Bereich von 6 nm deutlich flacher. Es sei hierbei angemerkt, dass der hydrodynamische Radius beider Additive vergleichbar ist. Somit adsorbiert ATBS-co-NNDMA in einer loop- bis tail-artigen Adsorptionskonformation [112].



**Abbildung 22:** Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke mittels dynamischer Lichtstreuung; links: SEM Aufnahme der kationischen Polystyrol-Nanopartikel, rechts: Adsorbierte Schichtdicke als Differenz der Partikelgröße mit und ohne Adsorption des Polymers [112].

Eine nur teilweise Verankerung des FLAs auf der Zementoberfläche macht es anfällig für eine kompetitive Adsorption mit anderen Additiven. So wurde eine deutliche Verschlechterung der

Wasserretentionswirkung von ATBS-co-NNDMA in Anwesenheit des Fließmittels AFS beobachtet. Die Autoren dieser Studie führten dies auf eine kompetitive Adsorption zwischen den beiden Additiven zurück, wodurch deutlich weniger FLA adsorbiert werden kann und folglich eine schlechtere Wasserretentionswirkung resultiert [100]. Ein ähnlicher Effekt wurde im Beisein des free water control agents Welan Gum beobachtet. Dieses anionische Biopolymer adsorbiert ebenfalls auf der Zementpartikeloberfläche und kann die Adsorption des synthetischen Copolymers um mehr als 50 % reduzieren [113]. Auch in Anwesenheit der stark anionischen Verzögerer ATBS-co-AA und ATBS-co-Itaconsäure liegt eine deutlich schlechtere Wasserretentionswirkung aufgrund einer konkurrierenden Adsorption vor (vgl. **Abbildung 23**). Zum Beispiel führt der Zusatz von 0.1 % bwoc ATBS-co-Itaconsäure zu einer Zementschlämme (w/z = 0.44) mit 0.5 % bwoc ATBS-co-NNDMA bei 80 °C zu einer 36 %-igen Verschlechterung der Wasserretention [72]. Nicht nur Additive, sondern auch Ionen können die Adsorption des ATBS-basierten FLA inhibieren und so zu einem höheren Wasserverlust beitragen. Veröffentlichungen belegen eine signifikante Verschlechterung der Wasserretention in Meerwasser und in Anwesenheit von Sulfationen [114, 115].



**Abbildung 23:** Prinzip der kompetitiven Adsorption zwischen ATBS-co-NNDMA und den Additiven AFS, ATBS-co-AA und Welan Gum.

Im schlimmsten Fall kann diese durch kompetitive Adsorption hervorgerufene Verschlechterung der Wasserretentionswirkung zu einer unvollständigen Abdichtung des Bohrlochs führen (vgl. **Kapitel 3.3.1**), wodurch die Gefahr einer Migration von Fluiden (Gas, Öl oder Frac-Fluid) gegeben ist. Im Bewusstsein dieser Problematik forscht die Industrie und Wissenschaft an einer Verbesserung der Adsorption des ATBS-co-NNDMA-FLA in Anwesenheit von Ionen und anderen Additiven. Als Lösungsansatz wurde der Einbau von stärkeren Ankergruppen präsentiert. Dies kann durch Copolymerisation von ATBS und NNDMA mit einem weiteren Monomer, welches diese stärkere Ankergruppe trägt, realisiert werden. Basierend darauf patentierte die Firma *BASF* im Jahr 2013 ein Terpolymer, welches neben ATBS und NNDMA auch Acrylsäure beinhaltet [116]. Mechanistische Studien durch *Plank et al.* zeigten bereits im Vorfeld, dass durch den Einbau von Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder Vinylphosphonsäure die Adsorption und damit die Wasserretention in Anwesenheit von AFS signifikant verbessert werden kann. Aufbauend darauf konnten die Autoren eine Klassifizierung der Ankergruppen vornehmen. Demnach nimmt die Stärke der Interaktion mit Calciumionen bzw. die Adsorption auf der Zementpartikeloberfläche in der Reihenfolge  $\text{SO}_3^- \rightarrow \text{COO}^- \rightarrow \text{PO}_3^{2-}$  zu [117].

Jüngst präsentierte die Firma *Solvay* auf Grundlage der Vorarbeiten durch *Plank et al.* eine weitere mögliche Strategie. Diese sieht eine Änderung der Mikrostruktur, also der Anordnung der Monomere innerhalb des Copolymers, vor. So resultiert die freie radikalische Polymerisation von ATBS und NNDMA in einer statistischen Anordnung der Monomere im Copolymer (vgl. **Kapitel 3.3.4.2**). Aus Untersuchungen zu Fließmitteln ist aber bekannt, dass diese Mikrostruktur zu einer wesentlich schwächeren Adsorption im Vergleich zu einer block- oder pfropfartigen Anordnung führt. Daher stellten die Autoren kurze Polyacrylsäureblöcke ( $M_n = 1,200$  Da) durch eine kontrollierte radikalische Polymerisation mit Xanthogenaten her (sog. MADIX-Polymerisation). Diese wurden dann mit ATBS und NNDMA copolymerisiert. Die resultierenden FLA zeigten eine deutlich verbesserte Wirkung im Beisein anderer Additive. So zum Beispiel verbesserte sich der Wasserverlust einer Zementschlämme mit 0.5 % bwoc NSF

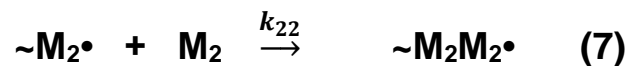
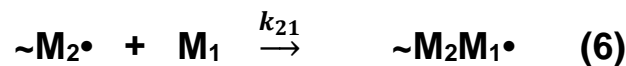
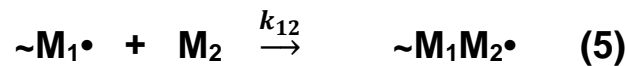
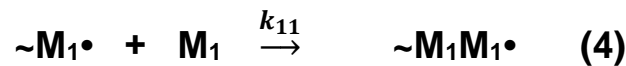
und 0.3 % bwoc Lignosulfonat von über 200 mL für das ATBS-co-NNDMA-Copolymer auf einen Wert von ~ 50 mL für das neue Terpolymer mit blockartiger Anordnung (Dosierung FLA: 0.5 % bwoc). Nachteil dieser Methode ist der für die Herstellung der kurzen Polyacrylsäureblöcke notwendige zusätzliche Schritt, welcher die ohnehin bereits hohen Herstellungskosten von ATBS-basierten FLA weiter erhöht [118].

Aufbauend auf diesen Studien soll innerhalb dieser Arbeit (vgl. **Kapitel 5.4**) die Möglichkeit der Verbesserung der Adsorption und folglich Wasserretention in Anwesenheit anderer anionischer Additive oder Ionen anhand einer Phosphatierung des ATBS-co-NNDMA-FLA überprüft werden. So weisen Phosphatankergruppen gemäß einer Studie durch *Amjad* eine wesentlich stärkere Calcium-Komplexierung als die bisher zur Modifikation verwendeten Phosphonat- und Carboxylatgruppen auf [119]. Zur Umsetzung dieser Phosphatierung soll eine Copolymerisation von ATBS und NNDMA mit dem Phosphatmonomer 2-(Methacryloxy)ethylphosphat (MEP) durchgeführt werden. Gegebenfalls könnte dieses Monomer auch in Form von Blöcken in das ATBS-co-NNDMA-FLA eingebaut werden, wodurch neben der stärkeren Adsorption der Phosphatgruppen auch die von *Cadix et al.* als vorteilhaft beschriebene blockartige Mikrostruktur umgesetzt werden könnte. Unter diesen Gesichtspunkten soll nachfolgendes **Kapitel 3.3.4.2** einen theoretischen Hintergrund zur Copolymerisation von ATBS und NNDMA geben.

### **3.3.4.2. Copolymerisation von ATBS und NNDMA**

ATBS-co-NNDMA FLA werden durch radikalische Lösungs- oder Fällungspolymerisation aus den Monomeren ATBS und NNDMA synthetisiert. Während bei der Fällungspolymerisation das Ausfallen des Copolymers ab einem bestimmten Molekulargewicht eine einheitliche Molmassenverteilung begünstigt, wird dies bei der Lösungspolymerisation (meist in Wasser) durch den Zusatz eines Kettenreglers wie zum Beispiel Tetraethylenpentamin realisiert. Neben einer einheitlichen Molmasse im Bereich von 200 – 800 kDa ist für die Adsorption und damit

auch die Wasserretentionswirkung gemäß *Cadix et al.* auch die Anordnung der Monomere entscheidend (siehe **Kapitel 3.3.4.1**) [118]. Aussagen über die Mikrostruktur, also ob die Anordnung blockweise, statistisch, alternierend oder homopolymerartig ist, können über die aus der *Mayo-Lewis*-Beziehung gewonnenen Reaktivitäten der Monomere getroffen werden [120]. Hierbei wird die Kinetik der Copolymerisation im anfänglichen Wachstumsschritt betrachtet. Im Speziellen kann das endständige Radikal einer anwachsenden Polymerkette (Monomer  $M_1$  oder  $M_2$ ) im Propagationsschritt entweder mit dem Monomer  $M_1$  oder  $M_2$  weiterreagieren. Daraus ergeben sich folgende vier Möglichkeiten bei einer Copolymerisation:



**Gleichung 4-7:** Mögliche Weiterreaktionen des aktiven Kettenendes einer Polymerkette bestehend aus den Monomereinheiten  $M_1$  und  $M_2$ .

Für die Weiterreaktion eines endständigen  $M_1$ -Monomers folgt aus den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{11}$  und  $k_{12}$  der Copolymerisationsfaktor  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ , während für das zweite Monomer  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  gilt. In der Regel können  $r_1$  und  $r_2$  experimentell über den *Finemann-Ross*-Ansatz bestimmt werden. Grundlage hierfür ist folgende *Mayo-Lewis*-Gleichung:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}$$

**Gleichung 8:** Mayo-Lewis Gleichung mit  $M_{1/2}$  = Konzentration an Monomer 1 oder 2 im Reaktionsansatz,  $r_{1/2}$  = Copolymerisationsparameter und  $m_{1/2}$  = Konzentration von Monomer 1 oder 2 im gerade gebildeten Copolymer.

Durch Variation der eingesetzten Stoffmengen an Monomer 1 und 2 und Bestimmung der entsprechenden eingebauten Monomeranteile  $m_1$  und  $m_2$  bei Umsätzen von unter 5 % mittels analytischer Methoden, wie beispielsweise NMR-Spektroskopie, können  $r_1$  und  $r_2$  bestimmt werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Copolymerisationsfaktoren für ein Monomerenpaar stets individuell bestimmt werden müssen, entwickelten *Alfrey* und *Price* ein alternatives System, welches jedem Monomer eine Reaktivität  $Q$  und eine Polarität  $e$  zuordnet. Diese Parameter sind dabei auf die Referenz Styrol bezogen. Das unter dem Begriff Q-e-Schema bekannte Modell ermöglicht auf der Grundlage der experimentell bestimmten Q- und e-Werte eine einfache Berechnung der Copolymerisationsfaktoren:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2)) \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1)) \quad (10)$$

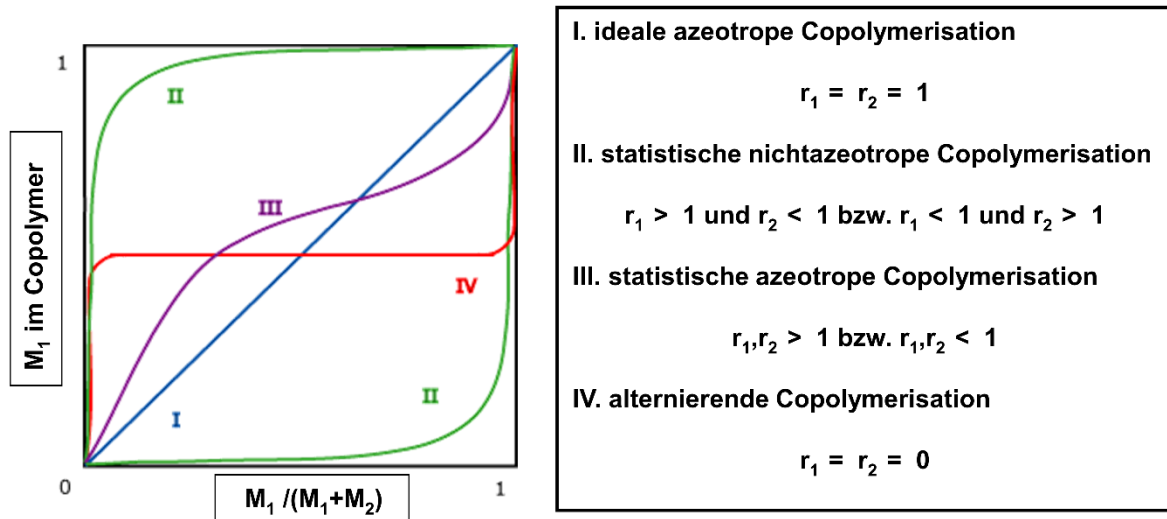
**Gleichung 9 u.10:** Berechnung der Copolymerisationsfaktoren  $r_1$  bzw.  $r_2$  für die Monomere 1 und 2 mit  $Q$  = Reaktivität und  $e$  = Polarisierung der Monomere.

Nachfolgende **Tabelle 2** zeigt die Q- und e-Werte sowie die daraus berechneten Copolymerisationsfaktoren für ATBS und NNDMA auf:

**Tabelle 2:** Q- und e-Werte sowie Copolymerisationsfaktoren für die Monomere ATBS und NNDMA.

Monomer	Q	e	r
ATBS	0.39	0.22	0.86
NNDMA	0.41	- 0.26	0.93

Demnach ergibt sich für die Monomere ATBS und NNDMA ein Copolymerisationsparameter  $r$  von  $\sim 0.9$ , so dass die Polymerisation zwischen einer idealen und statistischen azeotropen Copolymerisation liegt (vgl. **Abbildung 24**). Die Verteilung der Monomere innerhalb des Copolymers ist daher überwiegend statistisch [121 – 125].



**Abbildung 24:** Einfluss der Copolymerisationsfaktoren  $r_1$  und  $r_2$  auf die Zusammensetzung des entsprechenden Copolymers [126].

Das ATBS-co-NNDMA-FLA wird häufig durch Copolymerisation von ATBS und NNDMA mit einem weiteren Monomer (vgl. **Kapitel 3.3.3**) modifiziert, um die Kompatibilität mit anderen Additiven oder auch die Temperaturstabilität zu verbessern. Innerhalb dieser Arbeit soll die Modifikation von ATBS-co-NNDMA mit dem Phosphatmonomer MEP untersucht werden (vgl. **Kapitel 3.3.4.1**). Zur Vorbetrachtung dieser Terpolymerisation müssen gemäß *Alfrey* und *Goldfinger* die binären Systeme ATBS / NNDMA, ATBS / MEP und NNDMA / MEP betrachtet werden [122]. Anhand der für MEP über 2-(Methacryloxy)ethansulfonsäure angenäherten  $Q$ - und  $e$ -Werte von 1.09 und 0.25 lauten die Copolymerisationsparameter für die binären Systeme wie folgt [121 – 125]:

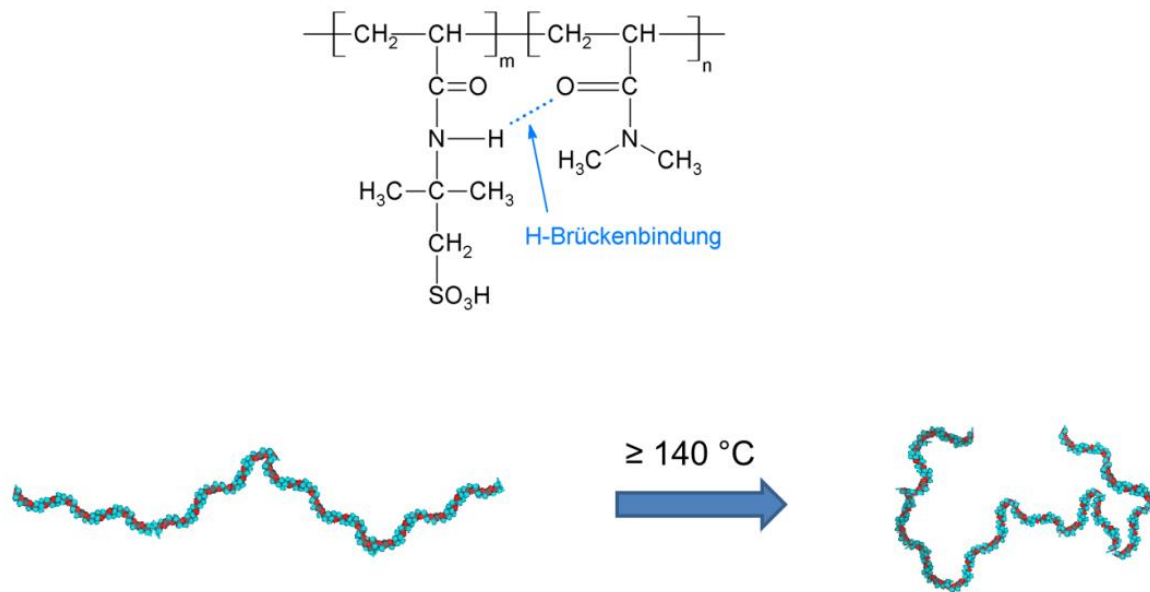
**Tabelle 3:** Copolymerisationsparameter der binären Systeme ATBS / NNDMA, ATBS / MEP und NNDMA / MEP.

System	$r_{\text{ATBS}}$	$r_{\text{NNDMA}}$	$r_{\text{MEP}}$
ATBS / NNDMA	0.9	0.9	-
ATBS / MEP	0.4	-	2.8
NNDMA / MEP	-	0.3	2.3

Der im Bereich von 2.3 – 2.8 liegende Copolymerisationsparameter von MEP lässt vermuten, dass bei dessen Terpolymerisation mit ATBS und NNDMA anfangs bevorzugt Blöcke an MEP gebildet werden. Auf diese Blöcke kann dann eine statistische Anordnung der Monomere ATBS und NNDMA folgen. Allerdings muss hierfür der Stoffmengenanteil an MEP sehr gering gehalten werden, da ansonsten die Gefahr der gleichzeitigen Bildung eines MEP-Homopolymers und eines ATBS-co-NNDMA-Polymers besteht. Bei niedrigen Stoffmengen (~ < 10 % bezogen auf ATBS) an MEP ist dagegen davon auszugehen, dass vereinzelt mehrere aneinandergereihte Monomere an MEP in die Copolymerstruktur von ATBS-co-NNDMA eingebaut werden.

Einhergehend damit würde bei einem zu hohen Stoffmengenanteil von MEP die Gefahr einer Konformationsänderung des FLA bestehen. So zeigten Studien durch *Tiemeyer et al.*, dass das ATBS-co-NNDMA-Copolymer eine relativ steife Konformation durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amidwasserstoffatom des ATBS und der Carbonylgruppe des NNDMA ausbildet. Bei Temperaturen über 140 °C werden diese Wasserstoffbrückenbindungen gespalten, was eine verknäulte Konformation bedingt (siehe **Abbildung 25**). Diese kann deutlich weniger stark adsorbieren, woraus eine reduzierte Wasserretention folgt [127].





**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der einsetzenden Änderung der Lösungsstruktur des Wasserretentionsmittels ATBS-co-NNDMA bei Temperaturen über  $140\text{ °C}$  [128].

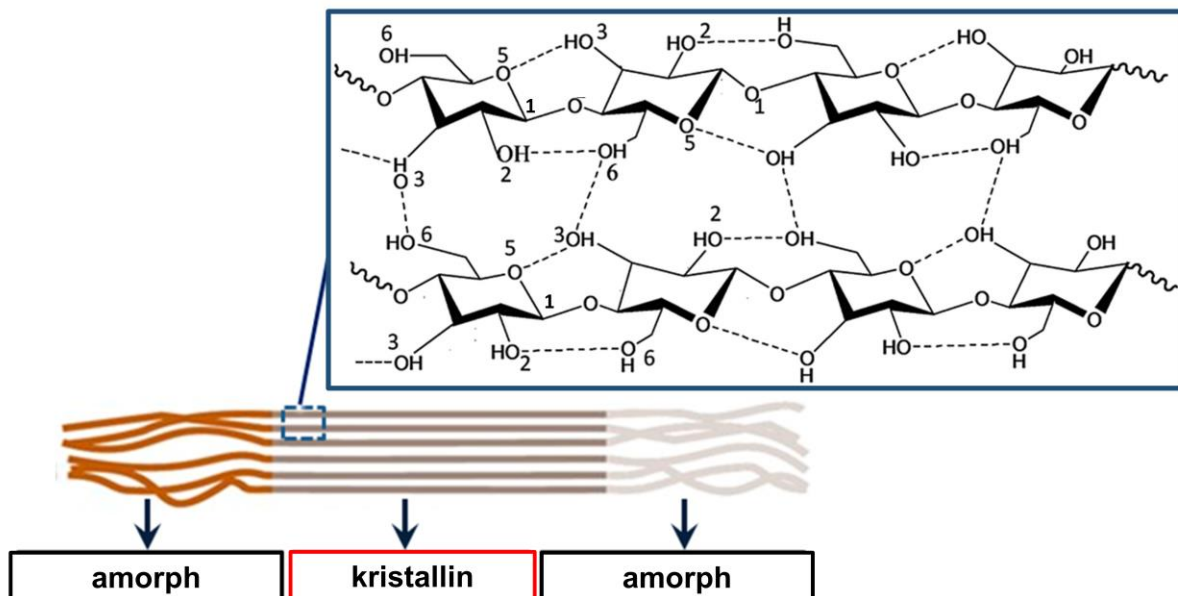
Somit muss für die in **Kapitel 5.4** durchgeführte Phosphatierung von ATBS-co-NNDMA ein niedriger Stoffmengenanteil an MEP gewählt werden. Dann ist es wahrscheinlich, dass kurze MEP-Blöcke innerhalb des Copolymers eingebaut werden, wodurch eine stärkere Adsorption nicht nur über die Phosphatgruppen, sondern auch durch ihren gemäß *Cadix et al.* vorteilhaften, blockartigen Einbau [118] umgesetzt werden kann.

### 3.3.5. Nichtionische Celluloseether als Wasserretentionsmittel

#### 3.3.5.1. Herstellung und charakteristische Eigenschaften

Neben der Tiefbohrzementierung werden nichtionische Celluloseether (niCE) vor allem in der Bauindustrie in Spachtelmassen, Fliesenklebern, Maschinenputzen, Selbstverlaufmassen, Estrichen, Dichtschlämmen und vielen weiteren Trockenmörtelsystemen eingesetzt. Hier sorgen sie nicht nur für eine verbesserte Wasserretention, sondern erhöhen die Viskosität und führen Luftporen für eine bessere Wärmeisolierung ein [86].

Die Herstellung von niCE geht zurück auf Pionierarbeiten von *Dreyfus, Lilienfeld* und *Leuchs*. In den 1920er Jahren patentierten sie unabhängig voneinander Verfahren zur Herstellung von niCEs, welche kurze Zeit später industriell sowohl in Deutschland als auch in den USA umgesetzt wurden. Abgesehen von einigen wenigen Optimierungen hat sich der aufwendige heterogene Prozess über die Jahre kaum verändert. So wird in einem ersten Schritt die aus zum Beispiel Holz oder Baumwolle stammende Cellulose fein aufgemahlen und mit konzentrierter Natronlauge im Tauch- oder Maisch-Verfahren zu Alkalicellulose umgesetzt. Dies ermöglicht das Aufspalten von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Cellulose. Im Speziellen weist diese eine Vielzahl intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen 5-OH und 3-OH sowie zwischen 6-OH und 2-OH innerhalb eines Polymerstranges auf (vgl. **Abbildung 26**). Diese stabilisieren und versteifen die einzelnen Polymerstränge, so dass sich zusätzlich noch intermolekulare H-Brücken zwischen Hydroxylgruppen 3-OH und 6-OH verschiedener Stränge ausbilden können, was die geordnete und kristalline Struktur der Cellulose bedingt [129 – 133].



**Abbildung 26:** Schematische Veranschaulichung der Anordnung von Cellulosesträngen zu hochgeordneten, kristallinen Bereichen über intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen [133].

Durch Vorbehandlung mit Natronlauge werden die Interaktionen teilweise aber aufgehoben, woraus ein Aufquellen der Cellulose resultiert. Dadurch sind die OH-Funktionalitäten besser für das Veretherungsreagenz (zum Beispiel Monochlormethan, Ethylenoxid, Propylenoxid oder Chloressigsäure) zugänglich. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) wird obige Alkalicellulose in einen Reaktor überführt und bei einem Druck von 4 – 5 bar mit einer definierten Menge von auf 60 °C vorgeheiztem Monochlormethan umgesetzt. Die Gasphase am oberen Ende des Reaktors wird dabei kontinuierlich entfernt und abgekühlt, um Nebenprodukte der Reaktion wie beispielsweise Methanol abzutrennen. Das gasförmige Methylchlorid wird erneut aufgeheizt und dem Reaktor zugeführt. Dabei wird die Temperatur schrittweise auf 90 bis 110 °C erhöht. Dieser kontinuierliche Prozess wird so lange fortgesetzt, bis die eingesetzte Menge an Methylchlorid vollständig aufgebraucht ist (ca. 6 – 8 h). Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches folgt die Wasserdampfextraktion. Dabei wird Wasserdampf durch das feuchte Reaktionsgemisch geleitet und so in heißem Wasser lösliche Nebenprodukte, wie zum Beispiel NaCl, abgetrennt. Der Celluloseether löst sich dagegen in heißem Wasser nicht und bleibt daher in aufgereinigter Form zurück. Anschließend wird das Wasser aus dem Reaktionsgemisch mittels Schneckenpresse ausgepresst und der resultierende noch feuchte Feststoff mit einer Hammermühle gemahlen. Es folgt die vollständige Trocknung in einem Walzentrockner und die Feinvermahlung durch zum Beispiel Kugelmühlen [134, 135].

Die Alkylierung, auch *Williamson'sche* Ethersynthese genannt, findet dabei bevorzugt an den Hydroxylgruppen 2-OH, gefolgt von den weniger reaktiven 6-OH- und 3-OH-Gruppen, statt. Die Anzahl an substituierten reaktiven OH-Gruppen der Anhydroglucose-Einheit der Cellulose wird dabei über den degree of substitution (DS) definiert. Er repräsentiert einen statistischen Mittelwert, welcher vor allem über NMR-Spektroskopie bestimmt werden kann und maximal den Wert 3 erreicht. Industriell bezieht sich der DS-Grad meist auf die Substitution mit Methylgruppen [136 – 138]. Mit steigendem DS-Grad nimmt auch die Wasserlöslichkeit zu, da die Substituenten intermolekulare Interaktionen zwischen entsprechenden Polymersträngen

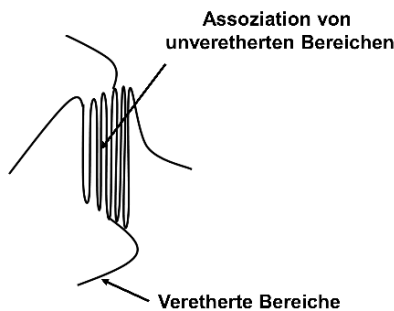
stören und so die in Wasser unlösliche kristalline Cellulose in eine amorphe, wasserzugängliche Struktur überführen. So führt eine Substitution mit einem DS-Wert von unter 1 zu einer Löslichkeit im leicht alkalischen wässrigen Milieu, während ein Wert zwischen 1.0 – 2.5 eine vollständige Wasserlöslichkeit gewährt. Bei weiterer Erhöhung auf 2.5 – 3.0 kann der entsprechende Celluloseether sogar in organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Methanol oder Ethanol gelöst werden. Methylcellulosen zeigen allerdings eine sehr stark temperaturabhängige Wasserlöslichkeit. Während sie in kaltem Wasser noch vollständig löslich sind, ist bei Temperaturen über 50 °C eine Ausflockung aufgrund von hydrophoben Interaktionen zwischen den Polymersträngen zu beobachten [139 – 142].

Auf dieser Grundlage werden Methylcellulosen für die industrielle Anwendung noch weiter mit Ethylenoxid oder Propylenoxid verethert (vgl. **Abbildung 18**). Die resultierenden MHECs oder MHPCs (Methylhydroxypropylcellulosen) weisen einen deutlich höheren Flockungspunkt bei Temperaturen im Bereich von 65 bis 80 °C auf. Die Anzahl der Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropyl- Substitutionen wird mittels molar degree of substitution (MS) beschrieben. Während der DS nur die direkten Substitutionen an der Anhydroglucose-Einheit beschreibt, berücksichtigt der MS auch Mehrfachsubstitutionen an der gleichen OH-Gruppe, wie sie bei Hydroxyethyl- und Hydroxypropylgruppen auftreten können [139 – 142].

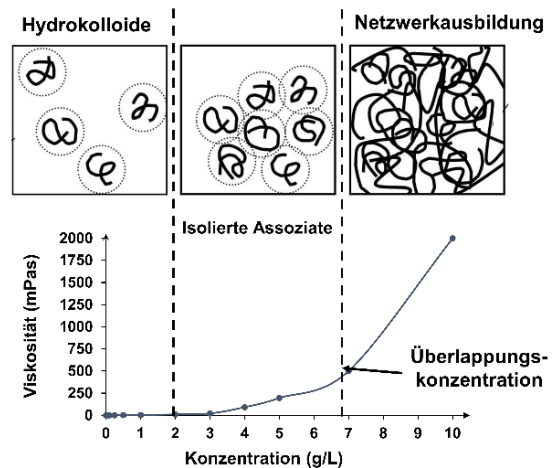
An dieser Stelle sei erwähnt, dass der oben beschriebene industrielle Herstellungsprozess als heterogen anzusehen ist. Das heißt, es entstehen Bereiche sowohl mit einer hohen als auch einer niedrigen Substitution, was eine polydisperse Struktur der nichtionischen Celluloseether, verbunden mit einer Vielzahl an Assoziaten, bedingt. So neigen Moleküle mit einer niedrigen Derivatisierung zur Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (a), während stark substituierte Bereiche über intermolekulare hydrophobe Interaktionen (b) interagieren. Bei (a) liegen meist sternartige Strukturen vor, welche im Inneren mikrokristalline Bereiche (vgl. Cellulose) besitzen, die über substituierte Seitenketten in der Peripherie in Lösung gehalten werden. Die Interaktionen des Typs (b) führen zum temperaturbedingten

Ausflocken und bewirken ab einer bestimmten Konzentration (sog. Überlappungskonzentration) einen sprunghaften Viskositätsanstieg (vgl. **Abbildung 27**) [143 – 147].

**a) Assoziation über Wasserstoffbrücken**



**b) Hydrophobe Assoziation**



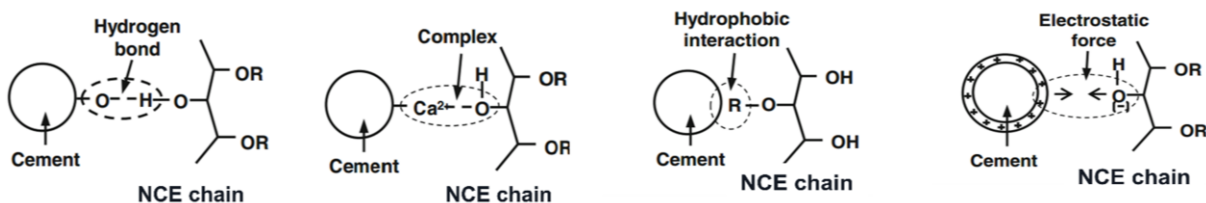
**Abbildung 27:** Veranschaulichung der Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen (a) oder hydrophobe Interaktionen (b) für nichtionische Celluloseether; teilweise entnommen aus [147].

**3.3.5.2. Wirkmechanismus und Interaktion mit Zement**

Aktuell existieren sehr viele Studien zum Einfluss von niCEs auf die Rheologie, Wasserretention, Anzahl an Luftporen sowie Hydratation von Portlandzement. Häufig steht dabei die Struktur in direktem Zusammenhang mit der Wirkung. So beobachteten *Hua et al.* eine Korrelation zwischen der Anzahl an Methyl- und Hydroxyethylgruppen innerhalb von MHEC oder MHPC und der verzögernden Wirkung. Demnach führt eine niedrigere Substitution zu einer stärker ausgeprägten Hydratationsverzögerung [148]. Andere Studien zeigten, dass die Art des Substituenten entscheidend für den Wassertransport und die Ausbildung der Mikrostruktur innerhalb einer Zementschlämme ist [149]. Des Weiteren beobachteten

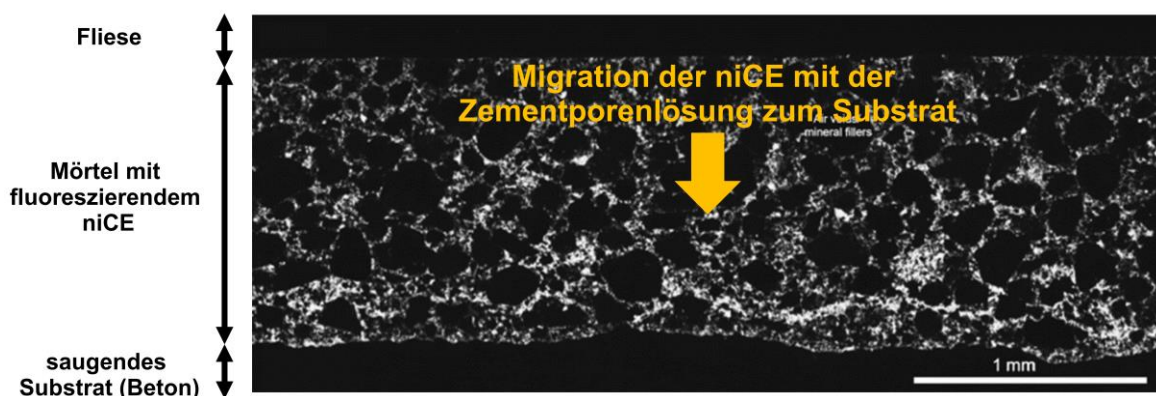
*Grosseau et al.* eine Abhängigkeit der Wasserretentionswirkung vom Molekulargewicht der entsprechenden niCEs [150].

Trotz der Vielzahl an Untersuchungen zum Einfluss von niCEs auf die Eigenschaften von Frischbeton und –mörtel divergiert die wissenschaftliche Literatur signifikant hinsichtlich der Interaktion von niCEs mit Zement. Im Speziellen führen einige Studien die Wasserretentionswirkung, die Verzögerung sowie die Erhöhung der Rheologie auf eine Adsorption von niCEs auf Zement zurück. So postulierten zum Beispiel *Grosseau et al.* eine Adsorption von niCEs auf den anwachsenden C-S-H-Phasen als Grundlage für die Verzögerung sowie die Verschlechterung der Wasserretentionswirkung bei verspäteter Zugabe [151, 152]. In einer anderen Untersuchung wird die Erhöhung der Zementschlammrheologie in Anwesenheit von niCEs auf eine Vernetzung mehrerer Zementpartikel durch Adsorption selbiger Polymere zurückgeführt [153]. Trotz der Übereinstimmung hinsichtlich einer Adsorption von niCEs divergieren die entsprechenden Arbeiten sehr stark bezüglich des dafür zugrunde liegenden Mechanismus. Neben einer Adsorption über Calcium-Komplexierung oder Wasserstoffbrücken werden auch hydrophobe und elektrostatische Interaktionen vorgeschlagen [151 – 154]. Diese sind in **Abbildung 28** schematisch dargestellt.



**Abbildung 28:** Darstellung der möglichen Wechselwirkungen von nichtionischen Celluloseethern mit Zement [154].

Der Theorie einer Adsorption entgegengesprechend wurde jüngst durch *Bülichen et al.* und *Marlière et al.* unabhängig voneinander festgestellt, dass die Wasserretentionswirkung von niCEs auf die in **Kapitel 3.3.5.1** beschriebenen polydispersen Assoziate zurückzuführen ist (vgl. **Abbildung 27**). Gemäß den Autoren können sich diese innerhalb der Filterkuchenporen aufstauen und so eine auf physikalische Verstopfung beruhende Wasserretentionswirkung entfalten [155 – 157]. Auch die Studien durch *Schweizer* und *Jenni et al.*, welche eine freie Migration von niCEs innerhalb der Zementschlämme beschreiben, sprechen gegen eine Adsorption von niCEs auf Zement [158 – 161]. Im Speziellen verwendeten die Autoren in [161] Beton als saugenden Untergrund. Hierauf brachten sie eine Fliese durch einen Mörtel, welcher einen niCE beinhaltet, auf. Durch Mikroskopie konnten sie eine Anreicherung der fluoreszenzmarkierten niCE in der Nähe des saugenden Untergrundes beobachten. Dies ist in **Abbildung 29** durch die stärkere Fluoreszenz im Bereich von 0 – 0.2 mm oberhalb des Betons zu erkennen. Folglich migrieren die niCE mit der Zementporenlösung zum saugenden Untergrund und sind nicht durch Adsorption auf Zementpartikeln fixiert.



**Abbildung 29:** Visualisierung der Migration von niCE im Mörtel zwischen Beton und Fliese mittels Fluoreszenz-Mikroskopie [161].

Aufgrund der oben aufgeführten, unterschiedlichen Sichtweisen sind zur Klärung der Frage, ob niCEs auf Zement adsorbieren, weitere Untersuchungen von Nöten. Zentral hierbei könnte

der innerhalb der Studien [151 – 153] dargebrachte Beweis der Adsorption mittels sog. solution depletion method sein. Hierbei wird eine niCE-Lösung definierter Konzentration mit Zement angemischt, homogenisiert und schließlich zentrifugiert. Anhand der Differenz zwischen Anfangskonzentration und Konzentration im Überstand kann die zurückgehaltene Menge an niCE im abgetrennten Zementfilterkuchen bestimmt werden. Die Autoren der Studien [151 – 153] begründen mit der dabei zu beobachtenden Konzentrationsdifferenz die Adsorption der niCEs auf Zement. Fraglich ist allerdings, ob die zurückgehaltenen Mengen nicht auf andere Phänomene, wie zum Beispiel der Abtrennung von großen niCE-Assoziaten, zurückzuführen ist. Auf dieser Grundlage wurde in **Kapitel 5.5** die Interaktion zwischen niCEs und Zement anhand der Variation verschiedenster Parameter auf Basis der solution depletion method in Kombination mit Zeta-Potential und DLS-Messungen untersucht.

### **3.4. Stimulation durch Hydraulic Fracturing**

#### **3.4.1. Notwendigkeit**

Die Entstehung von Erdöl und -gas kann vornehmlich auf Algen (zum Beispiel Diatomeen), Panzergeißler und Cyanobakterien zurückgeführt werden. Diese unter dem Sammelbegriff Phytoplankton bekannten Lebewesen repräsentieren 90 % der Biomasse in Meeren und Seen. Aufgrund ihres auf Photosynthese beruhenden Stoffwechsels halten sie sich vorwiegend nahe der Wasseroberfläche auf. Nach ihrem Ableben sinken sie auf den Meeresgrund, wobei sie durch Sauerstoff und andere Mikroorganismen nahezu vollständig oxidiert werden. In Seen und Meeren mit einem geringen Sauerstoffgehalt kann ein Teil, zum Beispiel im Schwarzen Meer ca. 4 %, der organischen Substanz bis zum Meeresboden absinken, wo sie dann durch die Ablagerung von Sedimenten – meist verwitterte, feinkörnige Minerale – eingeschlossen wird. Es folgt die Diagenese, welche das Auspressen von Wasser (Kompaktion) sowie die Fixierung mit neu gebildeten Mineralen (sog. Zementation) umfasst. Auch setzt in dieser Phase der Abbau der eingeschlossenen Biopolymere zu Kohlenstoffdioxid, Methan und Wasser mittels sich in den Poren befindlicher anoxyischer Archaeen sowie



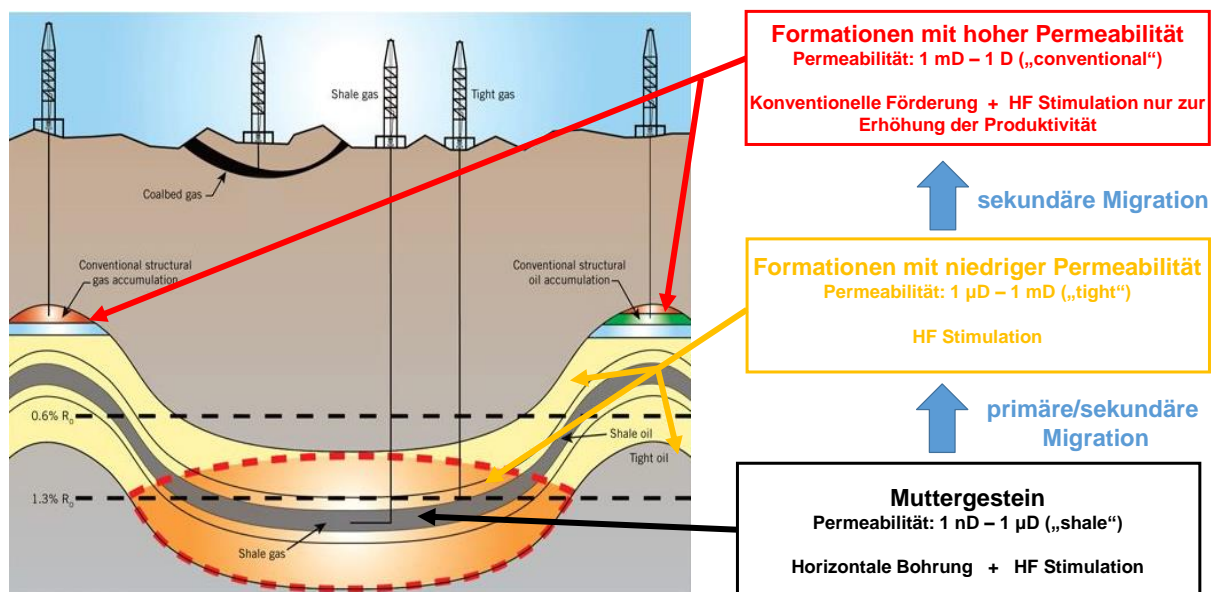
die Umsetzung zu verschiedensten Polymeren (sog. Kerogene) ein. Nach der Diagenese folgt die Katagenese, bei der durch die weitere Ablagerung von Sedimentgestein der Druck sowie die Temperatur innerhalb der Porenräume ansteigt. Dadurch werden Bindungen innerhalb der Polymere aufgespalten und so kleinere Kohlenwasserstoffe gebildet. Je nach Zusammensetzung des Kerogens und der vorherrschenden Temperaturen entstehen dabei kurzkettige, gasförmige Alkane (Erdgas) sowie flüssige, teils viskose Paraffine, Naphthene und Aromaten (Erdöl) [162 – 164].

Dieser über mehrere Millionen Jahre ablaufende Prozess resultiert in einem stark verdichteten Muttergestein – meist Tongestein, welches auch als Schiefer bezeichnet wird – mit einer sehr geringen Permeabilität (1 nD – 1  $\mu$ D). Für eine wirtschaftliche Gewinnung der Kohlenwasserstoffe muss dieses daher horizontal angebohrt und mittels z.B. HF stimuliert werden (vgl. **Abbildung 2**).

Teilweise führen die Spaltungsprozesse („cracken“) aber zu sehr hohen Drücken innerhalb der Poren, so dass Risse im Muttergestein entstehen, die eine Migration von Öl und Gas zu durchlässigeren Nachbargesteinsformationen wie zum Beispiel Sandstein zulassen (primäre Migration). Aus diesen können die Kohlenwasserstoffe mit Unterstützung von Wasser weiter migrieren (sog. sekundäre Migration). Ohne eine strukturelle, stratigrafische oder hydrodynamische Falle ist sogar eine Migration bis hin zur Oberfläche möglich. In den meisten Fällen liegt aber eine Antiklinale – eine strukturelle Falle auf Basis einer Aufwölbung von geschichteten, undurchlässigen Gesteinsformationen (Salz, Mergel, Ton) – vor, welche die Migration von Öl/Gas stoppt. Aus dieser Falle können die Kohlenwasserstoffe durch konventionelle Förderung erschlossen werden. Hier findet eine Stimulation nur dann Anwendung, wenn die rückläufige Produktivität des Bohrlochs erhöht werden soll.

Die sekundäre Migration kann aber auch eine Wanderung der Kohlenwasserstoffe in weniger permeables Speichergestein bedingen oder findet erst gar nicht statt, da die zum

Muttergestein benachbarte Formation eine zu geringe Porosität und Permeabilität ( $1 \text{ mD} - 1 \mu\text{D}$ ) aufweist. Für eine wirtschaftliche Förderung der Kohlenwasserstoffe müssen diese als „tight“ bezeichneten Formationen ebenfalls mittels HF stimuliert werden. Im Gegensatz zum Muttergestein reicht hier häufig eine Stimulation ausgehend von der Bohrlochsohle der vertikalen Bohrung aus (vgl. **Abbildung 30**) [30, 162, 165 – 167].



**Abbildung 30:** Darstellung der unterschiedlichen Lagerstätten für Erdöl und -gas sowie ihre Fördermöglichkeiten [30, 166].

### 3.4.2. Ablauf einer Stimulation

Die Stimulation mittels HF erfolgt üblicherweise in mehreren Schritten. Nach Perforation des Stahlrohrs (vgl. **Kapitel 3.1**) folgt die Behandlung mittels sog. „pre-pad“. Dieses, meist wässrige, Fluid dient zur Vorbereitung des Bohrlochs für die hydraulische Stimulation (auch „pad“ genannt) [168]. Zum Beispiel kann es bei hohen Bohrlochtemperaturen zur Kühlung beitragen und so eine spätere Zersetzung des polymerbasierten Verdickungsmittels im pad verhindern [169]. Durch den Zusatz von Tensiden kann es aber auch Öleinlagerungen aus

den perforierten Zugängen zur Gesteinsformation entfernen, wodurch ein besseres sowie ungehindertes Eindringen des pads möglich ist [170]. Der vom Acidizing abgeleitete Einsatz von Säuren im pre-pad, im Speziellen Salzsäure und Flusssäure, kann dagegen die Zugänge zur Formation erweitern, was eine effektivere Risserzeugung und folglich eine höhere Produktivität des Bohrlochs bewirkt [171, 172]. Häufig beinhaltet das pre-pad auch Salze, wie zum Beispiel Kaliumchlorid, welche die Stabilität der zu stimulierenden Formation erhöhen, indem sie das Quellen von Tongesteinen reduzieren (vgl. **Kapitel 3.4.4**).

Nach dieser Vorbehandlung des Bohrlochs folgt die eigentliche Stimulation. Dazu wird ein meist viskoses, wässriges Fluid (sog. Frac-Fluid – vgl. **Kapitel 3.4.3**) zunächst ohne Stützmittel unter hohen Drücken (bis zu 1400 bar) und Pumpraten von bis zu 15.9 m<sup>3</sup>/min in das Bohrloch gepumpt [30]. Ausgehend von den mittels Perforationskanone und pre-pad geschaffenen Zugängen können dadurch Risse mit einer Länge von 30 bis 100 m und einer Breite von in etwa 2 cm geschaffen werden [9]. Anschließend wird das Frac-Fluid mit Stützmitteln (meist Sand) beladen, welche in den Rissen zurückbleiben und diese nach Beendigung der Stimulation offen halten. Es folgt das Spülen („flush“) des Bohrlochs mit frischem Trinkwasser und die Aufbereitung oder Entsorgung des zurückgepumpten flowbacks durch das Verpressen in bestehende oder bereits ausgebeutete Lagerstätten [168].

### **3.4.3. Arten von Frac-Fluiden**

Für die Stimulation finden verschiedenste Frac-Fluide Anwendung. **Abbildung 31** gibt einen Überblick über die Fluidklassen sowie ihre wichtigsten Vertreter [8, 173].

Die erste Stimulation mittels HF im Jahr 1947 in Kansas erfolgte mittels einem ölbasierten Frac-Fluid. Dabei wurde Benzin als Hauptbestandteil des Fluids mit mittels Naphthensäuren quervernetztem Palmöl vermischt. Aufgrund der hohen Kosten, Bedenken hinsichtlich der Umweltverträglichkeit, Entflammbarkeit der Komponenten (Napalm!) und der stark temperatur-

abhängigen Viskosität findet dieses System heute aber nur noch sehr selten Anwendung [173, 174].

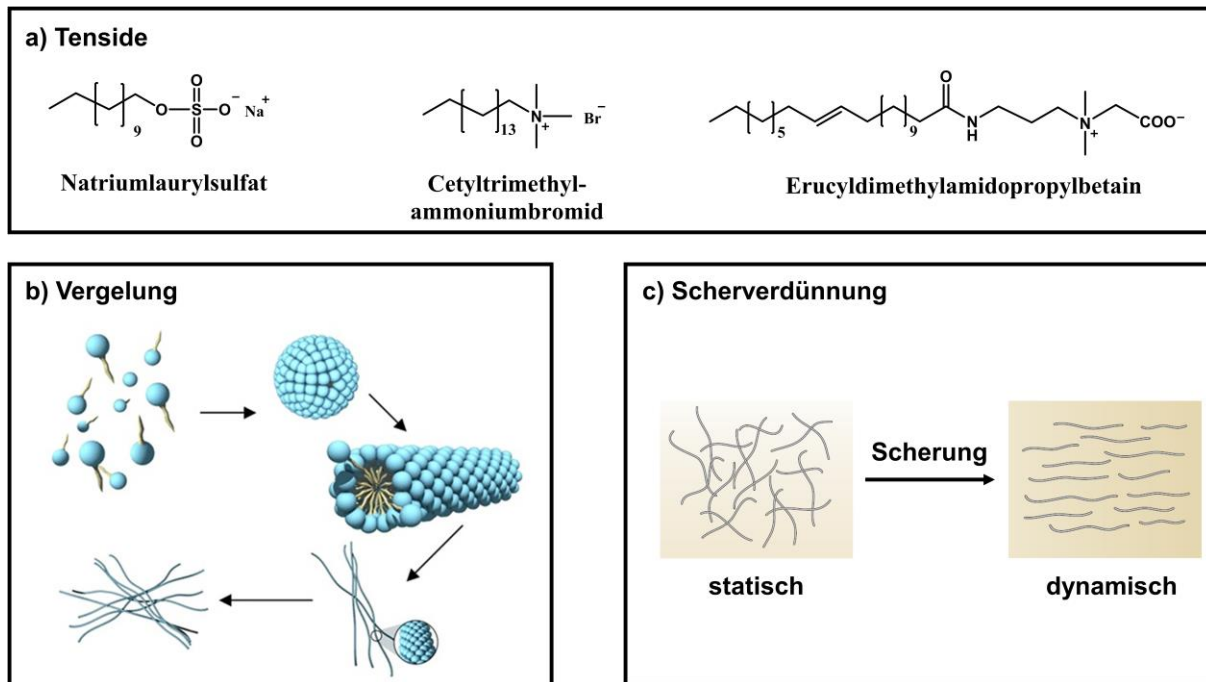


**Abbildung 31:** Übersicht über die wichtigsten Fluidsysteme für eine HF Stimulation.

Später etablierten sich Schäume und Emulsionen. Für die Herstellung der Schäume wird Stickstoff, Kohlenstoffdioxid oder Propan in Anwesenheit eines Schäumers in Wasser eingerührt, während für die Emulsion meist Diesel in Wasser emulgiert wird. Diese Fluidsysteme zeichnen sich durch eine sehr gute Wasserretention und eine hohe Tragfähigkeit für Stützmittel aus. Darüber hinaus baut sich die anfangs sehr hohe Viskosität durch die mittels Schwerkraft erzeugte Phasentrennung ab, was ein leichtes Zurückpumpen nach der Stimulation ermöglicht. Neben den hohen Kosten sowie der beschränkten Verfügbarkeit von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in abgelegenen Gebieten limitiert das hohe Migrationspotential von N<sub>2</sub> sowie die Bildung von Trockeneisblöcken bei CO<sub>2</sub> unter hohen Drücken die Verwendung dieser

Schäume. Auch die Systeme Propan/Wasser und Diesel/Wasser werden aufgrund ihrer Flammpunkt nur selten eingesetzt [173, 175, 176].

Aktuell wird vor allem sehr intensiv an viskoelastischen Tensidsystemen geforscht. Hierbei werden ionische Tenside wie zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Cetyltrimethylammoniumbromid oder Erucyldimethylamidopropylbetain oberhalb ihrer kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) in Wasser gelöst. Die entsprechenden Mizellen können aufgrund ihres ionischen Charakters längliche, zylindrische Aggregate ausbilden (vgl. **Abbildung 32**). Diese sog. worm-like micelles überlappen bei ausreichend hohen Konzentrationen (~ 5 – 25 g/L), bei Zugabe eines weiteren ionischen Tensids oder eines Salzes zu einem auf elektrostatischen Interaktionen beruhendem Netzwerk. Neben einem sehr guten Stützmitteltransport ist das resultierende Fluid scherverdünnend und damit leichter verpumpbar. Die Scherverdünnung beruht darauf, dass sich die länglichen Mizellen in Richtung der Scherung ausrichten können (vgl. **Abbildung 32 c**), wodurch das 3D-Netzwerk vorübergehend aufgelöst wird. Des Weiteren führt der Kontakt der Netzwerke mit organischen oder hydrophoben Fluiden (z.B. Erdöl oder Erdgas) zur Ausbildung einer Emulsion. Dadurch wird die Viskosität dieses Fluids reduziert, wodurch ein leichtes Zurückpumpen nach erfolgter Stimulation möglich ist. Für eine großflächige industrielle Anwendung muss aber die Temperatur- und Salzstabilität dieser Fluide deutlich erhöht werden [177 – 180]. Aktuell wird dies durch den zusätzlichen Einsatz von Nanopartikeln oder die Verwendung eines Systems bestehend aus verbrückten, kationischen (sog. Gemini-Tenside) und anionischen Tensiden versucht zu realisieren [181, 182].



**Abbildung 32:** a) wichtige Tenside für viskoelastische Systeme; b) Bildung eines Netzwerkes durch das Überlappen der länglichen, zylindrischen Mizellen; c) scherverdünnendes Verhalten des viskoelastischen Tensidsystems [179, 183].

Aufgrund der signifikanten Nachteile bzw. Einschränkungen der zuvor beschriebenen Fluid-Systeme werden aktuell überwiegend wasserbasierte Frac-Fluide verwendet. Hierbei werden in Abhängigkeit von der Viskosität 3 verschiedene Typen unterschieden:

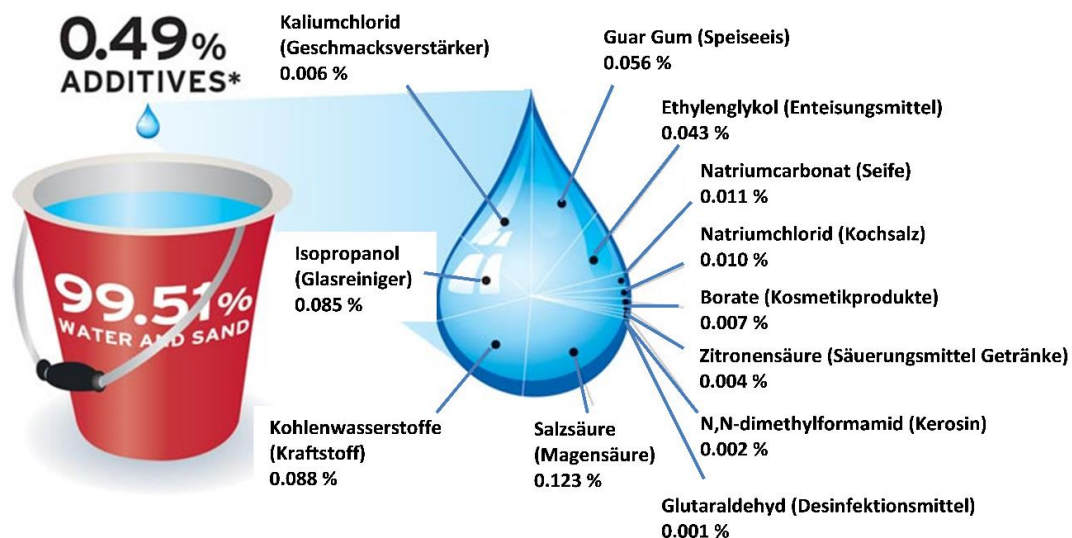
- slickwater
- linear gel
- cross-linked gel

Slickwater besteht nahezu komplett aus Wasser mit geringsten Zusätzen an zum Beispiel Toninhibitoren und Reibungsminderern. Vorteilhaft ist der geringe Preis sowie die Möglichkeit, den flowback direkt wiederzuverwenden. Allerdings führt die geringe Viskosität (2 – 3 cp bei 100 s<sup>-1</sup>) der wässrigen Lösung nur zu sehr feinen Rissen. Dies reduziert die Produktivität des

Bohrlochs und erlaubt meist nur die Förderung von Erdgas, nicht aber von weniger mobilem Erdöl. Darüber hinaus ist die Stabilisierung der Risse auf Stützmittel mit einer Partikelgröße von unter 400 µm beschränkt, was aber sehr hohe Pumpraten von 10 bis 15 m<sup>3</sup>/min erfordert. Durch Zusatz eines Verdickungsmittels kann die Viskosität (~ 100 cp bei 100 s<sup>-1</sup>) und folglich der Durchmesser der erzeugten Risse deutlich erhöht werden. Die Stimulation von Schiefervorkommen mit besonders viskosem Erdöl erfordert aber teilweise noch höhere Viskositäten, welche durch Quervernetzung des Verdickungsmittels mit geringsten Mengen an Vernetzer (< 1 g/L) realisiert werden können. Das resultierende cross-linked gel mit Viskositäten im Bereich von 500 – 10,000 cp kann breitere Risse erzeugen und sie durch den Transport von schweren Stützmitteln (Partikelgröße: 0.4 – 1.2 mm) auch entsprechend gut stabilisieren [25, 184, 185].

### 3.4.4. Zusammensetzung eines wasserbasierten, vernetzten Frac-Fluids

Eine übliche Zusammensetzung eines sog. cross-linked gels ist in **Abbildung 33** dargestellt.



**Abbildung 33:** Zusammensetzung eines Frac-Fluids auf Basis der Daten der Firma *CONSOL Energy*; in Klammern ist die Verwendung der Chemikalien im Alltag aufgeführt [186].

Demnach beinhaltet das Frac-Fluid neben den Hauptbestandteilen Wasser und Stützmittel (meist Sand) auch 0.5 % an Additiven. Diese, häufig im Alltag wiederzufindenden Chemikalien erfüllen innerhalb des Frac-Fluids verschiedenste Funktionen. Die wichtigsten Additive – Quellinhibitoren für Tone (clay control agents), Verdickungsmittel (gelling agents), Vernetzer (cross-linkers), Gelbrecher (breakers) und Biozide – werden im Folgenden näher beschrieben [9, 187].

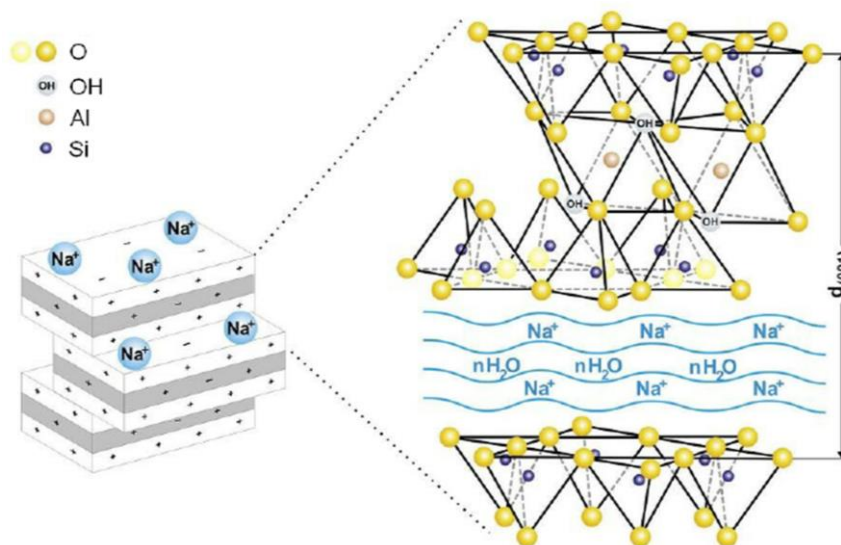
Quellinhibitoren sind notwendig, um das Quellen von Tonen innerhalb des Schiefers zu verhindern. Prinzipiell sind Tone Schichtsilicate, bestehend aus  $[M(O,OH)_6]$ -Oktaedern und  $[SiO_4]$ -Tetraedern. Jede Silicatschicht ist dabei aus einer Oktaederebene, welche mit ein oder zwei Tetraederschichten von Aluminaten kondensiert ist, aufgebaut. Innerhalb der Tetraederschichten sind die  $[SiO_4]$ -Tetraeder über Sauerstoffatome zu einem Netzwerk aus Sechsringen verknüpft. Die Oktaederschicht ist dagegen aus über Kanten verknüpften  $[M(O,OH)_6]$ -Oktaedern aufgebaut, wobei M meist einem Magnesium- oder Aluminiumatom entspricht. Nach Art der Schichtenfolge und Zusammensetzung werden verschiedenste Tone klassifiziert [188].

Öl- und Gasschiefer bestehen zu einem großen Teil aus Montmorillonit, welcher mit der ungefähren Zusammensetzung von  $Na_{0,33} \{(Al_{1,67}Mg_{0,33})(OH)_2[Si_4O_{10}]\} \cdot n H_2O$  beschrieben werden kann. Die Oktaeder beinhalten demnach hauptsächlich Aluminiumionen sowie einen geringen Anteil an Magnesiumionen. Beim Montmorillonit ist jede kationische Oktaederebene zu beiden Seiten mit je einer anionischen Tetraederschicht kondensiert (vgl. **Abbildung 34**). Er wird daher als Dreischichtmineral (2:1-Tonmineral) klassifiziert. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsstruktur von Tetraeder- und Oktaederschicht bildet sich an den Flächen einer Silicatschicht eine negative Ladung aus, während die Kanten meist eine positive Ladung besitzen. Durch die Anlagerung von Kationen (Natriumionen) an die negativen Flächen jeder Dreierschicht erfolgt ein Ladungsausgleich, was ein Stapeln der Silicatschichten zu der üblichen Schichtstruktur induziert. Die Natriumionen in den Zwischenräumen können

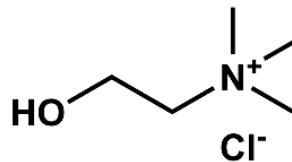


aber ein osmotisches Quellen von Montmorillonit auslösen. Dabei migriert Wasser aus dem Frac-Fluid gezielt in diesen Zwischenraum, um den Konzentrationsunterschied an Ionen zwischen Ton und Frac-Fluid auszugleichen. Natrium als schwaches Kation kann die Schichten dabei nur mäßig zusammenhalten, so dass der Zwischenraum durch immer mehr einströmendes Wasser stark zunimmt. Häufig führt dies zu einer Zunahme des Schichtabstands von ursprünglich 1 – 2 nm auf 20 – 130 nm. Das daraus resultierende Quellen der Tone kann neben einem erhöhten Wasserverlust beim Frac-Fluid auch die Effektivität der Stimulation sowie die Stabilität der Formation beeinträchtigen [187 – 190].

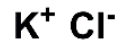
Daher werden dem Frac-Fluid, bzw. teilweise auch dem pre-pad, hohe Konzentrationen an Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid oder das aus Hühnerei gewonnene Cholinchlorid (Strukturen siehe **Abbildung 35**) zugesetzt. Aufgrund der höheren Ladungsdichte des entsprechenden Kations können sie die Natriumionen in den Zwischenräumen ersetzen. Dies ermöglicht ein stärkeres Verdichten des Zwischenraums, wodurch das Eindringen von Wasser und folglich das Quellen des Tons deutlich reduziert werden kann [187, 190].



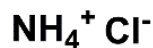
**Abbildung 34:** Mineralogische Struktur von Montmorillonit; links: Darstellung der Schichtstruktur, rechts: Aufbau der einzelnen Schichten aus Tetraeder- und Oktaederebenen [191].



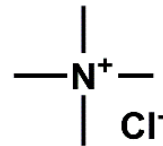
**Cholinchlorid**



**Kaliumchlorid**



**Ammoniumchlorid**



**Tetramethylammoniumchlorid**

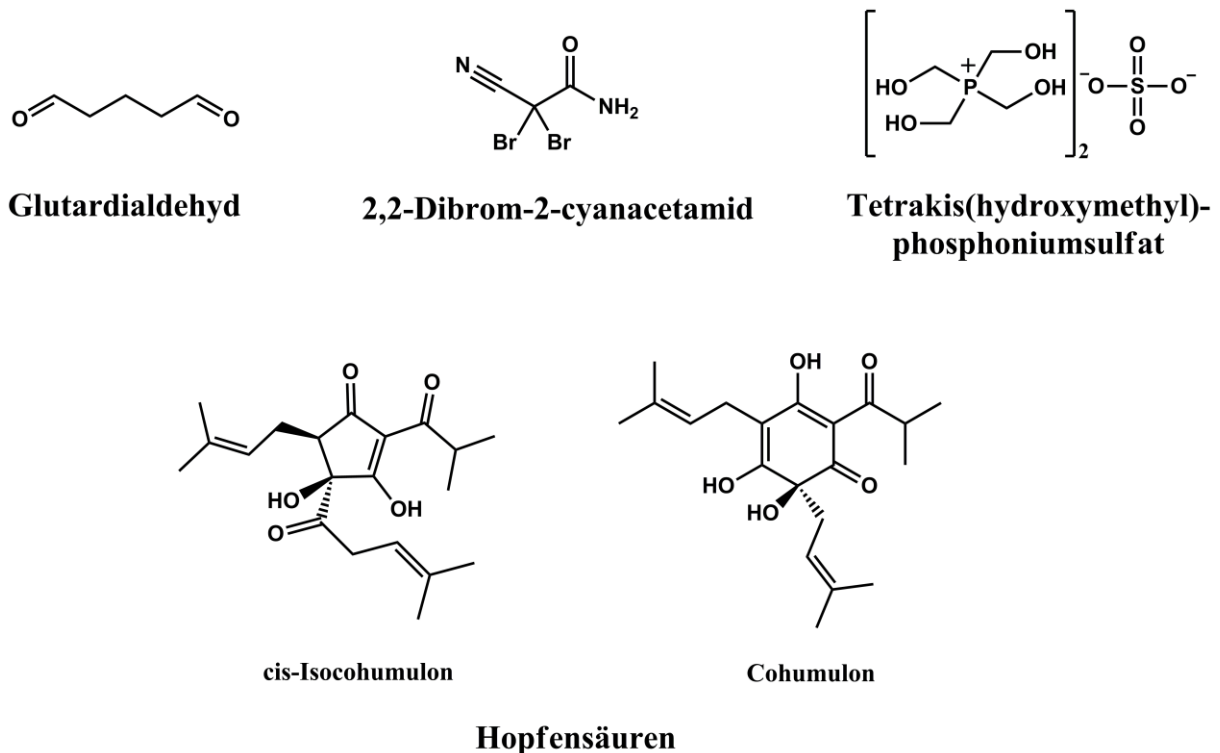
**Abbildung 35:** Chemische Strukturen der Quellinhibitoren Cholinchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid.

Neben den Verdickungsmitteln und Vernetzern, welche in **Kapitel 3.5** näher beschrieben werden, sind Breaker und Biozide für ein Frac-Fluid von großer Bedeutung. Mittels Breaker wird die Viskosität des meist als Verdickungsmittel verwendeten Guar Gums abgebaut, so dass das Frac-Fluid nach Risserzeugung und Stützmitteltransport wieder leichter als flowback an die Oberfläche gefördert werden kann. Dies erfolgt durch Bindungsspaltung innerhalb des Biopolymers, wodurch die Molmasse von ursprünglich mehr als 1 Mio. auf unter 10,000 Da reduziert werden kann. Typische Breaker sind Oxidationsmittel wie zum Beispiel Ammonium- oder Natriumpersulfat. Sie zerfallen ab einer Temperatur von 50 °C in Sulfatradikale, welche das Polysaccharid oxidativ abbauen. Ein prinzipielles Problem dieser oxidativen Breaker ist ihre sehr gute Wirksamkeit, was speziell bei hohen Bohrlochtemperaturen zu einem zu raschen Viskositätsabbau des Frac-Fluids führt [192]. Dies kann in einer Sedimentation des Stützmittels resultieren, noch bevor die zu stabilisierenden Risse erreicht werden. Eine Alternative dazu sind die Enzyme Hemicellulase, Cellulase, Amylase und Pectinase, die Guar Gum katalytisch spalten. Sie können in eine Matrix eingekapselt werden, welche sich langsam auflöst oder eine verzögerte Freisetzung induziert. Das bedingt eine später einsetzende

Gelbrechung, wodurch eine frühzeitige Sedimentation des Stützmittels verhindert werden kann. Für Persulfate konnte eine verzögerte Freisetzung nur bedingt realisiert werden, da diese meist vor dem Auflösen der Matrix bereits durch Rekombination abreagiert hatten [193]. Die Aktivität der enzymatischen Breaker war aber zunächst auf neutrale pH-Werte und niedrige Temperaturen limitiert. Mitte der 1990er Jahre etablierte die Biotechnologie aber  $\alpha$ -1,6-Galactosidase und  $\beta$ -1,4-Mannanase als neue enzymatische Breaker, welche bis zu einer Temperatur von 110 °C sowie über einen breiten pH-Bereich aktiv sind [194, 195].

Aufgrund der hohen Bakterienbelastung in Lagerstätten werden dem Frac-Fluid auch Biozide zugesetzt. Dies ist notwendig, um einen frühzeitigen Abbau des Verdickungsmittels durch zuckerverarbeitende Bakterien zu verhindern. Darüber hinaus soll die Verstopfung des Bohrlochs durch einen Biofilm sowie die Bildung von toxischem, korrosivem H<sub>2</sub>S durch anaerobe, sulfatreduzierende Bakterien eingedämmt werden [196, 197]. Aktuell finden vor allem die Biozide Glutardialdehyd und 2,2-Dibrom-2-cyanacetamid Anwendung (Strukturen siehe **Abbildung 36**). Beide Biozide wirken auf der Grundlage einer Reaktion mit elektronenreichen Gruppen (Amine, Thiole), wodurch das Bakterium durch Zerstörung der Zellwand und folglich des transmembranösen Stoffwechsels abstirbt. Im Gegensatz zu den anderen Chemikalien ist das Biozid die einzig wirklich kritisch anzusehende Komponente innerhalb des Frac-Fluids. So ist Glutardialdehyd toxisch für Wasserorganismen und steht im Verdacht auf krebserzeugende Wirkung beim Menschen. Im Falle eines undichten Bohrlochs würde daher eine Gefahr von dieser Komponente ausgehen. Seit Jahren wird aber bereits intensiv an Alternativen geforscht. Eine dieser Alternativen ist die Chemikalie Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat, welche aufgrund ihres sehr geringen Einflusses auf die Umwelt auch mit dem Green Chemistry Award 1997 ausgezeichnet wurde. Heute wird dieses Biozid bereits bei mehr als 9 % der HF-Stimulationen eingesetzt. Dennoch ist auch diese Chemikalie nicht frei von einer möglichen toxischen Wirkung. So kann sie sich in seltenen Fällen zu Formaldehyd zersetzen, welches wiederum im Verdacht auf krebserzeugende Wirkung steht [198]. Aktuell befinden sich weitere innovative

Lösungsansätze wie zum Beispiel der Einsatz von UV-Licht und Ultraschall oder auch die Verwendung von Hopfensäuren (chemische Strukturen siehe **Abbildung 36**) aus dem für die Bierherstellung verwendeten Hopfenextrakt, insbesondere der  $\alpha$ -Humulone, welche bereits bei der Fermentation von Bioethanol eine sehr gute antibakterielle Wirkung zeigen, in der Erprobungsphase [199 – 202].



**Abbildung 36:** Chemische Strukturen der Biozide Glutardialdehyd, 2,2-Dibrom-2-cyanacetamid, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat und der Hopfensäuren Cohumulon und cis-Isocohumulon.

### 3.5. Vernetzung wasserbasierter Frac-Fluide

#### 3.5.1. Verdickungsmittel

Als Verdickungsmittel findet in wässrigen Frac-Fluiden vor allem das Biopolymer Guar Gum sowie dessen Derivate Hydroxypropylguar (HPG), Hydroxyethylguar (HEG) und

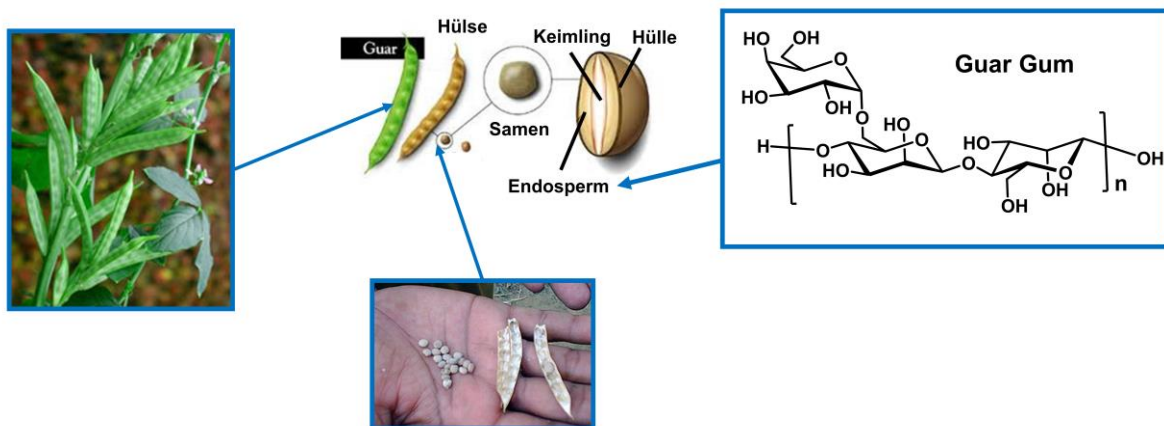
Carboxymethylhydroxypropylguar (CMHPG) Anwendung. Trotz intensiver Forschung scheiterten diverse Versuche seitens *Halliburton*, *Schlumberger*, *Baker Hughes*, *FTS International* oder auch *Dupont*, Guar Gum durch synthetische Polymere oder andere Biopolymere wie zum Beispiel Xanthan Gum zu ersetzen. Keine der möglichen Alternativen zeigte ein vergleichbares rheologisches Verhalten bei gleichzeitig sehr guter und kostengünstiger Verfügbarkeit. Lediglich bei Bohrlochtemperaturen über 150 °C werden polyacrylamidbasierte Verdickungsmittel aufgrund ihrer besseren Temperaturstabilität eingesetzt. Ein Beispiel hierfür sind ATBS-Acrylamid-Copolymere. Durch Zusatz von Vinylphosphonsäure können diese auch vernetzt werden, wodurch selbst bei 230 °C eine für den Stützmitteltransport ausreichend hohe Viskosität realisiert werden kann [203 – 205].

Guar Gum wird aus dem Samen der in Indien und Pakistan heimischen und teilweise in den USA, Australien und Israel kultivierten Pflanze *Cyamopsis Tetragonoloba* gewonnen. Diese anpassungsfähige, trockenresistente und 1 – 2 m hohe Pflanze blüht in Form von langen, schmalen Hülsen, welche 5 bis 12 kleine rundliche Samenkörner (Durchmesser ~ 5 mm) beinhalten. Neben der äußeren Hülle (~ 15 %) bestehen diese zu ca. 45 % aus Keimling und zu 40 % aus Endosperm, welches wiederum ~ 85 M.% Guar Gum und eine kleinere Fraktion an Proteinen, Enzymen sowie Oligo- und Monosacchariden beinhaltet (vgl. **Abbildung 37**) [203, 206].

Für die Gewinnung von Guar Gum wird zunächst die Hülle des Samens durch Behandlung mit 55 %-iger Schwefelsäure abgelöst, gefolgt von mehreren Mahlschritten, welche eine Auftrennung von Endosperm und Keimling ermöglichen. Je nach Verwendung wird das resultierende Endosperm durch Quellen in Wasser, Filtration und Fällungsreaktionen weiter aufgereinigt. Neben dem Einsatz als Verdickungsmittel im Hydraulic Fracturing findet das entsprechende Guar Gum überwiegend in der Lebensmittelindustrie als Emulgator und Stabilisator sowie in der Textil-, Kosmetik-, Papier- und pharmazeutischen Industrie

Anwendung. Die Abfallprodukte (Hülle und Keimling) werden ebenfalls vermahlen und dienen als Proteinquelle in Tierfutter [207].

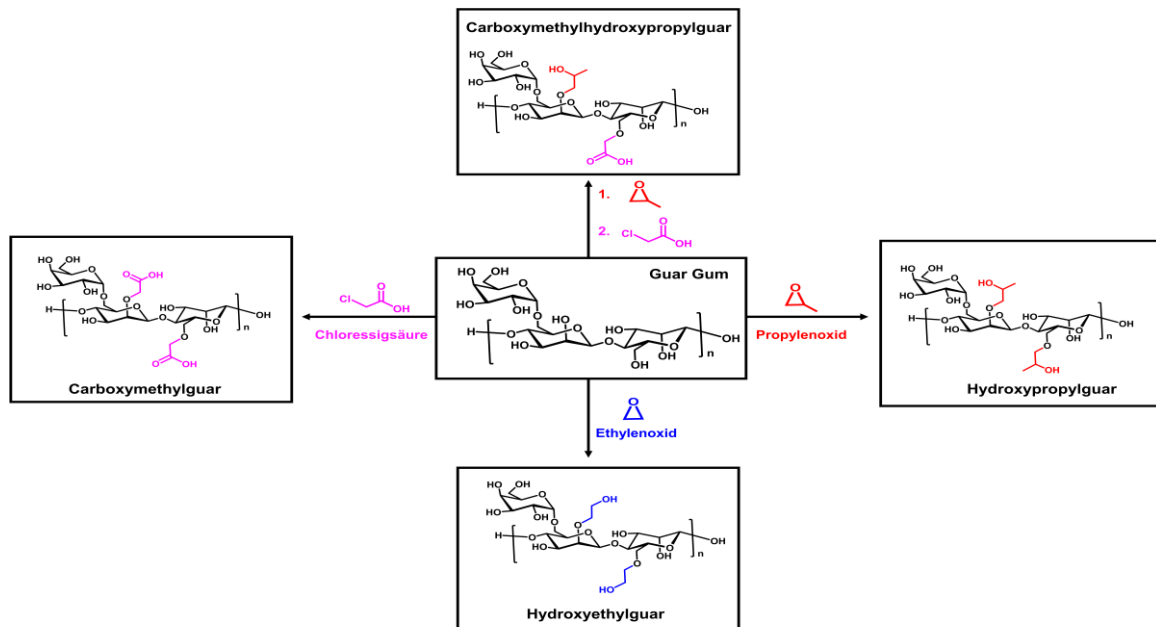
Die chemische Struktur von Guar Gum ist in **Abbildung 37** dargestellt. Prinzipiell besteht dieses Polysaccharid aus D-Mannopyranoseeinheiten, welche über eine  $\beta$ -1,4-glycosidische Bindung verknüpft sind. Parallel dazu besitzt durchschnittlich jede zweite Mannoseeinheit eine  $\alpha$ -1,6-glycosidische Bindung zu einem D-Galactopyranosylrest. Das exakte Verhältnis von Mannose zu Galaktose variiert je nach klimatischen Bedingungen zwischen 1.5 und 2 [208]. Dies ist für die Wasserlöslichkeit von Guar gum essentiell, da bereits 6 aufeinanderfolgende Mannoseeinheiten über starke inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen unlösliche Helizes ausbilden können. Vereinzelt ist dies aber der Fall, so dass eine wässrige Guar Gum-Lösung stets 5 – 10 % unlösliche Bestandteile enthält [209].



**Abbildung 37:** Veranschaulichung der Herkunft/Gewinnung des Polysaccharids Guar Gum aus dem Endosperm der Pflanze *Cyamopsis Tetragonoloba* [192].

Im Vergleich zu anderen Biopolymeren kann Guar selbst bei niedrigsten Konzentrationen (~ 0.5 M.%) entsprechend hohe Viskositäten generieren. Dies kann auf die für ein Biopolymer ungewöhnlich hohe Molmasse im Bereich von 1 – 2 Mio. Da sowie die Ausbildung von

Assoziaten aufgrund intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden [210, 211]. Teilweise können diese Assoziat in Verbindung mit den unlöslichen Bestandteilen aber auch zu einer Verstopfung der bei der Stimulation erzeugten Risse führen, was die Ausbeute an Öl deutlich reduziert. Auf dieser Grundlage wird Guar Gum, ähnlich wie Cellulose, zunächst mit Natronlauge vorbehandelt und anschließend mittels Ethylenoxid, Propylenoxid oder Chloressigsäure in einer *Williamson'schen* Ethersynthese zu Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Carboxymethylguar sowie entsprechenden Mischethern, wie zum Beispiel Carboxymethylhydroxypropylguar, umgesetzt (vgl. **Abbildung 38**) [25].



**Abbildung 38:** Chemische Strukturen von Carboxymethylpropyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxyethyl- und Carboxymethylguar sowie ihre Herstellung ausgehend von Guar Gum.

Wie bereits in **Kapitel 3.3.5.1** für Celluloseether beschrieben, blockieren die Substituenten entsprechende inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und führen daher zu einer geringeren Anzahl an Assoziaten und folglich einer besseren Löslichkeit. Darüber hinaus

kann durch übliche MS-Werte im Bereich von 0.3 bis 0.6 für zum Beispiel HPG die Temperaturstabilität signifikant erhöht und eine bessere Löslichkeit in Alkohol realisiert werden. Gemäß Untersuchungen durch *Prud'homme et al.* führt eine zunehmende Derivatisierung von Guar Gum auch zu einer deutlichen Versteifung der ansonsten geknäulten Polymerstränge [212].

### 3.5.2. Vernetzer

#### 3.5.2.1. Notwendigkeit und Charakteristika der Vernetzung

Das rheologische Verhalten einer wässrigen Guar-Lösung ist in **Abbildung 39** dargestellt. Das hier vorliegende, nicht-Newtonsche Verhalten kann am besten mit dem *Herschel-Bulkley*-Modell beschrieben werden. Dabei werden die bei unterschiedlichen Scherraten gemessenen Schubspannungen anhand von **Gleichung 11** modelliert [29]:

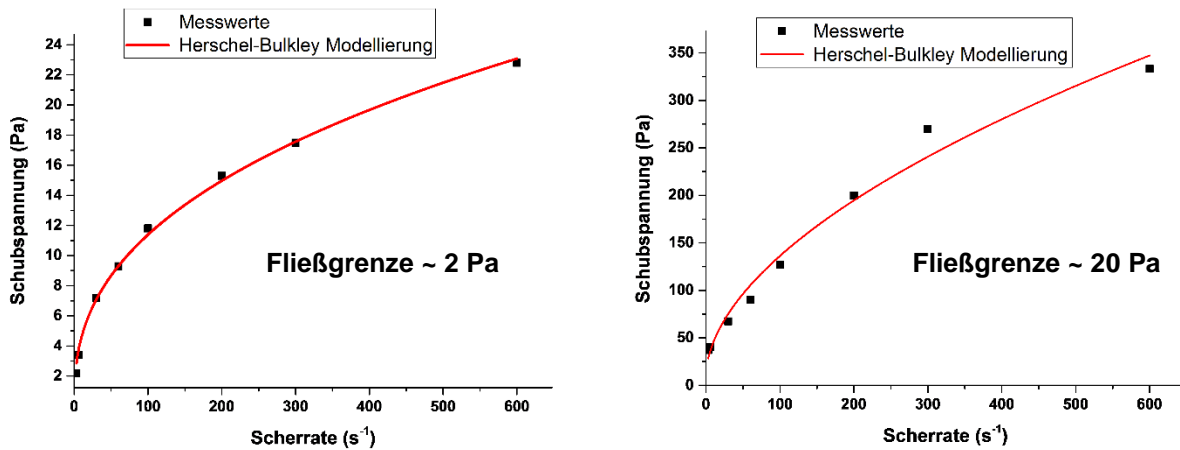
$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0$$

**Gleichung 11:** Formel für die Modellierung der fluidmechanischen Eigenschaften nach *Herschel-Bulkley* mit Schubspannung  $\tau$ , Konsistenzzahl  $k$ , Scherrate  $\dot{\gamma}$ , Fließindex  $n$  sowie Fließgrenze  $\tau_0$ .

Die Modellierung ergibt demnach eine Fließgrenze von  $\sim 2$  Pa sowie eine Konsistenzzahl ( $\sim$  plastische Viskosität) von  $\sim 1$  Pa $\cdot$ s. Für die Stimulation von Formationen mit schweren Ölen sind breite Risse verbunden mit dem Transport schwerer Stützmittel notwendig (vgl. **Kapitel 3.4**). Eine Fließgrenze im Bereich von 1 Pa reicht hierfür nicht aus. Zur Realisierung dieser Anforderungen muss die Konzentration an Guar daher bis zum Faktor 10 ( $\sim 5$  M.%) erhöht werden. Als wesentlich effizienter und kostengünstiger erwies sich die Vernetzung von Guar-Lösungen im Konzentrationsbereich von 0.1 – 0.5 M.% mittels geringster Mengen (0.01-0.1 M.%) an Vernetzer (auch „cross-linker“ genannt). In **Abbildung 39** ist die Fließkurve obiger

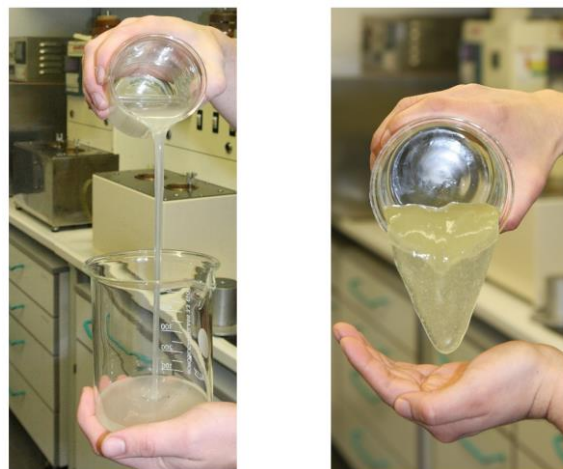


Guar-Lösung mit 0.03 M.% an Vernetzer dargestellt. Durch den Zusatz des cross-linkers kann demnach die Fließgrenze auf über 20 erhöht werden, was den Transport von schweren Stützmitteln ermöglicht. Gleichzeitig wird die plastische Viskosität nur geringfügig erhöht, so dass weiterhin ein Verpumpen des hochviskosen Fluids möglich ist.



**Abbildung 39:** Schubspannungen in Abhängigkeit von der Scherrate für eine 0.5 M.% wässrige Guar Gum Lösung ohne (links) und mit (rechts) 0.03 M.% Vernetzer; modelliert mittels *Herschel-Bulkley*.

Der Effekt der Vernetzung ist nicht nur anhand der rheologischen Parametern, sondern auch visuell zu erfassen, wie nachfolgende **Abbildung 40** verdeutlicht.

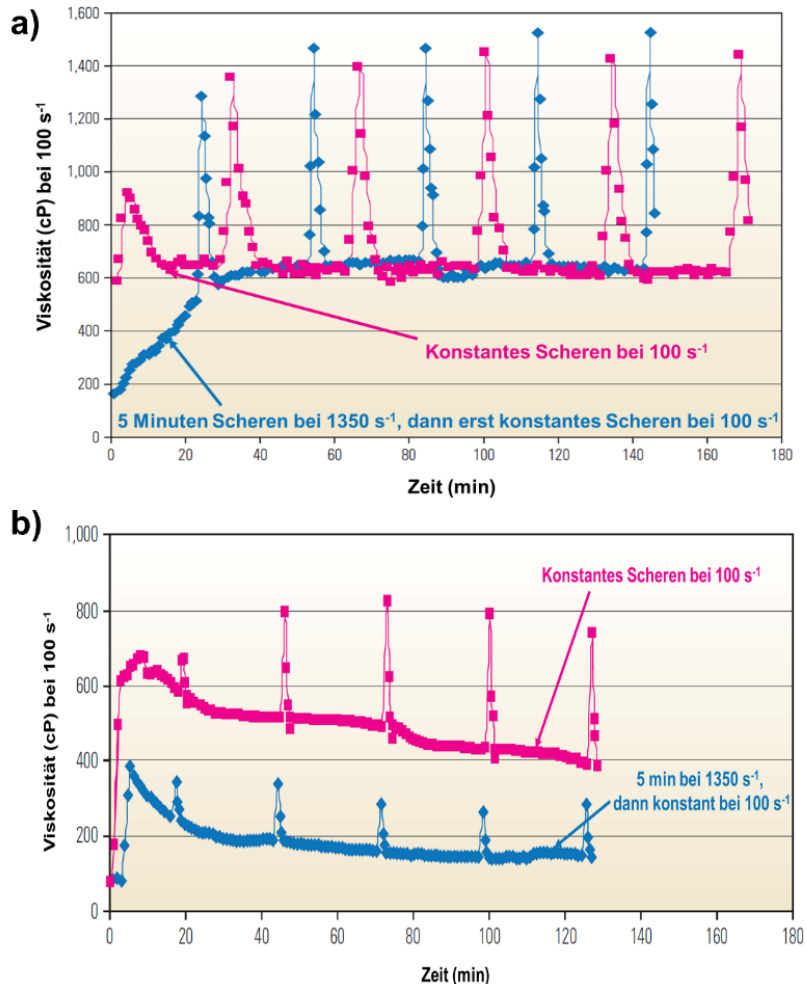


**Abbildung 40:** Vergleich des Fließverhaltens einer 0.5 M.%-igen Guar-Lösung ohne (links) und mit (rechts) 0.03 % eines cross-linkers (hier: Borsäure).

Prinzipiell werden Borverbindungen sowie Metallkomplexe der 4. Nebengruppe als Vernetzer eingesetzt. Diese beiden Klassen an cross-linker unterscheiden sich grundlegend hinsichtlich der Charakteristika der Vernetzung. Während die Vernetzung mittels Borverbindungen im pH-Bereich zwischen 8 und 11 stattfindet, können Metallkomplexe bei  $\text{pH} = 3 - 11$  eine Erhöhung der Viskosität von Guar-Lösungen realisieren. Auch muss erwähnt werden, dass die Vernetzung von Guar mittels Borverbindungen, im Gegensatz zu der bei Metallkomplexen, reversibel ist. Daher können bereits geringste pH-Wert-Änderungen ( $\text{pH} < 8$  oder  $> 11$ ) einen starken Viskositätsabbau und folglich eine unvollständige Stimulation verbunden mit einer Sedimentation des Stützmittels bewirken. Dies ist vor allem beim Vorliegen von sauren Lagerstättenwässern oder hohen Bohrlochtemperaturen problematisch. Dementsprechend müssen dem Frac-Fluid große Mengen an Puffer wie zum Beispiel Natriumcarbonat zugesetzt werden [8, 213, 214].

In der Reversibilität der Vernetzung liegt aber auch ein großer Vorteil. Während die Scherbeanspruchung (zum Beispiel beim Verpumpen des Frac-Fluids) von mittels Metallen der 4. Nebengruppe (speziell Zr- und Ti- Komplexe) vernetztem Guar stets zu einem irreversiblen Abbau führt, kann sich die Viskosität bei borvernetzten Gelen wieder ausbilden. **Abbildung 41** zeigt dieses auch unter „self-healing“ bekannte Phänomen. Dabei wird ein borvernetztes Gel konstant bei  $100 \text{ s}^{-1}$  geschert und die Viskosität bestimmt. Parallel dazu wird das gleiche Gel in einem Parallelansatz zunächst einer fünfminütigen, starken Scherung bei  $1350 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt und erst dann geringer bei  $100 \text{ s}^{-1}$  geschert. Die hohe Scherbeanspruchung bewirkt zunächst eine deutliche Abnahme der Viskosität. Bei langsamer Scherung bildet sich aber die Vernetzung erneut aus, so dass die ursprünglichen Viskositätswerte wieder erreicht werden. Diese Scherstabilität verhindert eine durch starke Scherbeanspruchung verursachte Sedimentation des Stützmittels und erlaubt das direkte Verpumpen des vernetzten Gels. Zum Vergleich ist das Verhalten von Guar-Gelen, welche mit Metall-Komplexen der 4. Nebengruppe vernetzt wurden, aufgeführt. Diese besitzen diese Eigenschaft nicht, sondern erfahren einen starken Viskositätsabbau bei hoher Scherung.

Daher muss ihre Interaktion mit Guar so verzögert werden, dass eine Vernetzung erst im Bohrloch einsetzt [213, 214].



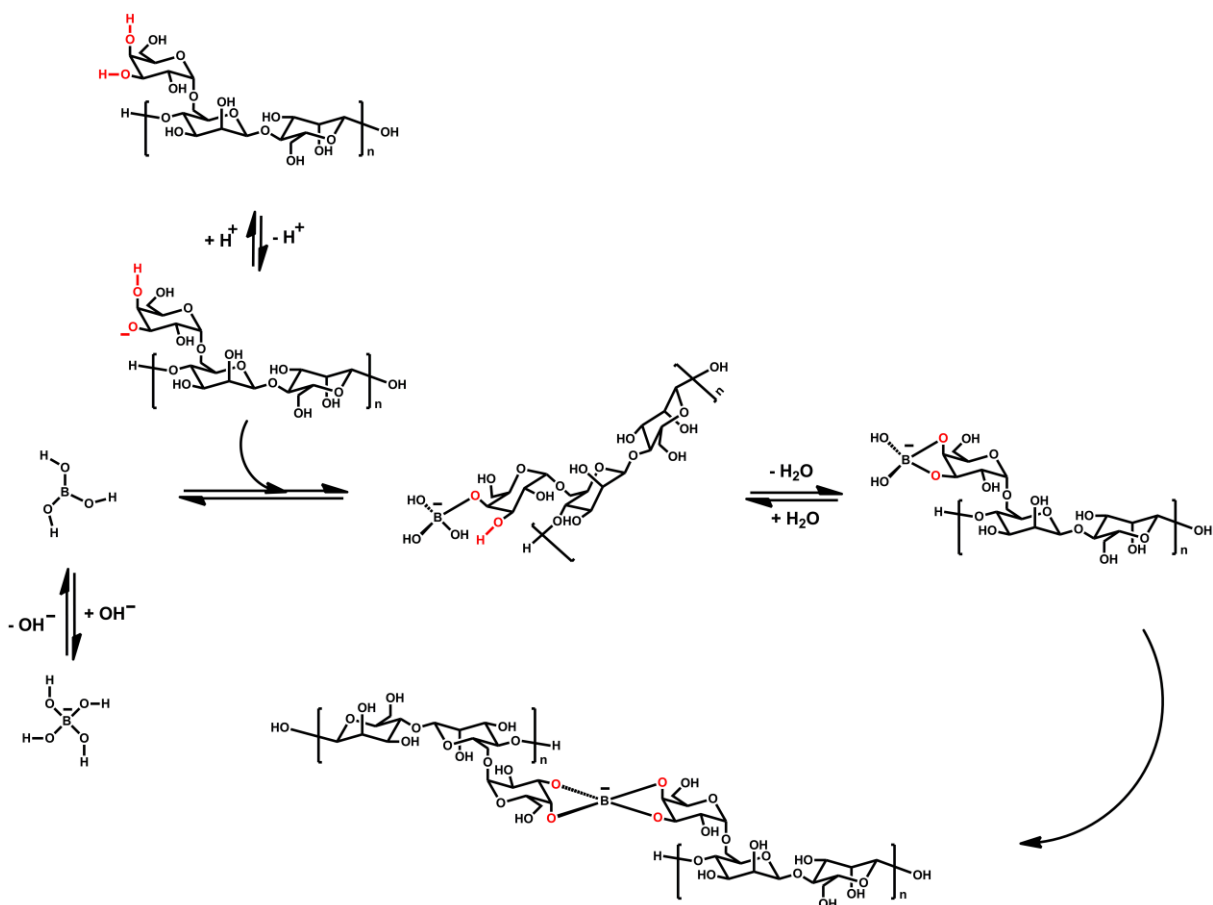
**Abbildung 41:** Rheologisches Verhalten von mit a) Borverbindungen oder b) Metallkomplexen der 4. Nebengruppe vernetztem Guar Gum bei Scherbeanspruchung [214].

### 3.5.2.2. Borverbindungen

Die erste Vernetzung von Guar Gum geht zurück auf ein Patent von *Lloyd Kern* im Jahr 1962, welches Borsäure und Natriumtetraborat (Borax) als wirksame Vernetzer beschreibt [215]. Auf der Grundlage, dass diese Verbindungen mit Guar und entsprechenden Derivaten erst ab einem pH-Wert von 8 interagieren, wurde der Mechanismus lange Zeit über das Borat

formuliert. Demnach ist das Gleichgewicht Borsäure-Borat im alkalischen Bereich zu Gunsten des Anions verschoben, welches dann über Wasserstoffbrückenbindungen oder Komplexierung mit Hydroxylgruppen verschiedenster Guar-Stränge eine Vernetzung induzieren kann [192, 216].

Im Jahr 2004 stellten *Barron et al.* anhand von MAS  $^{11}\text{B}$ -NMR- Untersuchungen allerdings fest, dass Bor-Verbindungen auch im sauren pH-Bereich mit Hydroxylgruppen, zum Beispiel von Glykolen, interagieren können. Entscheidend für die Vernetzung ist demnach der  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert des entsprechenden Alkohols. Bei Guar Gum liegen erst ab einem pH-Wert von 8 deprotonierte Hydroxylgruppen vor, welche dann mit der Borsäure interagieren können (siehe **Abbildung 42**) [217].



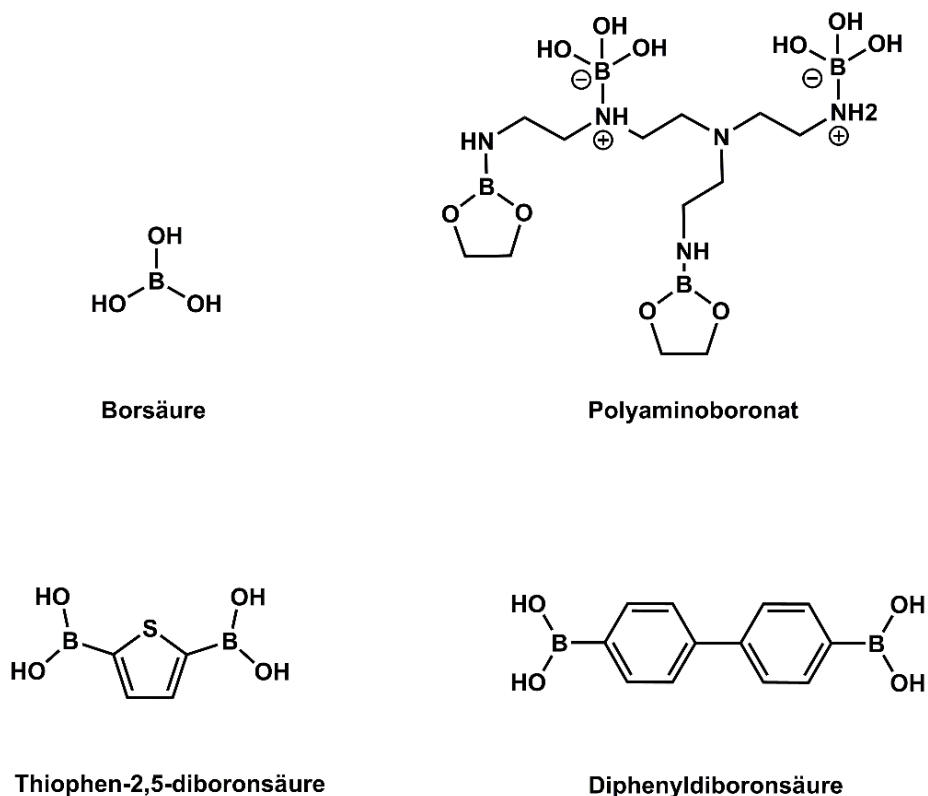
**Abbildung 42:** Mechanismus für die Vernetzung von Guar Gum mittels Borverbindungen nach *Barron et al.* [217].

Die ablaufende Komplexierung der Borsäure über eine nukleophile Substitution ist dabei einer Konkurrenzreaktion mit Hydroxidionen, welche zur Bildung des für die Vernetzung inaktiven Borats führt, ausgesetzt. Über einen pH-Wert von 11 findet vornehmlich die Bildung des Borats statt, wodurch die Vernetzung von Guar mit Bor-Verbindungen meist auf einen pH-Wert zwischen 8 und 11 limitiert ist. Anhand der verschiedenen Alkohole konnte innerhalb dieser Studie auch gefolgert werden, dass die Interaktion bevorzugt über die beiden OH-Gruppen an den C-Atomen C3 und C4 (in **Abbildung 42** rot markiert) der Galaktoseeinheit abläuft [217].

Wie bereits in **Kapitel 3.5.2.1** beschrieben, können borvernetzte Gele aufgrund ihrer Scherstabilität direkt verpumpt werden. Dennoch wurde in der Vergangenheit zur Reduzierung der Verpumpungsenergie auch an verzögerten Bor-Vernetzern geforscht. Diesbezüglich wurden schlecht lösliche Borate wie zum Beispiel Pinnoit ( $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ ) oder Hydroboracit ( $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) vorgeschlagen [218]. Auch die Komplexierung der Borsäure mit Glyoxalen oder Polysacchariden wurde patentiert [219]. Eine weitere Möglichkeit ist der Zusatz von MgO zum Frac-Fluid. Dieses kann durch eine langsame Lösungskinetik den pH-Wert schrittweise erhöhen, so dass eine Vergelung erst nach einer bestimmten Zeit bzw. Temperatur einsetzt [220]. Auch die Einbringung von Borsäure in eine langsam auflösende Matrix (z.B. schlecht lösliche Ethylcellulose) wurde vorgeschlagen [221].

Nicht nur an einer verzögerten, sondern auch an einer effizienteren und temperaturstabileren Vernetzung wird geforscht. Zentraler Ansatzpunkt dabei sind die Untersuchungen von *Barron et al.*, welche eine sehr geringe Effektivität von Bor-Vernetzern vermuten lassen. Auf den ersten Blick erscheint die Konzentration an Vernetzer mit 0.03 M.% im Vergleich zur 0.5 M.%-igen Guar Lösung als äußerst gering. Bei Betrachtung des Molverhältnisses fällt allerdings auf, dass für eine erfolgreiche Vernetzung pro Zuckereinheit nahezu 2 Borsäuremoleküle notwendig sind. Unter Berücksichtigung einer Anzahl von 20,000 Zuckereinheiten pro Strang heißt dies, dass durchschnittlich 40,000 Borsäuremoleküle pro Guarstrang vorliegen. Theoretisch würde für die Vernetzung aber ein einziges Molekül ausreichen, was die geringe

Effektivität der Borsäure veranschaulicht. Dies kann sowohl auf die Konkurrenz Guar/Hydroxidionen sowie auf die sterisch stark gehinderte, für die Vernetzung aber notwendige doppelte Komplexierung eines Borsäuremoleküls zurückgeführt werden [217]. Daher wurden in den letzten Jahren vor allem Moleküle entwickelt, welche mehrere über organische Einheiten verknüpfte Boratome beinhalten. Die sog. Spacer zwischen den Boratomen sind dabei essentiell für die Reduzierung der sterischen Abstoßung bei der Interaktion mit verschiedenen Guarsträngen. **Abbildung 43** zeigt die wichtigsten Vertreter dieser neuartigen Polyborate. Neben Thiophen-2,5-diboronsäure und Diphenyldiboronsäure müssen vor allem die Polyaminoboronate erwähnt werden. Sie können relativ einfach aus Borsäure, Etylenglykol und Tetraäthylenpentin hergestellt werden und weisen eine signifikant effektivere Vernetzung als Borsäure auf. Zudem können sie durch Polyole wie beispielsweise Sorbitol sehr effizient verzögert werden [9, 222, 223].

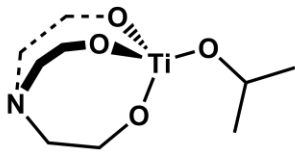


**Abbildung 43:** Chemische Strukturen von Borsäure, Polyaminoboronat, Thiophen-2,5-diboronsäure und Diphenyldiboronsäure.

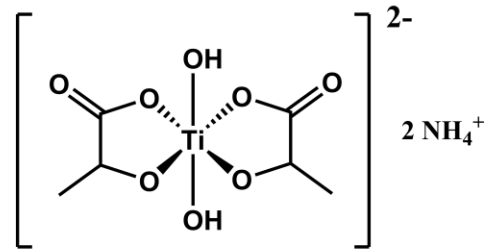
### 3.5.2.3. Metallkomplexe der 4. Nebengruppe

Innerhalb der letzten Jahre nahm die Kritik an Borverbindungen aber immer weiter zu. Hauptgrund hierfür ist die für Borsäure und Natriumtetraborat festgestellte fruchtschädigende Wirkung, was die Europäische Chemikalienagentur Echa 2010 zum Anlass nahm, diese auf die Liste der besonders besorgniserregenden Stoffe zu setzen. Ungeachtet dessen werden Borverbindungen weiterhin in Lebensmitteln, Waschmitteln und Kosmetika großflächig eingesetzt [9, 224]. Die Öl- und Gasindustrie dagegen ist seitdem stark bestrebt, im Bewusstsein des großen kritischen, medialen Interesses Borverbindungen zunehmend mit Metallkomplexen der 4. Nebengruppe zu ersetzen. Viele dieser Verbindungen zeigen sogar eine geringere Toxizität als üblich verwendetes Kochsalz (NaCl). So liegt zum Beispiel die orale letale Dosis bei Ratten für den häufig verwendeten Vernetzer Isopropoxy-(triethanolamino)-titan(IV) (Industrieprodukt *Tyzor<sup>®</sup> TE*) mit über 5000 mg/kg deutlich über dem LD<sub>50</sub>-Wert von Natriumchlorid (~3000 mg/kg) [225, 226].

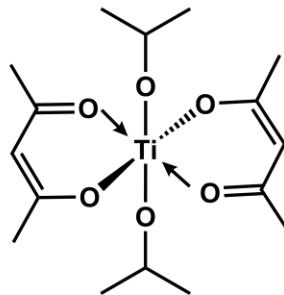
Der Einsatz von Metallkomplexen als Vernetzer ist dabei alles andere als neu. So wurden bereits in den 1970er Jahren zahlreiche verschiedene Titan(IV)-Komplexe als Vernetzer von Guar Gum vorgestellt. Damals war nicht ihre geringere Toxizität im Vergleich zu Borverbindungen entscheidend, sondern ihre Fähigkeit über einen breiten pH-Bereich von 3 bis 11 zu vernetzen (vgl. übliche Borverbindungen pH ~ 8 – 11) [192, 227, 228]. Darüber hinaus zeigten sie eine hohe Wirksamkeit bei der Vernetzung des temperaturstabileren Guar-Derivats HPG, wodurch auch Formationen mit Temperaturen über 120 °C stimuliert werden konnten. Neben dem oben aufgeführten Isopropoxy-(triethanolamino)-titan(IV) etablierten sich vor allem Diammonium-dihydroxo-bis(laktato)-titanat sowie Bis(acetylacetonato)-diisopropoxy-titan(IV) (Strukturen siehe **Abbildung 44**). Die Herstellung dieser Komplexe erfolgt meist über einen Ligandenaustausch. Beispielsweise wird der Isopropoxy-(triethanolamino)-titan(IV) Komplex durch Erhitzen von Tetraisopropylorthotitanat in Anwesenheit von Triethanolamin dargestellt [229, 230].



Isopropoxy-(triethanolaminato)-titan(IV)



Diammonium-dihydroxo-bis(laktato)-titanat

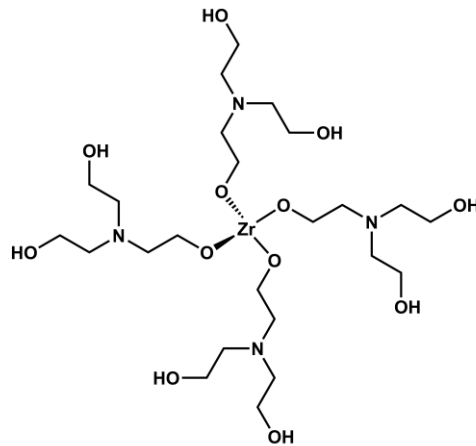


Bis(acetylacetonato)-diisopropoxy-titan(IV)

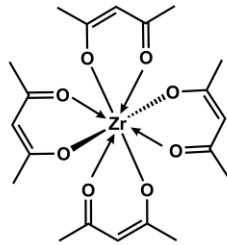
**Abbildung 44:** Idealisierte chemische Strukturen der Metallkomplexe Isopropoxy-(triethanolaminato)-titan(IV), Diammonium-dihydroxo-bis(laktato)-titanat und Bis(acetylacetonato)-diisopropoxy-titan(IV).

In den 1980er Jahren wurden Zirkoniumverbindungen als effektivere Metallkomplexe patentiert. Ihnen wird vor allem eine bessere Effizienz bei höheren Temperaturen bescheinigt [231]. Als wichtigste Vertreter können hier entsprechend den Titankomplexen Tetrakis(laktato)-zirkonium(IV), Tetrakis(triethanolaminato)-zirkonium(IV) sowie Tetrakis(acetylacetonato)-zirkonium(IV) aufgeführt werden. Nachfolgende **Abbildung 45** zeigt die idealisierten Strukturen dieser Komplexe. Für die Herstellung der Komplexe wird im Falle von Tetrakis(triethanolaminato)-zirkonium(IV) und Tetrakis(acetylacetonato)-zirkonium(IV) meist ein Ligandenaustausch ausgehend von Tetra-n-propylorthozirkonat durchgeführt. Zirkoniumlaktat wird dagegen aus Zirconyloxchlorid, Milchsäure und Natronlauge synthetisiert [232, 233].

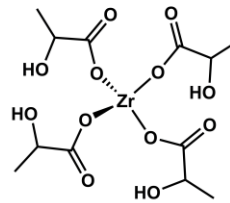




Tetrakis(triethanolamino)-zirkonium(IV)



Tetrakis(acetylacetonato)-zirkonium(IV)



Tetrakis(laktato)-zirkonium(IV)

**Abbildung 45:** Idealierte chemische Strukturen der Komplexe Tetrakis(laktato)-zirkonium(IV), Tetrakis(triethanolamino)-zirkonium(IV) und Tetrakis(acetylacetonato)-zirkonium(IV).

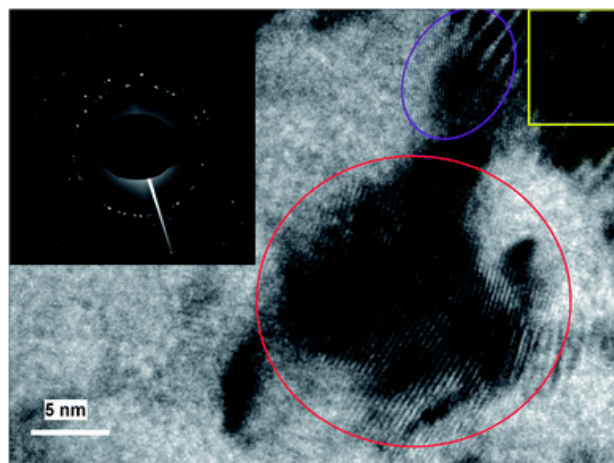
In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass oben genannte Ti(IV)- und Zr(IV)-Komplexe nur einen kleinen Ausschnitt der industriell eingesetzten Vernetzer darstellen. In der Regel werden diese Komplexe häufig hinsichtlich der entsprechenden Ligandenzusammensetzung stark variiert. So kann anhand der Liganden eine gezielte Verzögerung der Vergelung erreicht werden. Alternativ werden häufig noch  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Zitronensäure zugesetzt, um die Vergelung auch bei hohen Temperaturen ausreichend zu verzögern. Dies ist zwingend notwendig, da die entsprechenden Gele einen starken Viskositätsabbau bei Scherung, also beim Verpumpen des Frac-Fluids, erfahren (vgl. **Abbildung 41**). Auf dieser Grundlage wird die Verzögerung so eingestellt, dass die Vergelung erst ab 2/3 der Wegstrecke zur stimulierenden Formation einsetzt [8, 232].

### 3.5.3. Mechanismus der Vernetzung mit Metallkomplexen der 4. Nebengruppe

#### 3.5.3.1. Aktueller Wissensstand

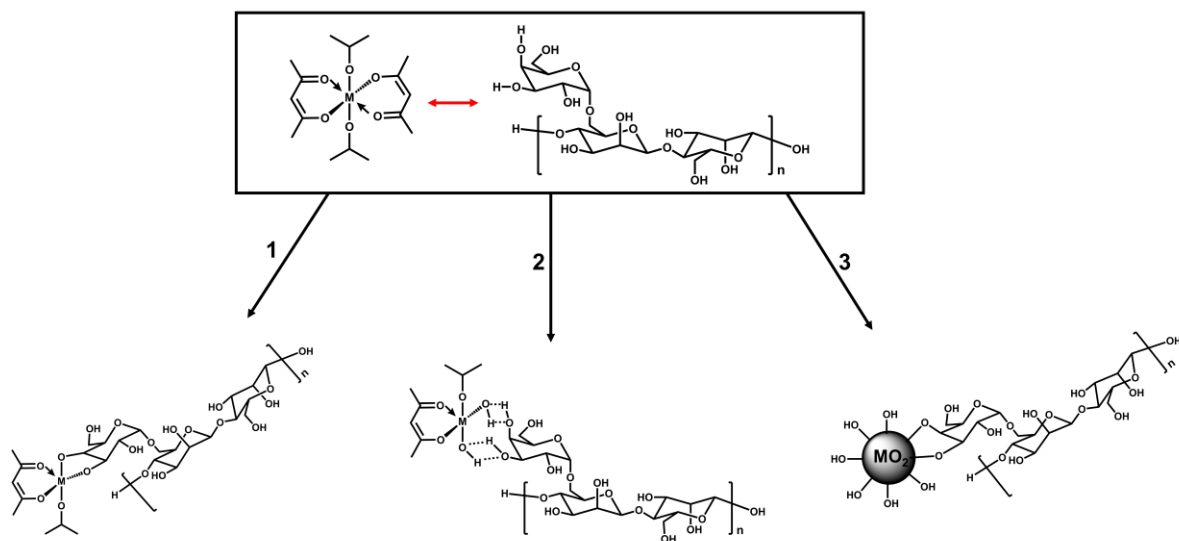
Im Vergleich zu Borverbindungen ist der Vernetzungsmechanismus für Metallkomplexe der 4. Nebengruppe aus wissenschaftlicher Sicht nicht erforscht. Es finden sich aber in Patenten oder industriell ausgerichteten Untersuchungen verschiedenste Vorschläge wieder. Ein Vorschlag zum Mechanismus umfasst eine Ligandenaustauschreaktion, bei der ein Ligand am Zentralatom (z. B. Laktat) nukleophil durch Guar Gum ersetzt wird. Auch die Substitution der Liganden mit Hydroxidionen wird in Erwägung gezogen. Die OH-Funktionalitäten am Zentralatom könnten dann über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Guar interagieren (siehe **Abbildung 47**) [28, 234].

Wissenschaftliche Untersuchungen zeigten aber bereits sehr früh, dass die als Vernetzer verwendeten Metallkomplexe ein sehr hohes Potential zur Bildung von Nanopartikeln besitzen. So beobachteten *Kessler et al.* ein Gleichgewicht zwischen Nanopartikel und Titan(IV)-laktat-Komplex in konzentrierten wässrigen Lösungen (siehe **Abbildung 46**). Durch Verdünnung oder pH-Wert-Änderung dieser Stammlösung, wie sie auch bei der Vernetzung stattfindet, bilden sich überwiegend Nanopartikel aus [235].



**Abbildung 46:** TEM-Aufnahme der getrockneten Lösung eines Ti(IV)-Komplexes [235].

Bereits im Vorfeld zu diesen Studien konnten *Prud'homme et al.* eine Nanopartikelbildung aus den für die Vernetzung üblicherweise verwendeten Isopropoxy-(triethanolamino)-titan(IV)- und Bis(acetylacetonato)-diisopropoxy-titan(IV)- Komplexen mittels dynamischer Lichtstreuungsmessungen beobachten. Sie vermuteten, dass die im Bereich von 1 – 15 nm gebildeten Partikel anschließend über Kondensations- und Veresterungsreaktionen mit dem Guar interagieren und so durch kovalente Bindungen eine Vernetzung realisieren (vgl. **Abbildung 47**) [230]. Auf der Grundlage, dass die entsprechenden Komplexe bereits durch Verdünnung Nanopartikel bilden, kann der breite pH-Bereich von 3 – 11, in welchem eine Vernetzung möglich ist, erklärt werden. Auch ein Patent aus dem Jahr 2010, welches Zirkonium(IV)-Komplexe, im Speziellen Tetrakis(triethanolamino)-zirkonium(IV), im Vorfeld bereits mit Wasser verdünnt und auf eine Temperatur zwischen 50 und 80 °C erhitzt, lässt eine Vernetzung über Nanopartikel vermuten. So ist bei diesem Prozess gemäß den Untersuchungen von *Kessler et al.* davon auszugehen, dass die von den Autoren beobachtete zuverlässigere und kontrollierbare Vernetzung auf der Bildung von stabilisierten Nanopartikeln beruht [236].



**Abbildung 47:** Veranschaulichung der bisher postulierten Mechanismen für die Vernetzung von Guar mittels Metallkomplexen der 4. Nebengruppe.

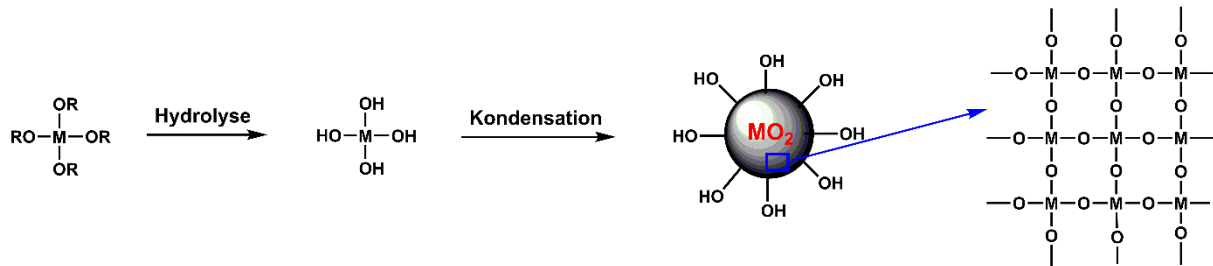
Trotz dieser Indizien gibt es aktuell keine Studie, welche den Mechanismus der Vernetzung über die Nanopartikel belegt. Auch die Interaktion zwischen Guar Gum bzw. HPG mit entsprechenden Metalloxid-Nanopartikeln ist noch nicht untersucht. Die Aussage von *Prud'homme et al.*, dass hier eine Kondensation stattfinden kann, ist lediglich ein Postulat. Ein zentraler Forschungsansatz innerhalb dieser Arbeit ist daher die *ex situ* Synthese von TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, um ihre Vernetzungseigenschaften sowie Interaktion mit Guar zu untersuchen. Entscheidend hierfür ist die Synthese stabiler, monodisperser und in Wasser dispergierbarer Partikel im Bereich von 1 – 15 nm. Dazu geben die nachfolgenden Kapitel einen theoretischen Hintergrund zur Synthese von Nanopartikel, speziell im Bereich von 1 – 15 nm, sowie zur Untersuchung von Nanopartikel-Polysaccharid-Interaktionen.

### **3.5.3.2. Grundlagen zur Synthese kleiner, monodisperser Metalloxid-Nanopartikel**

Grundsätzlich werden bei der Synthese von Nanopartikeln das „Top Down“ sowie das „Bottom Up“ Verfahren unterschieden. Bei der „Top Down“ Methode werden Nanopartikel ausgehend von grobkörnigen Materialien durch mechanische Zerkleinerung zum Beispiel mittels Kugel- oder Düsenmühlen hergestellt. Aufgrund von Nachteilen, wie beispielsweise einer breiten, meist über 50 nm liegenden Partikelgrößenverteilung, wird in dieser Arbeit auf das „Bottom Up“ Verfahren zurückgegriffen, welches die Darstellung monodisperser, kolloidaler Partikel im Bereich von 1 bis 15 nm ermöglicht. Bei diesem auch als Kondensationsverfahren bekannten Herstellungsprozess werden Kolloide durch Kondensation aus Ionen, Atomen oder Molekülen synthetisiert [237, 238].

Die Anforderungen an Nanopartikel mit Eignung zur fundierten Untersuchung der Vernetzung von Guar sind, neben einer Partikelgröße im Bereich von 1 – 15 nm, auch Monodispersität sowie eine ausreichende Stabilität gegenüber einer Agglomeration im Medium Wasser. Die Basis zur Synthese monodisperser Metalloxid-Nanopartikel stellen dabei hydrolytische Verfahren nach dem Vorbild des sog. *Stöber*-Prozesses dar. Bei dieser 1968 entwickelten

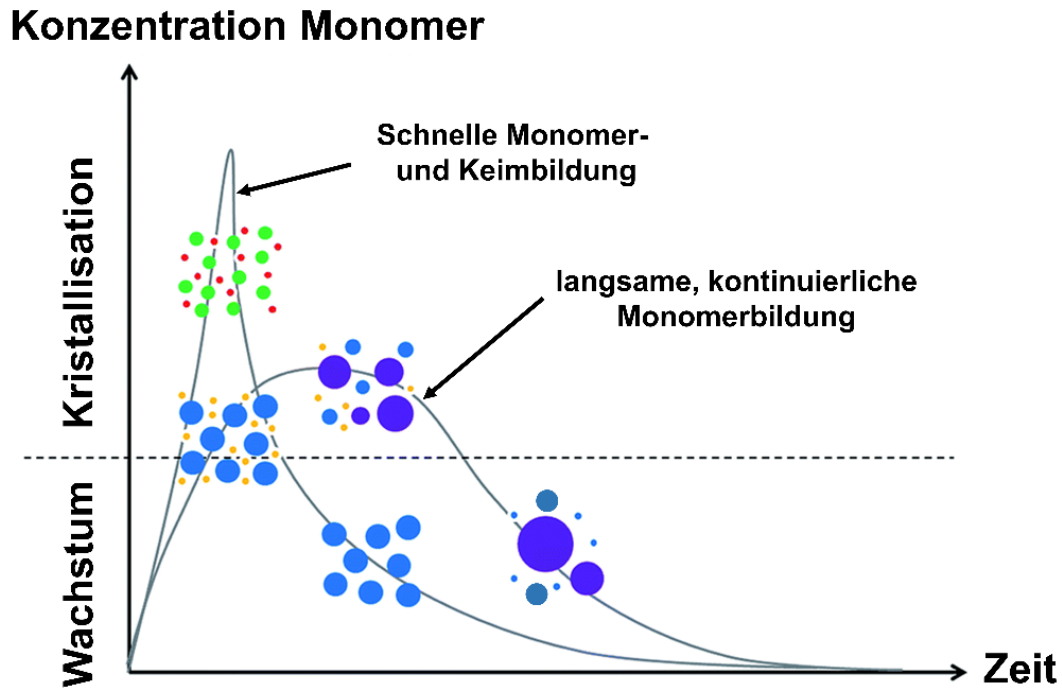
Methode wird Tetraalkylorthosilicat in Alkohol gelöst und mittels katalytischer Mengen an Säure bzw. Base zu monodispersen, sphärischen Silica-Partikeln im Größenbereich von 50 bis 200 nm umgesetzt [239]. Die idealisierte Reaktionsgleichung zur Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln anhand hydrolytischer Verfahren ist in **Abbildung 48** dargestellt.



**Abbildung 48:** Hydrolyse eines Metallalkoxids zum Metallhydroxid, gefolgt von der Kondensation zu Metalloxid-Nanopartikeln.

Der bei hydrolytischen Verfahren zu Grunde liegende Mechanismus kann dabei über das *LaMer*-Modell beschrieben werden. Demzufolge bilden sich durch die Hydrolyse des Metallalkoxids und der vereinzelt stattfindenden Kondensation MOH-funktionelle Monomere bzw. Oligomere aus. Bei Überschreitung der kritischen Löslichkeitsgrenze können diese aus dem übersättigten Medium spontan als MO<sub>2</sub>-Keime auskristallisieren. Dieser Schritt ist fundamental für die Polydispersität und die Größe der resultierenden Nanopartikel. So müssen für die Darstellung monodisperser Nanopartikel die Reaktionsbedingungen, im Speziellen Struktur und Konzentration der Edukte, so gewählt werden, dass zu Beginn der Reaktion hauptsächlich eine Hydrolyse stattfindet. Dies induziert eine rasche, einmalige Übersättigung der Lösung und folglich die Auskristallisation vieler Keime, welche dann durch die Addition von verbliebenen bzw. nachgebildeten Monomeren gleichmäßig anwachsen können. Erfolgt dagegen eine langsame Hydrolyse, so bleibt die Übersättigung bei beginnendem Teilchenwachstum über der Löslichkeitsgrenze, wodurch sich stets neue Keime ausbilden

können. Aufgrund der unterschiedlichen Startzeitpunkte des Wachstums entsteht so eine polydisperse Suspension (vgl. **Abbildung 49**) [240, 241].

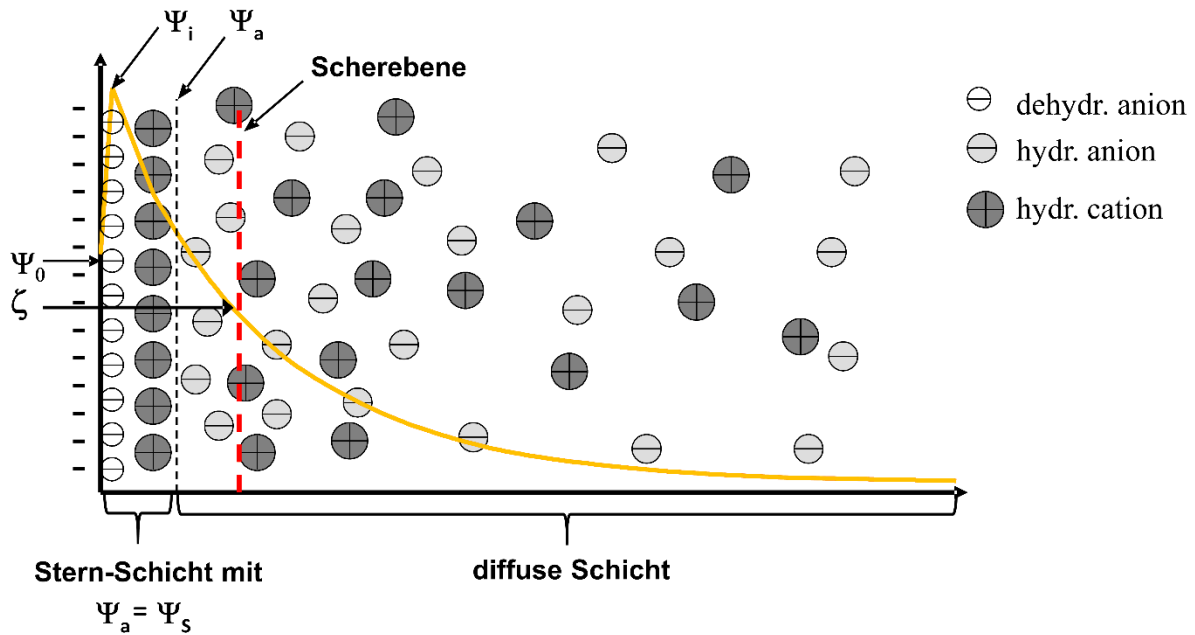


**Abbildung 49:** Abhängigkeit der Polydispersität von der zeitlichen Entwicklung der Monomerkonzentration nach *LaMer* [242].

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass der Wachstumsschritt in vielen Studien teilweise nicht wie von *LaMer* formuliert über eine Addition von Monomeren beschrieben wird, sondern über eine fortlaufende Aggregation der Keime. Viele Autoren begründen auf Basis dieser Theorie die poröse Struktur ihrer Nanopartikel. Unabhängig davon etablierten sich auch Studien, welche eine Kombination aus beiden Mechanismen vorschlagen. Demnach ist die Aggregation für das Wachstum verantwortlich, während die vereinzelte Addition der gelösten Monomereinheiten zu einer glatten, sphärischen Struktur der Partikel führt [243 – 246].

Allen Mechanismen gemeinsam ist die zur Realisierung kleinster Partikelgrößen notwendige Stabilisierung der Nanopartikel gegenüber einer fortlaufenden Aggregation. Diese kann sowohl sterisch, elektrostatisch als auch durch Verarmung erreicht werden. Die elektrostatische Stabilisierung wird durch die Oberflächenladung der Partikel bestimmt. Bei Metalloxiden entsteht die Ladung vornehmlich durch die Protonierung bzw. Deprotonierung der Hydroxylfunktionalitäten auf der Partikeloberfläche und ist sehr stark von der Elektrolytkonzentration abhängig. So bilden Ionen auf der geladenen Nanopartikeloberfläche eine sog. elektrochemische Doppelschicht aus. Zahlreiche Modelle zur Beschreibung dieser Doppelschicht wurden im Laufe der Zeit von *Helmholtz*, *Gouy*, *Chapman*, *Stern* sowie *Grahame* entwickelt [247 – 251]. Daraus hervorgegangen ist das aktuelle *Bockris*-Modell. Demzufolge adsorbiert auf einer negativen Partikeloberfläche mit dem *Nernst*-Potential  $\psi_0$  zunächst eine Schicht dehydratisierter Anionen. Parallel dazu befinden sich in diesem auch als innere *Helmholtz*-Schicht bekannten Bereich stark orientierte Wasserdipole. Die Adsorption der Anionen auf der ohnehin bereits negativen Partikeloberfläche begründet *Bockris* mit einer höheren Mobilität der Anionen verglichen mit den Kationen, sowie die bei geringeren Abständen dominanteren *Van der Waals* Anziehungskräfte. Auf diese erste Schicht folgt die äußere *Helmholtz*-Schicht mit hydratisierten Kationen. Zusammen bilden die innere und äußere *Helmholtz*-Schicht die sog. *Stern*-Schicht. Die Kationen innerhalb dieses Bereiches können das negative Potential nicht vollständig ausgleichen, so dass sich eine diffuse Wolke an Kationen anlagert, in welcher das Stern-Potential  $\psi_s$  dann exponentiell abnimmt (vgl. **Abbildung 50**) [252].

Das Oberflächenpotential  $\psi_0$  kann nicht direkt gemessen werden. Durch elektrophoretische, elektroosmotische oder elektroakustische Messungen kann aber das sog. Zeta-Potential erfasst werden. Dabei werden durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder einer Strömung die Gegenionen an der Scherebene (siehe **Abbildung 50**) abgestreift und die Potentialdifferenz zwischen Scherebene und Ende der diffusen Schicht erfasst [253, 254].



**Abbildung 50:** Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach *Bockris* mit  $\psi_0 = \text{Nernst-Potential}$ ,  $\psi_i = \text{Potential an der inneren Helmholtz-Schicht}$ ,  $\psi_a = \text{Potential an der äußeren Helmholtz-Schicht}$ ,  $\psi_s = \text{Potential an der Stern-Schicht}$  und  $\zeta = \text{Potential an der Scherebene (Zeta Potential)}$  [255].

Anhand dieser Annäherung des Oberflächenpotentials kann mittels *DLVO*-Theorie (benannt nach den Erfindern *Derjaguin, Landau, Verwey* und *Overbeek*) die elektrostatische Abstoßung wie folgt berechnet werden:

$$V_R = \frac{a}{v} \cdot \frac{32 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot (RT)^2}{F^2} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa d} + V_B, \text{ mit } \gamma = \frac{\left(\frac{z}{e^2} - 1\right)}{\left(\frac{z}{e^2} + 1\right)} \text{ und } z = \frac{v \cdot F \cdot \psi_0}{R \cdot T}$$

**Gleichung 12:** Berechnung der elektrostatischen Abstoßung  $V_R$  gemäß *DLVO*-Theorie mit  $a = \text{Partikelradius}$ ,  $d = \text{Abstand zweier Partikel}$ ,  $v = \text{Ionenladung}$ ,  $1/\kappa = \text{Debye-Hückel-Länge}$ ,  $\epsilon = \text{Dielektrizitätskonstante}$ ,  $\epsilon_0 = \text{Dielektrizitätskonstante im Vakuum}$ ,  $F = \text{Faraday-Konstante}$ ,  $\psi_0 = \text{Oberflächenpotential}$  sowie  $V_B = \text{Bornsche Abstoßung}$ , für den Fall, dass sich die Partikel berühren.

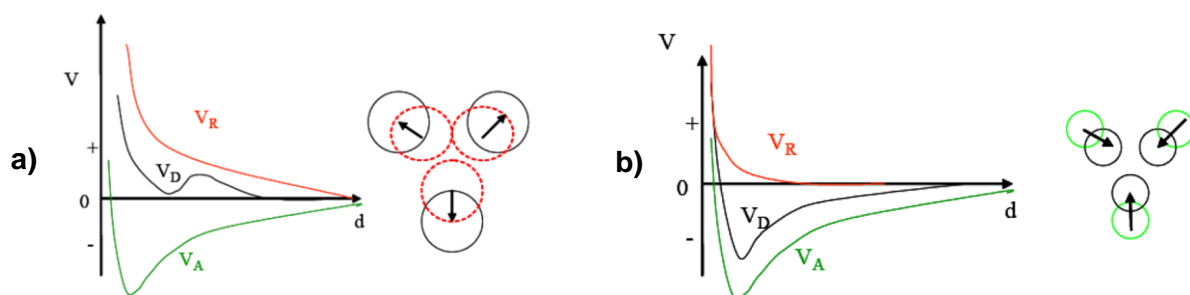


Der elektrostatischen Abstoßung wirken dabei *Van der Waals*-Anziehungskräfte gemäß folgender Gleichung entgegen:

$$V_A = -\frac{A}{12} \cdot \left(\frac{a}{d}\right)$$

**Gleichung 13:** Berechnung der *Van der Waals*-Anziehungskräfte gemäß *DLVO*-Theorie mit  $a$  = Partikelradius,  $A$  = *Hamaker*-Konstante und  $d$  = Abstand zweier Partikel.

Die Summe aus  $V_R$  und  $V_A$  ergibt die Gesamtwechselwirkung  $V_D$  zwischen zwei Nanopartikeln. Nachfolgende **Abbildung 51** zeigt die Abhängigkeit von  $V_R$ ,  $V_A$  und  $V_D$  als Funktion des Abstandes sowie der Elektrolytkonzentration. Demnach ist bei niedriger Elektrolytkonzentration die elektrostatische Abstoßung selbst bei großer Entfernung zwischen den Partikeln sehr dominant, sodass eine Anziehung über *Van der Waals*-Wechselwirkungen nicht in Erscheinung tritt. Es resultiert eine stabile Dispersion. Bei hoher Elektrolytkonzentration ist die Doppelschicht stark komprimiert, wodurch elektrostatische Abstoßungen erst bei kurzen Abständen zwischen den Partikeln vorliegen. Dann aber sind die Partikel bereits so nahe, dass *Van der Waals*-Anziehungskräfte dominieren und die Partikel agglomerieren [256, 257].



**Abbildung 51:** Einfluss a) geringer und b) hoher Elektrolytkonzentration auf die *Van der Waals* Anziehungskräfte  $V_A$ , elektrostatische Abstoßung  $V_R$  und Gesamtwechselwirkung  $V_D$  als Funktion des Abstandes [257].

Eine sterische Stabilisierung durch die Adsorption von Makromolekülen wie zum Beispiel Polycarboxylatether ist in obiger *DLVO*-Theorie nicht berücksichtigt. Im Vergleich zur elektrostatischen Abstoßung ist diese durch osmotische Effekte hervorgerufene Stabilisierung wesentlich ausgeprägter. Die Stärke der Abstoßung hängt gemäß *Ottewill* und *Walker* von der Adsorbenskonzentration  $c_v$  in der adsorbierten Schichtdicke  $\delta$ , dem Molvolumen des Lösungsmittels  $\vartheta$ , der Dichte des Adsorbens  $f$ , der Entropie  $\psi_1$  und Enthalpie  $\kappa$ , dem Teilchenradius  $R$ , und dem Teilchenabstand  $d$  ab [258]:

$$V_{\text{Sterisch}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T \cdot c_v^2}{3 \cdot \vartheta^2 \cdot f^2} \cdot (\psi_1 - \kappa) \cdot (\delta - d)^2 \cdot \left(3R + 2\delta + \frac{d}{2}\right)$$

**Gleichung 14:** Berechnung der sterischen Abstoßung zwischen zwei Partikeln nach *Ottewill* und *Walker*.

Neben der sterischen und elektrostatischen Stabilisierung wird auch häufig eine sog. Verarmungsstabilisierung diskutiert. Diese liegt vor, wenn eine hohe Konzentration an nicht-adsorbierenden Molekülen der Dispersion zugesetzt ist. Bei Annäherung der Partikel werden diese Moleküle aus dem Zwischenraum der Partikel verdrängt, wodurch der resultierende Konzentrationsgradient einen osmotischen Druck erzeugt, der die Partikel an einer Agglomeration hindert [259].

Synthesen von 1 – 15 nm großen, monodispersen Metalloxidnanopartikeln, welche vor allem innerhalb der letzten 10 Jahre zur Verbesserung von katalytischen Prozessen entwickelt wurden, erfordern daher neben einer schnellen Keimbildung entsprechend dem *LaMer* Modell auch eine gezielte Stabilisierung der resultierenden Primärpartikel. Auf dieser Grundlage entwickelten im Jahr 2015 zum Beispiel *Cadman et al.* eine neuartige Synthese von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von unter 10 nm. Hierbei werden Titanalkoxide mit

kurzkettigen Alkoholen in Benzylkohol in Anwesenheit von katalytischen Mengen an Salzsäure und Wasser umgesetzt. Die Verwendung kurzkettiger, instabiler Titanalkoxide wie zum Beispiel Tetrapropylorthotitanat ermöglicht dabei eine schnelle Hydrolyse und Keimbildung, was für die Monodispersität der Partikel essentiell ist. Für die Stabilisierung der Nanopartikel werden diese in Diethylether gefällt, mögliche Salze mittels Dialyse entfernt sowie die Redispergierung in Wasser bei  $\text{pH} = 2$  durchgeführt, um eine maximale elektrostatische Stabilisierung zu erhalten [260].  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikel werden dagegen in Anwesenheit von auf der Oberfläche adsorbierenden Molekülen, wie zum Beispiel Methacrylsäure, synthetisiert, um so die elektrostatische Abstoßung der Partikel zu erhöhen. Dadurch können stabile Nanopartikel im Größenbereich von  $\sim 5$  nm erhalten werden [261, 262]. Jüngst wurde auch die Herstellung von Silica-Partikel mit einer Größe von 10 nm veröffentlicht. Hierbei wurden die Erkenntnisse aus dem *LaMer* Modell auf sehr innovative Art und Weise umgesetzt. Dazu wird elementares Silizium in Natronlauge gekocht, wobei sich anfänglich eine hohe Anzahl an Silicakeimen ausbildet. Durch kontrollierte Hinzugabe von NaOH zur Reaktionslösung können dann vereinzelt Kieselsäure-Monomere unterhalb der kritischen Lösungskonzentration nachgebildet werden, welche ein kontrolliertes sowie monodisperses Wachstum der Keime zulassen [263]. Anhand dieser neuartigen Synthesen kleinster Nanopartikel soll in den **Kapiteln 5.1 – 5.3** der Vernetzungsmechanismus von Guar mit Metallkomplexen der 4. Nebengruppe untersucht werden.

### 3.5.3.3. Grundlagen zur Untersuchung von Nanopartikel-Polymer-Interaktionen

Zur Interaktion zwischen Guar und Metalloxid-Nanopartikeln liegen aktuell keine Untersuchungen vor. Allerdings beinhaltet die wissenschaftliche Literatur zahlreiche Studien, welche sich mit der Wechselwirkung zwischen Polysacchariden und Nanopartikeln befassen. So zum Beispiel untersuchten *Marie et al.* die Interaktion zwischen Dextran und Polystyrol-Nanopartikeln, während in anderen Studien die Wechselwirkung von Gum Acacia mit Silber-Nanopartikeln sowie von Carboxymethylcellulose mit Magnetit-Partikeln erforscht wurde [264

– 266]. Der Nachweis bzw. die Charakterisierung der Art der Interaktion erfolgte dabei vornehmlich anhand von NMR- und FTIR-Spektroskopie, Zeta Potential Messungen sowie Thermogravimetrie. Generell konnten die Autoren auf der Grundlage dieser Methoden eine Interpretation hinsichtlich der Wechselwirkung formulieren. Eine genaue Charakterisierung der Interaktion bezüglich Bindungsstärke, Triebkraft für die Bindung oder auch Bindungsanzahl ist dagegen nicht möglich [264 – 266]. Selbstredend sind aber genau diese Aspekte entscheidend zur fundierten Untersuchung der Interaktion zwischen zwei Bindungspartnern. Abhilfe könnte hierbei eine in der Biophysik etablierte Methode schaffen. Ähnlichen Problemen bei der Untersuchung von Interaktionen zwischen DNA, Proteinen, Antikörpern und Substraten gegenüberstehend, etablierten hier Wissenschaftler der *University of Massachusetts* in Zusammenarbeit mit der Firma *MicroCal* im Jahr 1989 die isothermale Titrationskalorimetrie (ITC) [267, 268].

Das der ITC zu Grunde liegende Messprinzip ist denkbar einfach. Ein Reaktionspartner (Substrat) wird in einer Zelle bei konstanter Temperatur vorgelegt, während der andere (Ligand) durch mehrere Injektionen zutitriert wird. Nach jeder Zugabe wird die Wärmeänderung der Zelle in Bezug auf eine Referenzzelle gemessen (vgl. **Abbildung 52**). Genau genommen wird die elektrische Leistung ( $\mu\text{J/s}$ ) erfasst, welche notwendig ist, um beide adiabatisch ummantelten Zellen wieder auf identische Temperatur zu bringen. Die über eine Spritze, welche zugleich auch das Rührwerk für die Zelle darstellt, automatisch erfolgende Injektion wird dabei so lange fortgeführt, bis keine auf der Interaktion beruhende Temperaturänderung mehr erfasst werden kann. **Abbildung 52** zeigt ein typisches Thermogramm für diesen Titrationsprozess. Jeder Peak entspricht dabei der freigesetzten Wärmemenge bei Zugabe eines Aliquoten des Liganden (Injektion). Durch Integration über die Zeit kann schließlich die Wärmeänderung  $\Delta q_{\text{app}}$  für jede Injektion berechnet werden. Diese beinhaltet neben der Reaktionswärme auch Effekte wie zum Beispiel eine mögliche Wärmefreisetzung durch Verdünnungseffekte des Liganden. Die Erfassung dieser zusätzlichen Wärme erfolgt durch Titration des Liganden in das Lösungsmittel des Substrats.

Durch Subtraktion resultiert die Reaktionswärme  $\Delta q$ , welche schließlich gegen die Ligandenkonzentration aufgetragen werden kann. Üblicherweise bleibt die freigesetzte Wärmemenge zu Beginn der Titration konstant, da hier die Anzahl an Liganden noch nicht für eine Sättigung ausreicht. Ab einer bestimmten Konzentration erfolgt aber eine zunehmende Absättigung aller Bindungsstellen, was eine kontinuierliche Abnahme der freigesetzten Wärmemenge bis zum Wert 0 bedingt [269 – 271]. Für den Fall, dass alle Bindungsstellen beim Substrat identisch sind, gilt folgende Beziehung:

$$\Delta q = n \cdot [M]_{ges} \cdot V_{Zelle} \cdot \Delta H \cdot X \quad \text{mit } X \text{ als Wurzel der quadratischen Gleichung:}$$

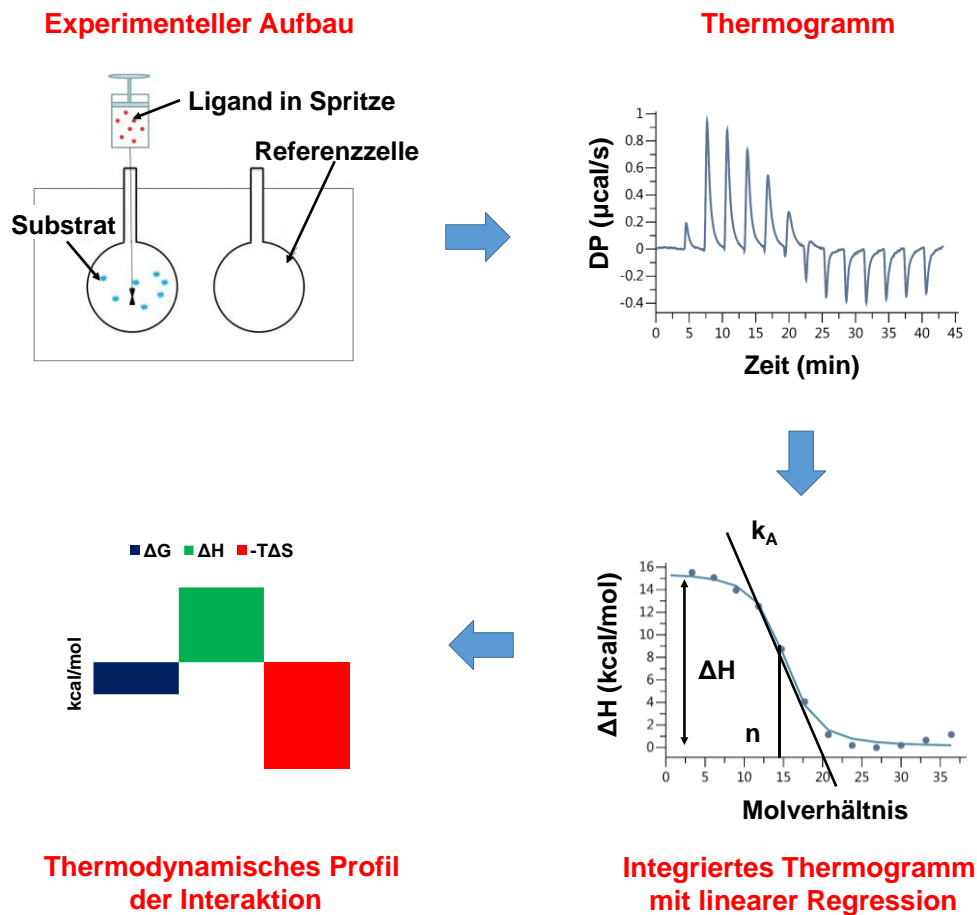
$$Y_i^2 - Y_i \cdot \left( 1 + \frac{1}{n \cdot k_A \cdot [M]_{ges}} + \frac{[L_i]_{ges}}{n \cdot [M]_{ges}} \right) + n \cdot [M]_{ges} \cdot [L_i]_{ges} = 0$$

**Gleichung 15:** Zusammenhang zwischen der Reaktionswärme  $\Delta q$ , Anzahl der Bindungsstellen  $n$ , Konzentration an Substrat  $M$  in der Zelle  $[M]_{ges}$ , Zellvolumen  $V_{Zelle}$ , Assoziationskonstante  $k_A$ , Enthalpie  $\Delta H$ , Grad der Sättigung der Interaktion  $Y_i$  sowie der Gesamtkonzentration an Liganden  $[L_i]_{ges}$  für die Titration eines Substrats mit identischen Bindungsstellen [269].

Anhand dieser Gleichung können durch nicht-lineare Regression  $n$ ,  $\Delta H$  sowie  $k_A$  aus dem integrierten Thermogramm bestimmt werden (vgl. **Abbildung 52**). Die freie Gibbs-Energie  $\Delta G$  und die Entropie  $\Delta S$  können über die *Gibbs-Helmholtz*-Beziehung berechnet werden:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln k_A = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

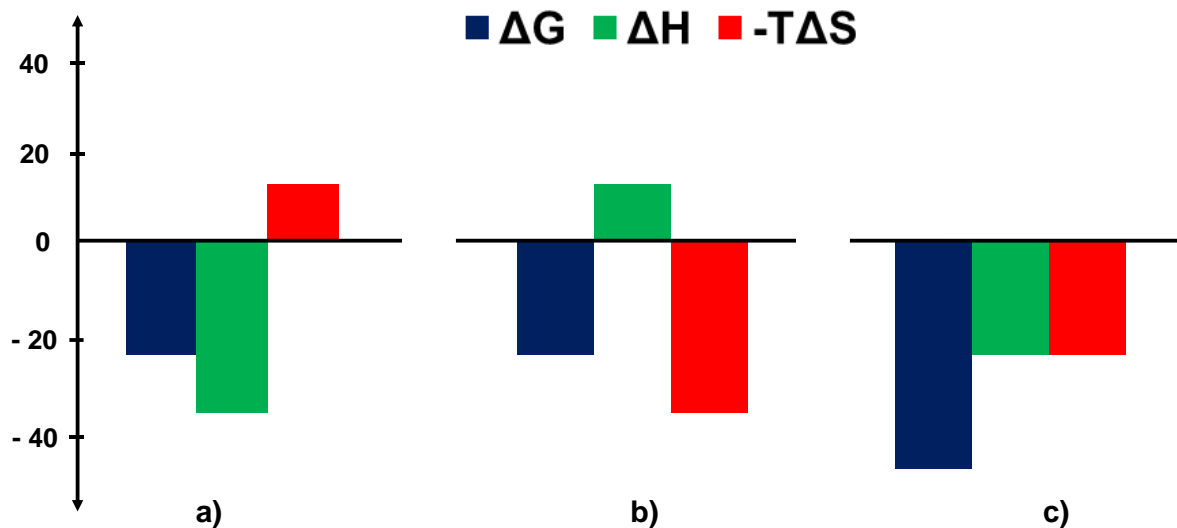
**Gleichung 16:** *Gibbs-Helmholtz*-Beziehung mit freier Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ), Gaskonstante  $R$ , Temperatur  $T$ , Assoziationskonstante  $k_A$ , Enthalpie  $\Delta H$  und Entropie  $\Delta S$  [269].



**Abbildung 52:** Veranschaulichung von Aufbau, Ablauf und Auswertung eines ITC-Experiments, teilweise entnommen aus [272].

Neben der Bestimmung der Anzahl an Bindungen ( $n$ ) zwischen Substrat und Ligand, der Stärke der Bindung ( $k_A$ ) sowie der Triebkraft der Reaktion ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) kann über diese Parameter auch auf die Art der Bindung geschlossen werden. Nachfolgende **Abbildung 53** zeigt dazu die für 3 verschiedene Reaktionen mittels ITC bestimmten thermodynamischen Profile auf. Im Falle von Profil a) resultiert die exotherme Reaktion auf der Grundlage eines hohen Enthalpiegewinns. Anhand des Betrags können kovalente Bindungen ausgeschlossen werden, so dass die Wechselwirkung vornehmlich auf Wasserstoffbrückenbindungen und *Van der Waals*-Interaktionen zurückzuführen ist. Der mit der Reaktion verbundene Entropieverlust deutet auf eine unvorteilhafte Konformationsänderung der Moleküle hin. Im Fall c) dagegen sind sowohl  $\Delta H$  als auch  $\Delta S$  negativ, was auf Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung mit

einer günstigen Änderung der Konformation schließen lässt. Fall b) ist nur entropisch begünstigt. Dies kann zum Beispiel aus hydrophoben Wechselwirkungen resultieren [269 – 271]. Für eine sorgfältige Interpretation der entsprechenden thermodynamischen Profile ist aber auch immer die genaue Betrachtung der Systeme notwendig. So treffen obige idealisierte Interpretationen in der Regel für zwei niedermolekulare Verbindungen zu. Liegen dagegen Makromoleküle vor, so muss das thermodynamische Profil von zum Beispiel b) ggf. anders interpretiert werden. Im Speziellen weisen Makromoleküle stets eine große Menge an gebundenen Wassermolekülen sowie Gegenionen für zum Beispiel Hydroxylgruppen auf. In einem entsprechenden Bindungsprozess kann daher die entropisch bedingte, aber enthalpisch ungünstige Freisetzung dieser gebundenen Moleküle eine mögliche Interaktion über Wasserstoffbrückenbindungen oder *Van der Waals*-Interaktionen überdecken. Dies beobachteten zum Beispiel *Privalov et al.* für den Bindungsprozess zwischen DNA und HMG-D Protein [273].



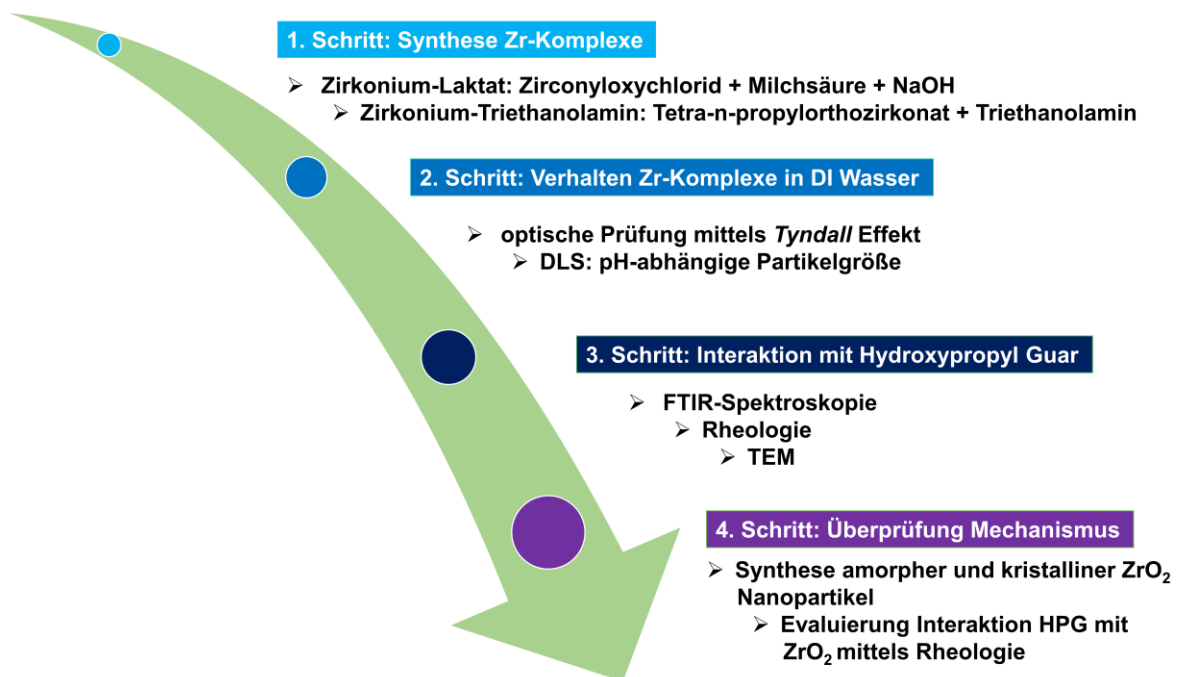
**Abbildung 53:** Thermodynamische Profile mit  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  für drei unterschiedliche Reaktionen a – c.

Für den Fall, dass die Vernetzung von Guar mittels Nanopartikel abläuft, wäre die Methode ITC daher sehr gut geeignet, um nähere Aussagen zur Art der Interaktion machen zu können. Grundvoraussetzung hierfür ist aber, dass diese ursprünglich nur für Biomoleküle ausgelegte Methode auch auf Nanopartikel übertragbar ist. Vereinzelt existieren hierzu bereits Untersuchungen. So wurde im Jahr 2004 erstmals anhand von ITC die Interaktion zwischen Nanopartikeln und Liganden untersucht. Speziell wurden die Aminosäuren Lysin und Asparaginsäure zu Gold-Nanopartikeln titriert. Anhand der entsprechenden Thermogramme konnten die Autoren folgern, dass die Aminosäuren über elektrostatische Interaktionen auf der Nanopartikeloberfläche binden [274]. Darauf aufbauend untersuchten *Zeng et al.* im Jahr 2012 die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polyacrylamid-Nanopartikeln und Heparin. Hier konnte festgestellt werden, dass die Interaktion entropisch getrieben ist. Als Grund führten die Autoren Wasserstoffbrücken in Verbindung mit einer Dehydratisierung von polaren Gruppen an [275]. Ähnliche Ergebnisse wurden 2015 von *Loosli et al.* für die Bindung zwischen Alginaten und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln veröffentlicht [276]. Anhand dieser ersten Versuche, die ITC auch zur Untersuchung von Polymer-Nanopartikel-Interaktionen anzuwenden, soll daher in **Kapitel 5.3** die Wechselwirkung zwischen Guar und den möglicherweise für die Vernetzung verantwortlichen Metalloxid-Nanopartikeln untersucht werden.

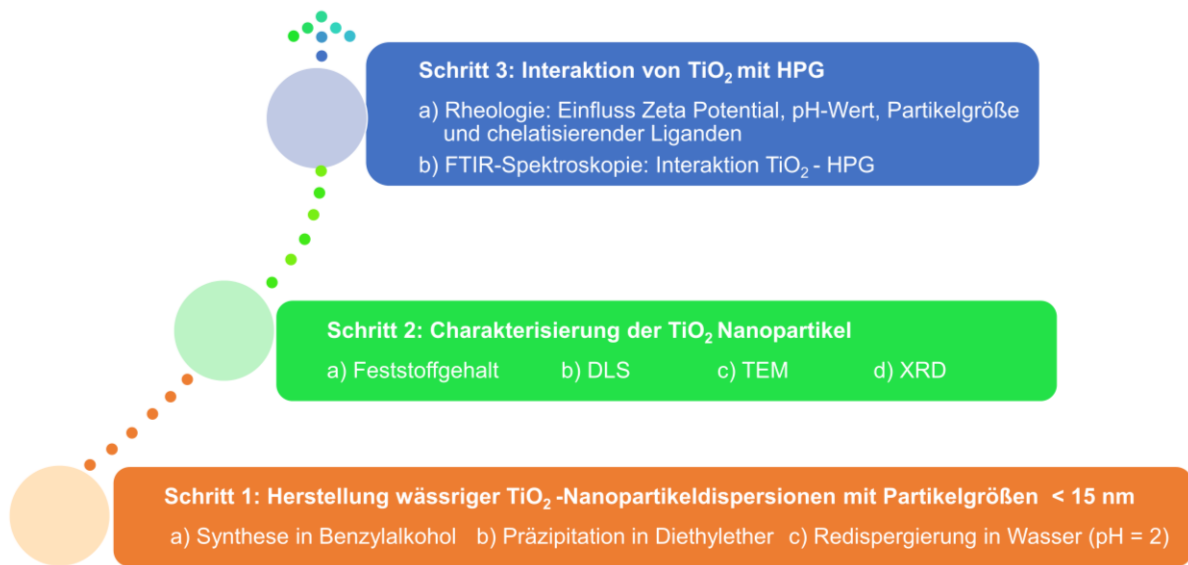


## 4. Experimenteller Teil

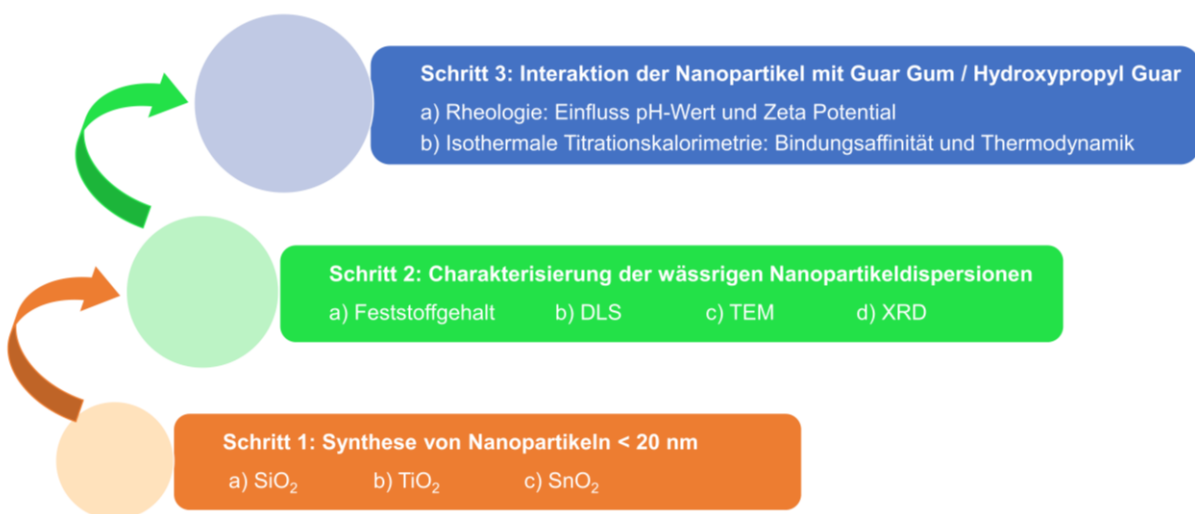
Dieses Kapitel gibt einen allgemeinen Überblick über das experimentelle Vorgehen innerhalb dieser Arbeit. Details zu den einzelnen Schritten finden sich innerhalb der entsprechenden Publikationen wieder.



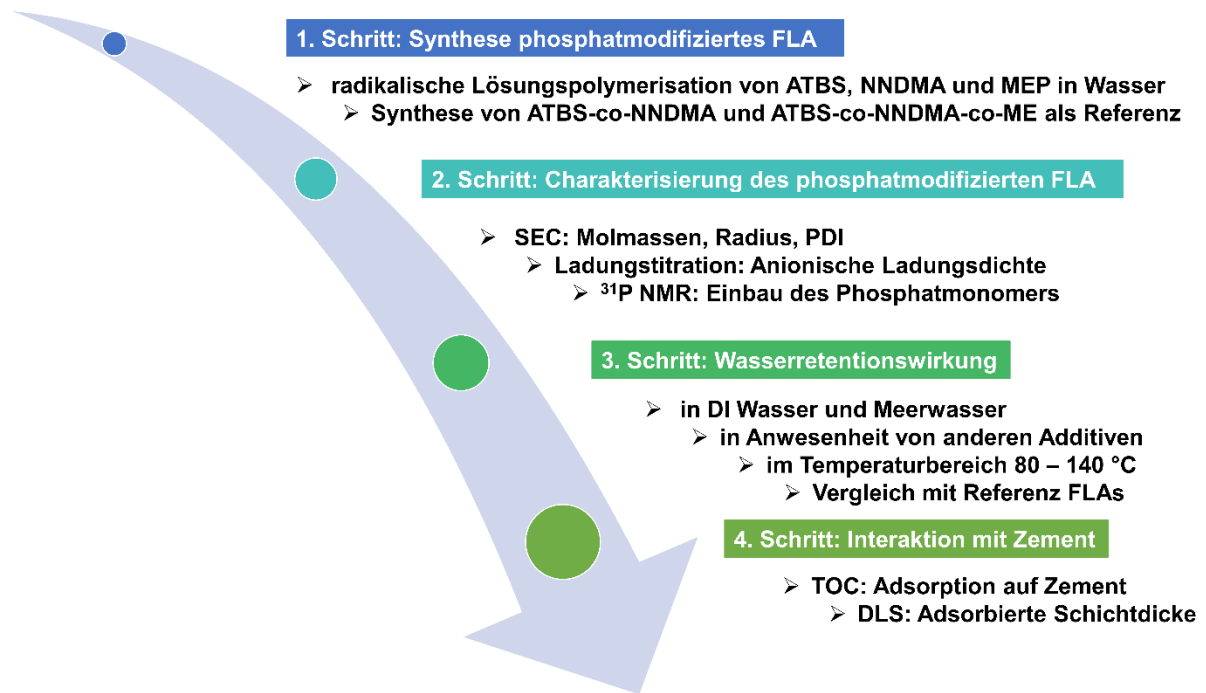
**Abbildung 54:** Durchgeführte Experimente zur Untersuchung der Vernetzung von Guar mittels Zr-Komplexen (**Veröffentlichung #1**).



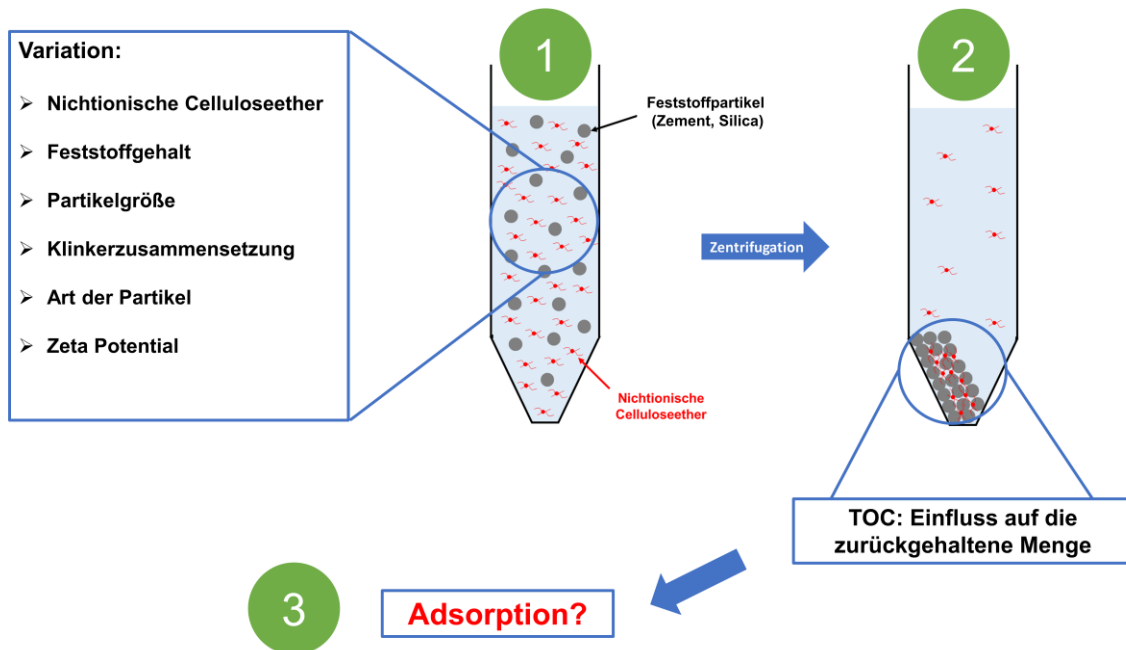
**Abbildung 55:** Experimentelles Vorgehen zur Untersuchung der Vernetzung von Ti-Komplexen mit Hydroxypropyl Guar (**Veröffentlichung #2**).



**Abbildung 56:** Vorgehen zur Untersuchung der Interaktion von SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> Nanopartikeln mit Guar (**Veröffentlichung #3**).



**Abbildung 57:** Experimentelles Vorgehen zur Synthese und Charakterisierung des phosphatmodifizierten ATBS-co-NNDMA-co-MEP Wasserretentionsmittels sowie Evaluierung des Effekts der Phosphatgruppe (**Veröffentlichung #4**).



**Abbildung 58:** Experimentelles Vorgehen zur Untersuchung der Interaktion von nichtionischen Celluloseethern mit Zement (**Veröffentlichung #5**).

## 5. Ergebnisse und Diskussion

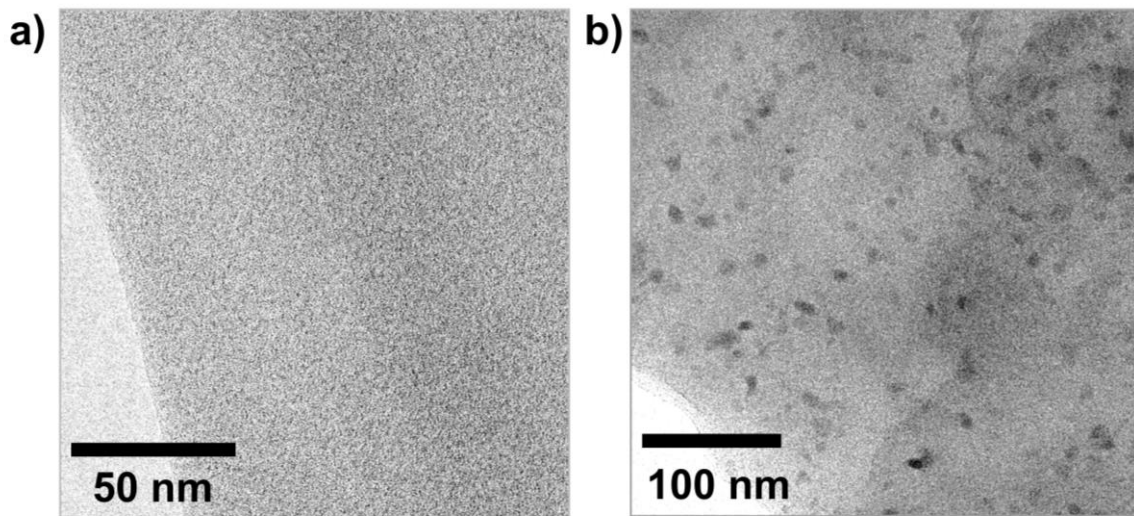
### 5.1. Studie zum Mechanismus der Vernetzung von Guar Gum und HPG mittels Metallkomplexen der 4. Nebengruppe

Wie bereits in **Kapitel 3.5.3** beschrieben, ist der Vernetzungsmechanismus von Guar Gum bzw. HPG mit Metallkomplexen der 4. Nebengruppe noch nicht erforscht. Neben einer Ligandenaustauschreaktion wird auch eine Hydrolyse und Kondensation der Komplexe zu Nanopartikeln, welche dann mit dem Polysaccharid interagieren, vorgeschlagen.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde in dieser Veröffentlichung die Vernetzung von Guar mittels Zr(IV)-laktat- und Zr(IV)-triethanolamin-Komplexen untersucht. Ein erster Hinweis auf den Vernetzungsmechanismus konnte bereits während der Lagerung der beiden Metallkomplexe sowie bei deren Verdünnung mit DI Wasser erlangt werden. So führten beide Prozesse zur Bildung einer nanopartikulären Dispersion, welche anhand eines *Tyndall*-Effekts nachgewiesen werden konnte. DLS-Messungen zeigten, dass diese Dispersionen Nanopartikel im Größenbereich zwischen 2 und 10 nm enthalten. Dennoch unterschied sich das Verhalten der beiden Komplexe grundlegend. Während für Zr(IV)-triethanolamin eine Hydrolyse und Kondensation zu Nanopartikeln bei Verdünnung mit DI Wasser über den gesamten pH-Bereich beobachtet werden konnte, setzte dies beim entsprechenden Laktat-Komplex nur bei pH-Werten größer 6 ein.

Bei Hinzugabe der Komplexe zu einer wässrigen HPG-Lösung (5 g/L) konnte eine direkte Korrelation mit obigen Beobachtungen verzeichnet werden. Demnach lag eine Vernetzung bzw. eine Erhöhung der Viskosität der wässrigen Polysaccharidlösung nur dann vor, wenn in den DLS-Messungen eine auf Hydrolyse und Kondensation beruhende Bildung von Nanopartikeln beobachtet werden konnte. Entsprechend führte zum Beispiel die Zugabe des Zr(IV)-laktat-Komplexes bei  $\text{pH} \leq 6$  zu keiner Viskositätserhöhung. Einhergehend damit sind auch Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). So konnte im Falle

einer Vernetzung ( $\text{pH} > 6$ ) stets eine große Anzahl an Nanopartikeln mit zu den DLS-Messungen vergleichbaren Größen in der entsprechenden Polysaccharidmatrix beobachtet werden (vgl. **Abbildung 59 b**). Lag dagegen keine Vernetzung vor, so enthielt die HPG-Lösung kaum Nanopartikel, wie nachfolgende **Abbildung 59 a** für die Mischung HPG / Zr(IV)-laktat bei  $\text{pH} = 3$  veranschaulicht.



**Abbildung 59:** TEM-Bilder einer gefriergetrockneten HPG-Lösung (5 g/L), welche mit 1 g/L Zr(IV)-laktat bei a)  $\text{pH} = 3$  und b)  $\text{pH} = 10$  vernetzt wurde.

Diese Ergebnisse deuteten auf eine für die Vernetzung verantwortliche Nanopartikelbildung hin. Als proof of concept wurden daher sowohl amorphe als auch kristalline  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel im Größenbereich zwischen 3 und 11 nm *ex situ* synthetisiert und hinsichtlich ihrer Vernetzungseigenschaften charakterisiert. Die amorphen 3 nm großen Partikel zeigten dabei eine ähnlich effektive Vernetzung wie die Zirkoniumkomplexe. Die Erhöhung der Partikelgröße auf 11 nm, in Verbindung mit einer kristallinen Struktur, reduzierte die für die Vernetzung verfügbare Oberfläche, woraus eine zwar schwächere, aber immer noch gut messbare Viskositätserhöhung resultierte. Anhand dieser Beobachtung konnte gefolgert werden, dass die Bildung von Nanopartikeln aus den entsprechenden Metallkomplexen den entscheidenden Schritt für die Vernetzung von Guar zu hochviskosen Gelen darstellt.

**Veröffentlichung #1**

***Crosslinking of Guar and HPG Based Fracturing Fluids  
Using ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles***

**Thomas Hurnaus, Prof. Dr. Johann Plank**

**SPE International Symposium on Oilfield Chemistry,  
Paper No. SPE-173778-MS, 2015, The Woodlands, Texas.**



**SPE-173778-MS**

### **Crosslinking of Guar and HPG Based Fracturing Fluids Using ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles**

Thomas Hurnaus, and Johann Plank, Technische Universität München

Copyright 2015, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA, 13–15 April 2015.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

---

#### **Abstract**

Hydraulic fracturing requires the use of highly viscous gels which are achieved by crosslinking guar gum or its derivatives with boron, zirconium and titanium compounds. Commonly used zirconium complexes contain chelate ligands such as e.g. triethanolamine or lactate. While many different Zr crosslinkers have been developed, their working mechanism has not received much attention. In our study, we focused on the crosslinking of guar and hydroxypropyl guar gum (HPG) with Zr(IV) triethanolamine and lactate complexes. Their interaction with the polysaccharides was studied *via* particle size measurements, spectroscopic methods and transmission electron microscopy (TEM).

It is commonly perceived by the industry that the crosslinking effect of Zr complexes is based on a ligand exchange reaction involving the *cis*-hydroxyl groups present in guar and HPG. To investigate on this concept, HPG and zirconium lactate were chosen as model system. The polysaccharide and the crosslinker were mixed at low pH where no crosslinking occurred and at higher pH values (> 7) where crosslinking took place. When crosslinking had occurred, IR spectroscopy confirmed that the Zr complexes had hydrolyzed and the lactate ligand had been released suggesting that potentially a ligand exchange reaction had taken place. However, TEM images clearly evidenced the formation of almost monodisperse ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. Numerous such nanoparticles were found within the gelled HPG. In contrast, when no crosslinking had occurred, almost no ZrO<sub>2</sub> nanoparticles could be detected.

Based on the observation that the nanoparticles are responsible for the crosslinking of guar, zirconia nanoparticles were synthesized separately and added to guar solutions. Their crosslinking performance was comparable to that of the Zr lactate complex, thus proving that the nanoparticles induce the crosslinking effect. Additional tests revealed that the size of the ZrO<sub>2</sub> nanoparticles is a key factor for their crosslinking effectiveness. Particularly small particles ( $d \sim 3$  nm) are most effective while larger particles ( $d \geq 10$  nm) no longer can crosslink guar.

#### **Introduction**

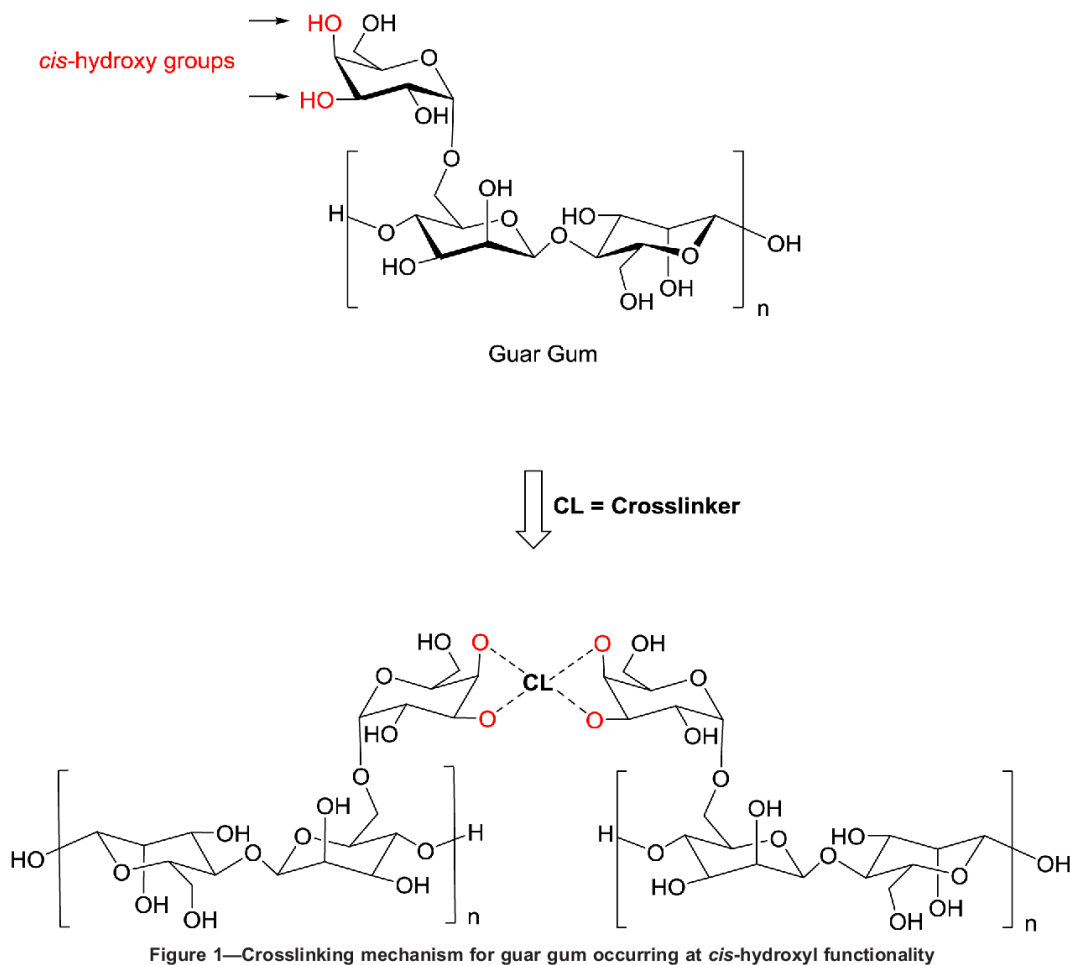
The rise of shale formations as a source for oil and natural gas has occurred in the first decade of this millenium. Considering the extremely low permeability of shale which only allows minor volumes of gas to flow to a wellbore, it was not economically feasible for long time to produce shale oil and gas. Hydraulic fracturing - a method which is able to overcome this limitation -was established in the late

1940s. It is based on the creation of fractures by pumping a fluid with sufficient pressure into the shale. Through these fractures, the permeability of the corresponding shale formation increases and thus enables the gas to easily migrate to the wellbore (Economides, 2008). Initially, hydraulic fracturing was applied to stimulate oil production from declining oil reservoirs (McGowen, 1996). Around the turn of the last century, hydraulic fracturing from horizontal wells allowed to extract oil and gas more economically, and the “shale boom” was born (Brown, 2013).

An important role in fracturing plays the fracturing fluid, which should, according to Powell *et al.*, provide sufficient viscosity to create fractures and transport large amounts of proppants, such as sand, into the fractures. The proppants prevent the fractures from collapsing after the pressure has been released (Powell, 1999).

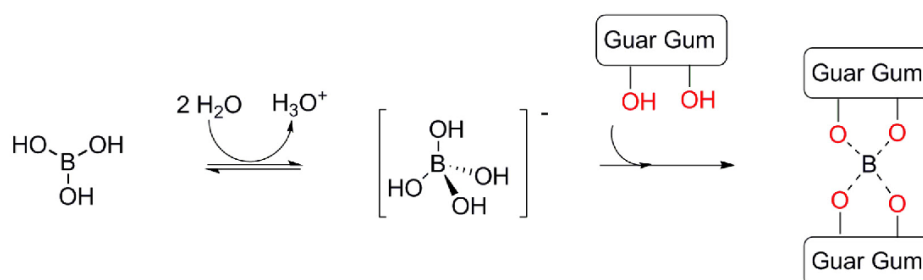
The high viscosity of fracturing fluids is generated by combining a gelling agent with a crosslinker. Guar gum and its derivatives are the most commonly used gelling agents (Weaver, 2002). Guar gum is a galactomannan-based polysaccharide obtained from a seed endosperm which consists of linear chains of (1→4)- $\beta$ -D-mannopyranosyl units with  $\alpha$ -D-galactopyranosyl units attached by (1→6) linkage (see Figure 1) (Plank, 2003). Solved in water at 0.5 wt.-%, guar gum and its derivatives typically provide viscosities of 60 - 100 cp at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$ . However, for proppant transport, viscosities significantly higher than 100 cp at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  are required (Bivins, 2005). This viscosity can be reached through the addition of a crosslinker ( $\sim 0.1 \text{ wt.-%}$  in the polysaccharide solution). Such dosages increase the viscosity of a guar gum solution by 100 times or even more (Rahim, 2013).





The most widely used crosslinkers are boron compounds, zirconium and titanium complexes (Williams, 2012). Generally, the crosslinking process occurs on the *cis*-hydroxyl functionality of the polysaccharides, causing the formation of a 3 D polymer network which strongly increases the viscosity, as is shown in Figure 1 (Bishop, 2004). In 1988, Prud'homme *et al.* investigated the crosslinking mechanism of boron compounds. According to his and other investigations, they conclude that the crosslinking mechanism is based on their hydrolysis to tetrahydroxyborate anions. These anions interact with the *cis*-hydroxyl functionality of the polymer thus linking two guar chains, as is illustrated in Figure 2. Furthermore, Prud'homme observed that common titanium complexes can hydrolyse and condense leading to the in situ formation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. He suggested that these nanoparticles might present the key for the crosslinking process (Kramer, 1988). In a recent work we could demonstrate that titania nanoparticles of 6 - 14 nm in diameter indeed crosslink guar gum, thus confirming Prud'homme's mechanism for the crosslinking process (Hurnaus, 2015).

### Boron Crosslinkers



### Titanium Crosslinkers

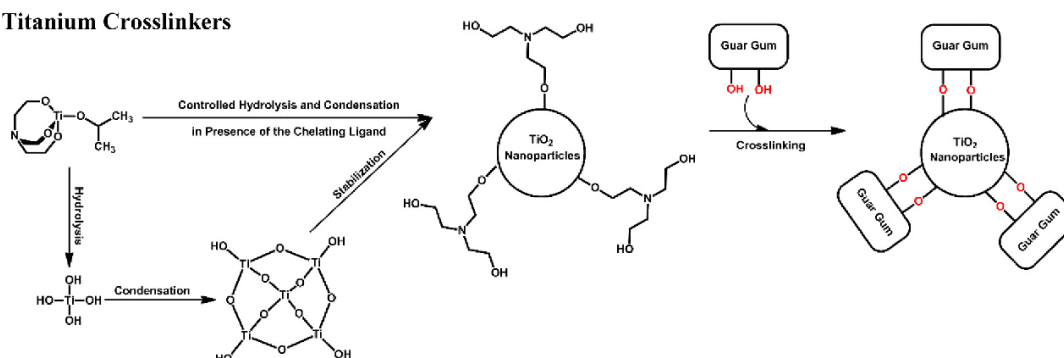


Figure 2—Crosslinking mechanisms proposed for boron and titanium crosslinkers (Prud'homme 1988).

Compared to boron and titanium complexes, the working mechanism of zirconium crosslinkers has received less attention so far. In several patents it is supposed that the crosslinking effect of Zr complexes is based on a ligand exchange reaction involving the cis-hydroxyl groups present in guar and HPG. However, the chemical similarity of  $Zr^{4+}$  and  $Ti^{4+}$  compounds suggests that the crosslinking mechanism of zirconium complexes should be based on nanoparticle formation as well. In order to investigate, two commonly used Zr(IV) crosslinkers were synthesized and their crosslinking behavior was investigated. To elucidate whether nanoparticles are indeed involved in the crosslinking process,  $ZrO_2$  nanospheres were synthesized ex situ and tested regarding their crosslinking potential. Based on those results, a model for the crosslinking mechanism is offered.

## Experimental Section

### Materials

A commercial hydroxypropyl guar gum (HPG) exhibiting a molar degree of substitution of  $\sim 0.4$  was used. The HPG was further characterized using size exclusion chromatography. The weight average molecular weight ( $M_w$ ), number average molecular weight ( $M_n$ ), hydrodynamic radius ( $R_h$ ), radius of gyration ( $R_g$ ) and polydispersity index (PDI) for the HPG is shown in Table 1.

Table 1—Molar Masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), Polydispersity Index (PDI), Radius of Gyration ( $R_{g(z)}$ ) and Hydrodynamic Radius ( $R_{h(z)}$ ) of the HPG used.

$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{g(z)}$ (nm)	$R_{h(z)}$ (nm)
$1.3 \times 10^6$	$1.1 \times 10^6$	1.2	174.6	30.1

### Characterization

Particle size was determined via dynamic light scattering (DLS). Measurements were repeated 50 times per sample and the average value was calculated. Each individual measurement consisted of a 10 slight scattering run and was taken at a temperature of 25 °C. Strongly scattering particles such as dust were removed by filtration through a 0.2  $\mu\text{m}$  pore filter prior to each experiment. For the DLS measurements, the complexes were added at a concentration of 0.1 wt.-% to DI water with different pH values. 0.1 wt.-% corresponds to the concentration used to crosslink HPG. As crosslinking occurs within one minute, the samples were measured immediately after mixing.

Aqueous samples were freeze-dried in high vacuum at 0.37 hPa (0.005 psi) prior to characterization with FT-IR spectroscopy and TEM.

Images of the freeze dried guar gels were acquired using a transmission electron microscope equipped with a LaB6 cathode.

Solids contents of the aqueous crosslinker solutions were determined using an infrared drying balance. Drying conditions were 15 min at 90 °C. The values presented are the averages obtained from three separate measurements.

Size exclusion chromatography equipped with a refractive index detector and an 18 angle dynamic light scattering detector was used to determine the molar mass of the polymers.

FT-IR spectra were recorded in the range of 350–4000  $\text{cm}^{-1}$  with a Fourier Transform Infrared Spectrometer.

### Synthesis of crosslinkers

**Zirconium triethanolamine complex** For the synthesis of the zirconium tetratriethanolamine complex, 6.8 g triethanolamine (45 mmol, 3 Äq.) were mixed with 7.2 g tetra-n-propylzirconate solution (70 % w/w in propanol, 15 mmol, 1 Äq.). The reaction mixture was heated to 60 °C and stirred for 4 hours. Afterwards the clear yellow solution was concentrated on a rotatory evaporator to yield the desired product as a viscous oil.

**Zirconium lactate complex** The sodium zirconium lactate complex was prepared by the neutralization of 6.0 g lactic acid (67 mmol, 4 Äq.) with sodium hydroxide to a pH value of 7. Afterwards, zirconyl chloride octahydrate (5.4 g solved in 50 mL DI water, 17 mmol, 1 Äq.) was added dropwise to the neutralized lactic acid. The resulting clear solution exhibiting a pH value of 4 was adjusted to pH = 7 with sodium hydroxide to obtain a solution with a solid content of 10 wt.-%.

### Preparation of zirconia nanoparticles

**Zirconia nanoparticles were prepared following a literature description (Chen, 2009 and Wang, 2011)** 15.0 g zirconyl chloride octahydrate (46.5 mmol) and 0.62 g methacrylic acid (7.20 mmol) were dissolved in 13.5 mL DI water and hot rolled at 110 °C for 24 h. Afterwards, the acidic solution was adjusted to pH = 10.5 through the addition to a buffer solution (2.33 g ammonium bicarbonate and 1.28 g triethanolamine in 186 g DI water) over a period of six hours. pH of 10.5 was maintained by addition of 4 M NaOH. A translucent mixture containing amorphous hydrous zirconia nanoparticles with a size of 3 nm was obtained. The mixture was dialyzed against purified water at pH = 9 using a dialysis membrane with a molecular weight cut-off (MWCO) of 6.000 – 8.000 g/mol, resulting in an aqueous dispersion of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles with a solid content of 2.0 wt.-%.

For preparation of the citric acid stabilized zirconia nanoparticles, the transparent sol was flocculated by addition of hydrochloric acid until a pH of 5 is reached. The white precipitate was washed with DI water and resuspended in DI water at a solid content of 17 wt.-%. The pH of the white slurry was adjusted to 11.5, then transferred to an autoclave and hot rolled at 110 °C for 15 hours. Afterwards, the slurry was centrifuged and washed with water. Then citric acid in the amount of 2 mmol/g  $\text{ZrO}_2$  was added and the pH was adjusted to 1.6 with hydrochloric acid. After sonication for 4 hours, the citric acid stabilized

nanoparticles were filtered off and redispersed in water to yield a neutral sol. After dialyzing the nanoparticle dispersion with the membrane from above at pH 7, a yellowish sol of the modified ZrO<sub>2</sub> nanospheres with a solid content of 1.0 wt.-% was obtained.

### Instruments and procedures

**Preparation of Base Gel** The base gel was prepared by adding 5.0 g HPG to 1.0 L DI water under vigorous agitation for 60 minutes with a KPG stirrer (500 rpm). The pH was adjusted with sodium hydroxide or hydrochloric acid respectively. When the crosslinker was added as aqueous dispersion/solution (as is the case for the synthesized nanoparticles and the Zr lactate complex), then the amount of water of the base gel was reduced to consider the water contained in the crosslinker suspension/solution.

**Crosslinking of Base Gel** To achieve crosslinking 0.1 wt.-% (with regard to the base gel) of the crosslinker were added under strong agitation (2000 rpm). There, a vortex is formed, which exposes the agitator. The agitation was continued until the vortex closed, however no longer than 30 s.

**Rheology** Rheology of the HPG samples was determined with a Couette type coaxial cylinder rotational viscometer. 30 mL of the sample were poured into the rheometer cup and the shear stress (N/m<sup>2</sup>) was measured at shear rates of 3, 6, 30, 60, 100, 200, 300 and 600 s<sup>-1</sup> using a B5 type bob.

**Measurement of the time-dependent rheology and the crosslinking time** For measurement of the time-dependent rheology and the crosslinking time, a 0.5 wt.-% HPG solution combined with 0.1 wt.-% of crosslinker were added into the rheometer cup. Afterwards, the solution was sheared at a shear rate of 100 s<sup>-1</sup> with a B5 type bob. The corresponding viscosity was measured every 5 s over a total period of 30 minutes.

## Results and Discussion

### Visual appearance of the crosslinkers

Zirconium(IV) triethanolamine and sodium zirconium(IV) lactate complexes present crosslinkers which are commonly used in hydraulic fracturing fluids. The lactate complex is available as aqueous solution which shows a Tyndall effect, thus suggesting the presence of colloidal material (see [Figure 3](#)). This observation is in accordance with a recently published study which showed that in concentrated aqueous dispersions the titanium lactate complex exists in equilibrium with titania nanoparticles. The equilibrium is influenced by the solid content, pH and temperature ([Seisenbaeva, 2013](#)).



Figure 3—Tyndall effect of sodium zirconium lactate (left) and zirconium triethanolamine (right) complexes solved in DI water. Center: Precipitation of  $ZrO_2$  from the solution of zirconium triethanolamine in alcohol.

The triethanolamine complex is solved in alcohol. During its storage (one month, without protective gas atmosphere), the initially clear yellow solution produced a white precipitate, as is illustrated in Figure 3. The formation of a white solid can be attributed to hydrolysis and condensation of the complex to  $ZrO_2$ , initiated through moisture in the air. Therefore, it is not surprising that the addition of the complex to DI water immediately results in nanosized  $ZrO_2$  particles, as a Tyndall effect is immediately observable.

#### Dynamic light scattering (DLS)

The visual observations of the crosslinkers already indicated that they might hydrolyse and condensate into  $ZrO_2$  nanoparticles. To clarify, the crosslinkers were mixed with DI water at different pH values and investigated with dynamic light scattering. The crosslinkers were added at a concentration of 0.1 wt.-% to DI water.

The dynamic light scattering measurements revealed that when diluted with water at different pH values, both Zr complexes hydrolyse and condensate into larger aggregates. Dilution of the sodium zirconium lactate complex with water adjusted to pH 9 immediately initiates the formation of  $ZrO_2$  particles with a diameter of 3 nm. The zirconium triethanolamine complex also forms bigger aggregates after the addition of water, as is shown in Figure 4. For both crosslinkers, a strong pH dependency regarding the size of the aggregates formed could be determined. At pH values higher than 10, both crosslinkers immediately form larger nanoparticles at a broad size distribution, indicating that the hydrolysis and condensation process is strongly accelerated at alkaline pH. The particle sizes increased with time.

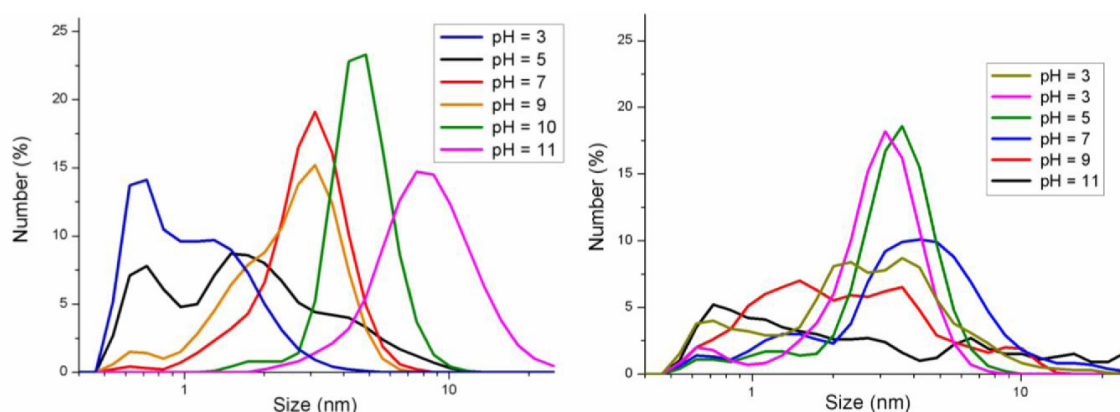


Figure 4—pH-dependent particle size of sodium zirconium lactate (left) and zirconium triethanolamine (right) complexes measured by dynamic light scattering, Size distribution is displayed by number (in %) as a result of 100 measurements.

At neutral pH when diluted with DI water, both crosslinkers form nanoparticles with a more monodisperse size distribution in the range of 3-5 nm. This indicates a more controlled hydrolysis and condensation process owed to the presence of the chelating ligand. Obviously, the chelating ligands stabilize the products formed as the observed sizes are stable over a period of 30 min.

In contrast, dilution of both complexes at an acidic pH causes a different behavior. While the zirconium triethanolamine complex reveals a broad particle size distribution obviously as a consequence of uncontrolled hydrolysis and condensation, the sodium zirconium lactate complex shows particles of a size of 0.7 nm and 1.5 nm which can be attributed to a dimer or tetramer of the complex (Rose, 2003).

Thus, the zirconium lactate compound has a lower potential to hydrolyse and condensate at an acidic pH value which is mainly owed to the lactate ligand which can effectively complex the zirconium ion at an acidic pH.

### Crosslinking performance

According to the result from above it is not clear whether such nanoparticle formation presents a side reaction occurring during the crosslinking process, or whether the nanoparticles *per se* crosslink. Therefore, the crosslinking performance of both crosslinkers was assessed.

pH dependence of the crosslinking performance of 0.1 wt.-% of the respective complexes in 0.5 wt.-% HPG solutions was studied by adding hydrochloric acid or sodium hydroxide prior to the addition of the crosslinker. After the addition of the crosslinker, the resulting mixture was stirred at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  and the corresponding viscosity was measured every 5 s. The results are presented in Figure 5.

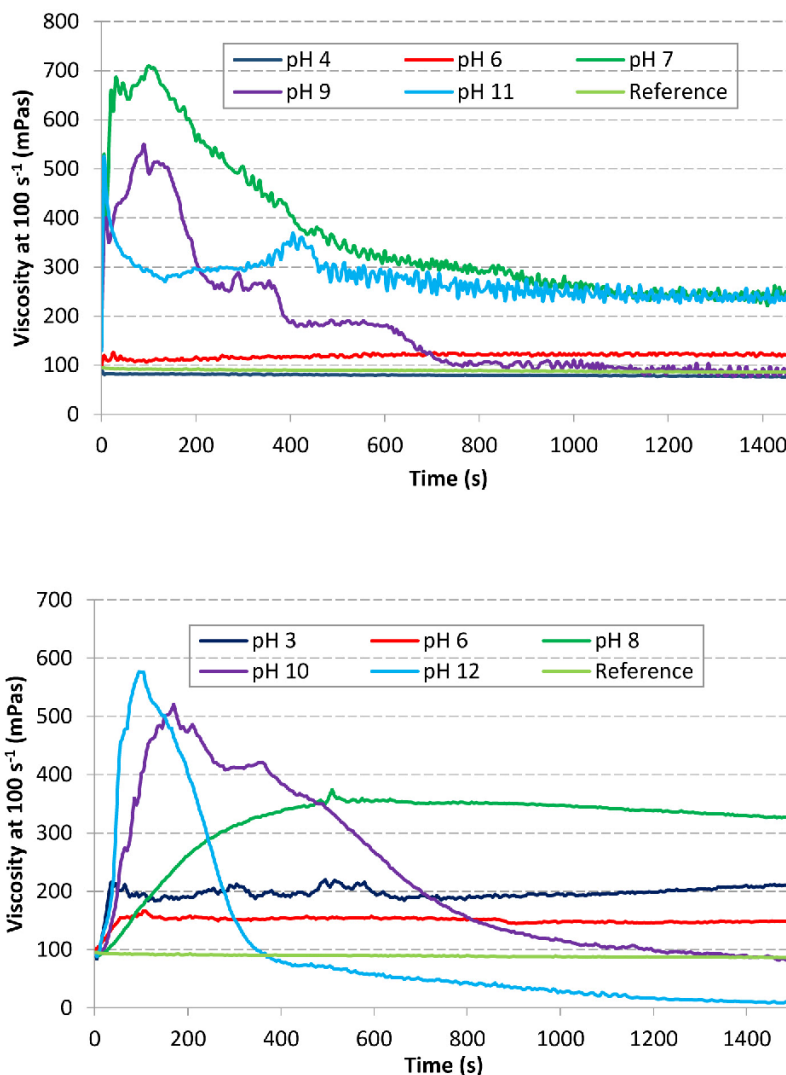


Figure 5—Crosslinking performance of the sodium zirconium lactate (top) and zirconium triethanolamine (bottom) complex at different pH values measured at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  with a Couette type coaxial cylinder rotational viscometer.

It was observed that a high pH value ( $> 9$ ) causes fast crosslinking evidenced by a strong viscosity increase within the first 20 s. However, after reaching maximum viscosity, the resulting gels suffer from shear degradation and viscosity decreases strongly immediately after the maximum viscosity has been reached.

In the pH range of 7 – 9, the crosslinking time (= time until the maximum viscosity is reached) is longer than at highly alkaline pH values. Furthermore, the decrease in viscosity after reaching the maximum is less pronounced than at  $\text{pH} > 9$ .

At acidic pH, both crosslinkers behave different. While addition of the zirconium lactate complex to an acidic HPG solution does not produce a viscosity increase, addition of the zirconium triethanolamine complex induces crosslinking - although the resulting viscosity is low.

From the DLS measurements the following conclusions can be drawn:

- Rapid hydrolysis and condensation of the crosslinkers at  $\text{pH} > 9$  causes fast crosslinking due to rapid nanoparticle formation
- At  $\text{pH} 7 - 9$ , stabilized nanoparticles are formed. For successful crosslinking, HPG has to replace the stabilizing ligand from the surface of the nanoparticles to achieve crosslinking. Thus, the kinetic of crosslinking is slower compared  $\text{pH} > 9$
- At acidic  $\text{pH}$  values, crosslinking effectiveness is low. The zirconium triethanolamine complex shows crosslinking, whereas the zirconium lactate cannot achieve this. This can be attributed to the fact that hydrolysis and condensation is limited for the zirconium lactate complex while for the zirconium triethanolamine complex, nanoparticle formation and crosslinking was observed.

### Spectroscopic and transmission electron microscopy investigations

In the experiments from above it was observed that crosslinking occurs when the complexes hydrolyse and condensate into bigger particles. In the following, the sodium zirconium lactate complex was chosen as a model system to investigate its behavior at conditions which induce crosslinking as well when no crosslinking occurred. For this purpose, crosslinker and gelling agent were mixed at four different  $\text{pH}$  values (3, 6, 8.5 and 10). The  $\text{pH}$  values at 3 and 6 represent the system where no or only weak crosslinking was observed. The  $\text{pH}$  values of 8.5 and 10 represent conditions where crosslinking had occurred. Therefore, the mixtures present systems which allowed to study the factors required for crosslinking to occur. After mixing HPG and crosslinker, the samples were frozen in liquid nitrogen and freeze-dried. The resulting solids were investigated with IR spectroscopy as well as transmission electron microscopy (TEM).

Figure 6 shows the IR spectra for the four mixtures (HPG + sodium zirconium lactate complex at different  $\text{pH}$ -values) and of the pure sodium zirconium lactate complex as well as HPG as a reference. The most important difference between the IR spectra can be observed in the region between  $1500$  and  $1700\text{ cm}^{-1}$  where the  $\nu\text{C}=\text{O}$  stretching and the  $\delta\text{O}-\text{H}$  deformation vibrations are located. The peaks observed in this region can be attributed to the  $\nu\text{C}=\text{O}$  stretching of the lactate ligand, because individual HPG shows only a very weak  $\delta\text{O}-\text{H}$  deformation vibration at  $1650\text{ cm}^{-1}$ . It is important to mention that the ligand can be present as lactate or lactic acid, depending on the  $\text{pH}$ -value. When it is present as lactic acid, the  $\nu\text{C}=\text{O}$  stretching appears at  $1725\text{ cm}^{-1}$  while for the lactate ligand the asymmetric  $\nu\text{C}=\text{O}$  stretching ( $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ ) is observed at  $1585\text{ cm}^{-1}$  (Cassanas, 1991). In the mixtures with  $\text{pH}$  values of 6, 8.5 and 10 the  $\text{pH}$  value was well above the  $\text{pK}_a$  (3.86) of lactic acid, so that the ligand is present only as lactate. But at  $\text{pH} 3$ , the ligand is mainly present as lactic acid causing the  $\nu\text{C}=\text{O}$  stretching to appear at wavenumbers higher than  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Therefore, at  $\text{pH} 3$  a direct comparison with samples prepared at higher  $\text{pH}$  in regard to the ratio of unbonded and bonded lactate is not possible.



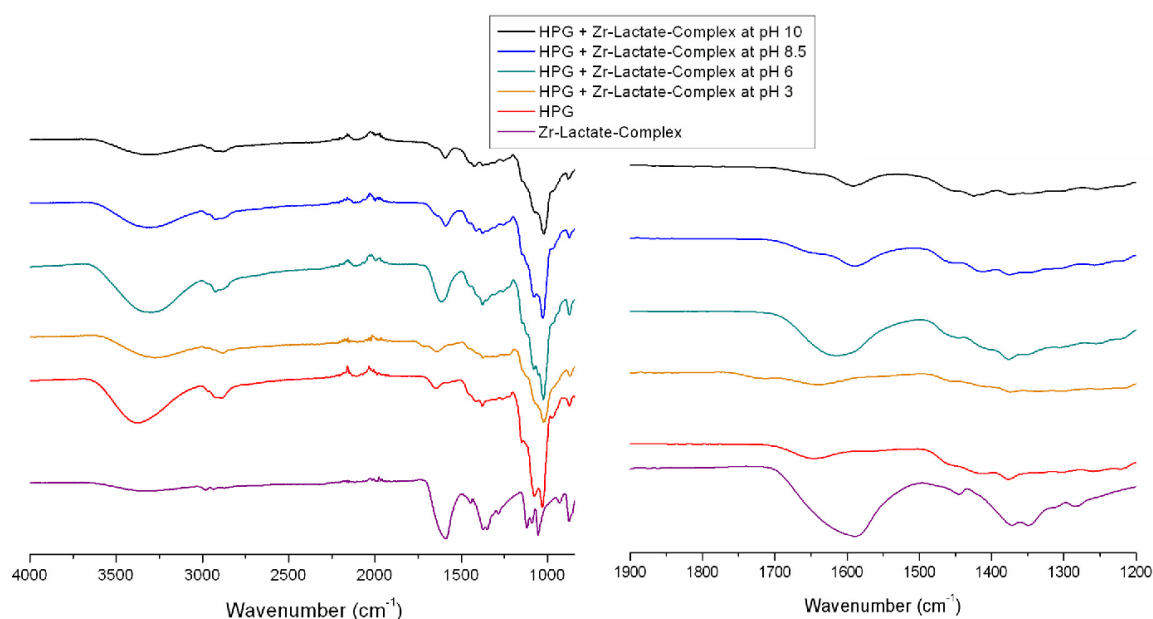


Figure 6—IR spectra of freeze-dried mixtures of HPG and sodium zirconium lactate complex at different pH values compared with individual HPG and sodium zirconium lactate complex as references, recorded in the wavenumber range of 700 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  (left) and 1200 - 1800  $\text{cm}^{-1}$  (right).

The pure sodium zirconium lactate complex shows a very broad peak within the described wavenumber range which can be attributed to the fact that the solution of the complex contains bonded lactate as well as free lactate. The free lactate is mainly represented by the lower wavenumbers of the peak (1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) while bonded lactate shows an absorption at higher wavenumbers. According to literature, coordination of lactate to a metal ion results in a broadening of the peak and a shift to higher wavenumbers (Barkleit, 2014 and Stuart, 2004).

Based on the different peak forms of the three HPG samples it can be concluded that the lactate ligand exists in different chemical surroundings. For the HPG samples where crosslinking occurred (pH 10 and pH 8.5), a sharp peak at 1590  $\text{cm}^{-1}$  can be observed. This peak is attributed to free lactate, while the weak absorption at wavenumbers higher than 1600  $\text{cm}^{-1}$  represents the bonded ligand. In contrast, the HPG sample at pH 6 exhibits a very strong and broad peak in the region of 1500 and 1700  $\text{cm}^{-1}$ . This peak is almost similar to the lactate peak in the pure zirconium complex, with the difference that the maximum is shifted slightly to higher wavenumbers. The shift to higher wavenumbers signifies that more bonded lactate is present.

Thus, the measurements showed that crosslinking occurs when the lactate ligand is released from the complex. This observation can be attributed to both, nanoparticle formation or a ligand exchange reaction.

To clarify whether the complex undergoes a ligand exchange reaction or whether nanoparticles are involved in the crosslinking the mixtures were investigated by TEM. There it was observed that at pH 8.5 and pH 10, a tremendous amount of nanoparticles was present (see Figure 7). Whereas at an acidic pH the gel revealed only very few nanoparticles, as is illustrated in Figure 8. Also, the HPG gels crosslinked with the zirconium triethanolamine complex contained a large amount of nanoparticles.

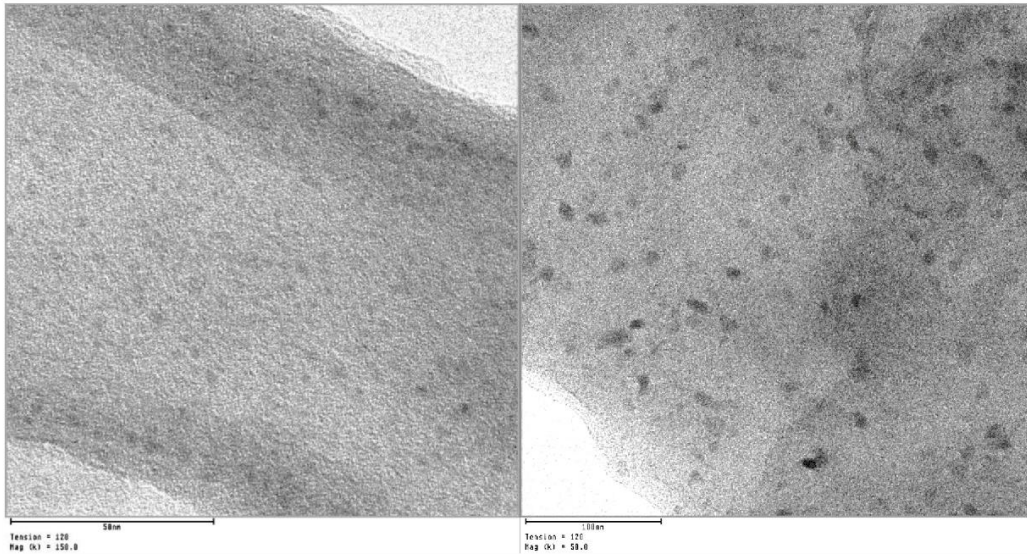


Figure 7—TEM image of freeze-dried HPG crosslinked with 0.1 wt.-% sodium zirconium lactate complex at pH 8.5 and pH 10 respectively.

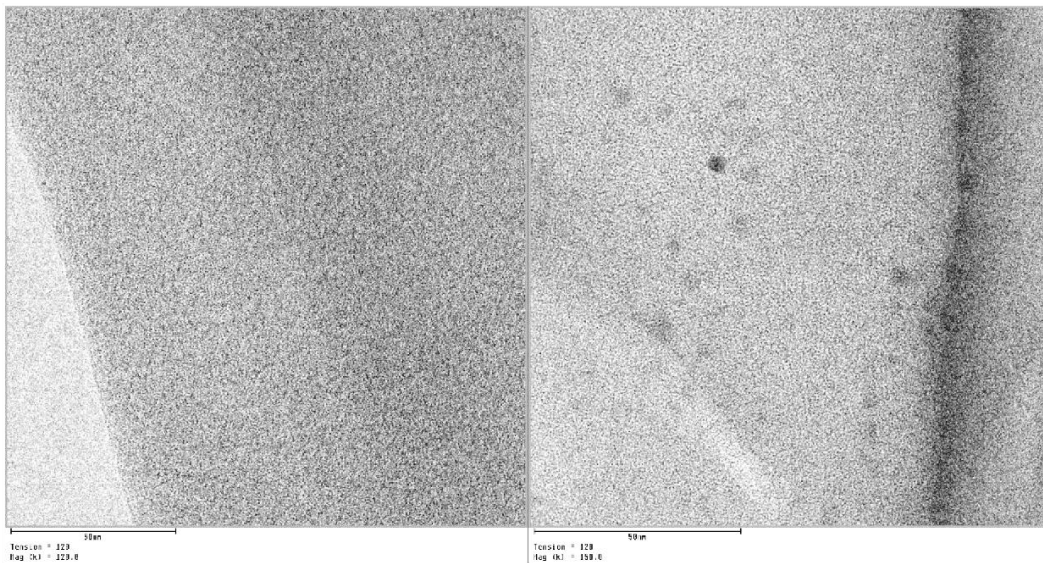


Figure 8—TEM picture of freeze-dried HPG crosslinked with 0.1 wt.-% sodium zirconium lactate complex at an acidic pH = 3.

### Nanoparticles as crosslinkers

In order to prove that the nanoparticle formation observed in the HPG matrix is not only a side reaction occurring during the crosslinking, nanoparticles were synthesized and applied as crosslinker. Both amorphous hydrous zirconia and zirconia nanoparticles were prepared. The amorphous hydrous zirconia nanoparticles were obtained through forced hydrolysis of zirconyl chloride in the presence of minor amounts of triethanolamine (1.5 mmol/g  $\text{ZrO}_2$ ). According to this process, amorphous hydrous zirconia nanoparticles stabilized by triethanolamine were obtained. The resulting transparent sol contains nanoparticles of 3 nm in diameter (measured with DLS).

For the synthesis of the zirconia nanoparticles, the transparent sol was treated under hydrothermal condition. The resulting white precipitate was modified with citric acid (2.0 mmol/g  $ZrO_2$ ) to obtain water-dispersible nanoparticles with a diameter of 11 nm (DLS).

Next, the synthesized nanoparticles were tested regarding their crosslinking performance. The aqueous nanoparticle dispersions were added at 0.1 wt.-% relative to HPG at different pH values. Crosslinking activity of the nanoparticle dispersions was evaluated by measuring the rheology of the resulting fluids. It was observed that both nanoparticle dispersions revealed a crosslinking effect when added to a HPG solution. Figure 9 shows the comparison of the nanoparticle dispersions with the sodium zirconium lactate and zirconium triethanolamine complexes at their optimal pH value, compared with individual HPG as reference.

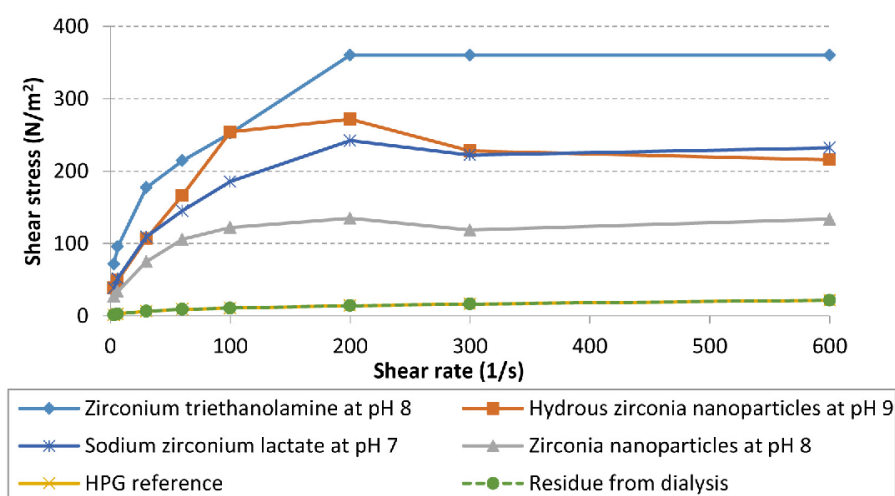


Figure 9—Comparison of the crosslinking performance of zirconium triethanolamine and sodium zirconium lactate complexes with synthesized hydrous zirconia (3 nm) and zirconia nanoparticles (11 nm) at their optimal pH value, and for the salts separated by dialysis.

The comparison illustrates that the hydrous amorphous zirconia nanoparticles reveal a similar crosslinking performance than the complexes. This can be attributed to their similar size and structure, compared with the hydrolysis and condensation products of the sodium zirconium lactate and the zirconium triethanolamine complexes (see section DLS measurement).

By contrast, the citric acid stabilized nanoparticles showed a decreased performance, compared to the zirconium triethanolamine and sodium zirconium lactate complexes. This can be attributed to the larger size of the synthesized nanoparticles. In the larger particles, less surface area is available for the crosslinking process, resulting in weaker crosslinking. Furthermore the structure of the nanoparticles (hydrous zirconia vs. zirconia) could have an effect regarding their performance.

To ensure that the nanoparticles dispersions do not contain any remaining impurity of ionic  $Zr^{4+}$ , the dialysis output was also tested regarding its crosslinking activity. In case that remaining  $Zr^{4+}$  is responsible for the crosslinking, then gelation should also occur for the dialysis output. However, it was observed that the dialysis solution does not exhibit any crosslinking activity. This signifies that the crosslinking effect can be solely attributed to the presence of the nanoparticles.

## Conclusion and Outlook

The crosslinking mechanism of zirconium complexes on HPG was investigated by applying dynamic light scattering, FT-IR spectroscopy and transmission electron microscopy. It was observed that the zirconium

complexes hydrolyse and condensate within the polysaccharide matrix resulting in nanoparticles with a size of 2 - 6 nm. This suggested that nanoparticles are responsible for the crosslinking effect. A direct proof for this hypothesis was provided by synthesising nanoparticles of a similar size and testing their crosslinking performance. There, it was observed that the synthesized nanoparticles exhibit a similar crosslinking performance as the commonly used zirconium complexes.

The results suggest that nanoparticles can present a new class of crosslinkers. When using such nanoparticles, the amounts of ligands such as triethanolamine or lactate can be reduced. This can be interesting from an environmental aspect. Furthermore, the use of other, less expensive nanoparticles might be possible.

For example, magnetite nanoparticles would offer the possibility to separate the crosslinker after a successful fracturing job through a magnet and reuse it, and to detect potential fracture fluid leaks through magnetic field detection.

## References

- Barkleit, A., Kretzschmar, J., Tsushima, S., Acker, M. 2014. Americium (III) and europium (III) complex formation with lactate at elevated temperatures studied by spectroscopy and quantum chemical calculations, *Dalton Trans.* **43**: 11221–11232.
- Bishop, M., Shahid, A., Yang, J., Barron, A. R. 2004. Determination of the Mode and Efficacy of the Cross-linking of Guar by Borate Using MAS 11B NMR of Borate Cross-linked Guar in Combination with Solution 11B NMR of model systems, *Dalton Trans.* **17**: 2621–2634.
- Bivins, C. H., Boney, C., Fredd, C., Lassek, J., Sullivan, J., Engels, J., Fielder, E. O., Gorham, T., Judd, T., Sanchez Mogollon, A. E., Tabor, L., Munoz, A. V., Willberg, D. 2005. New Fibers for Hydraulic Fracturing, *Oilfield Review* **17**: 34–43.
- Brown, S. P. A., Yucel, M. K. 2013. The Shale Gas and Tight Oil Boom: U.S. States' Economic Gains and Vulnerabilities, *A CFR Energy Brief*.
- Cassanas, G., Morssli, M., Fabrègue, E., Bardet, L. 1991. Vibrational Spectra of Lactic Acid and Lactates, *J. Raman Spectrosc.* **22**: 409–413.
- Chen, C.-W., Yang, X.-S., Chiang, A. S. T. 2009. An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **40**: 296–301.
- Economides, M. J., Martin, T. ed 2008. *Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production*, ET Publishing Inc; 1st edition, Houston, USA.
- Hurnaas, T., Plank, J. unpublished results
- Kramer, J., Prud'homme, R. K., Wiltzius, P., Mirau, P., Knoll, S. 1988. Comparison of galactomannan crosslinking with organotitanates and borates, *Colloid Polym. Sci.* **266**: 145–155.
- McGowen, J. M., Benani, A., Ziada, A. 1996. Increasing Oil Production by Hydraulic Fracturing in the Hassi Messaoud Cambrian Formation, Algeria, SPE paper 36904, presented at the European Petroleum Conference, Milan, Italy.
- Plank, J. 2003. Application of Biopolymers in Construction Engineering, in: *Biopolymers*, 10th edition, General Aspects and Special Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 29–95.
- Powell, R. J., McCabe, M. A., Salbaugh, B. F., Terracina, J. M., Yaritz, J. G., Ferrer, D. 1999. Applications of a new, efficient hydraulic fracturing fluid system, *SPE Production and Facilities* **14**: 139–143.
- Rahim, Z., Al-Anazi, H. A., Al-Kanaan, A. A. 2013. Selecting Optimal Fracture Fluids, Breaker System and Proppant Type for Successful Hydraulic Fracturing and Enhanced Gas Production – Case Studies, *Saudi Aramco Journal of Technology* 22–29.
- Rose, J., De Bruin, T., Chauveteau, G., Tabary, R., Hazemann, J.-L., Proux, O. 2003. Aqueous Zirconium Complexes for Gelling Polymers. A Combined X-ray Absorption Spectroscopy and Quantum Mechanical Study, *J. Phys. Chem. B* **107**: 2910–2920.

- Seisenbaeva, G. A., Daniel, G., Nedelec, J.-M., Kessler, V. G. 2013. Solution Equilibrium behind the Room-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Titanium Dioxide, *Nanoscale* **5**: 3330–3336.
- Wang, S.-H., Sun, Y.-S., Chiang, A. S.-T., Hung, H.-F., Chen, M.-C., Wood, K. 2011. Carboxylic Acid-Directed Clustering and Dispersion of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles in Organic Solvents: A Study by Small-Angle X-ray/Neutron Scattering and NMR, *J. Phys. Chem. C* **115**: 11941–11950.
- Weaver, J., Schmelzl, E., Jamieson, M., Schiffner, G. 2002. New Fluid Technology Allows Fracturing Without Internal Breakers, SPE paper 75690, presented at the SPE GAS Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada.
- Williams, N. J., Kelly, P. A., Berard, K. G., Doreapos, E., Emery, N. L., Williams, C. F., Mukhopadhyay, S. 2012. Fracturing Fluid With Low-Polymer Loading Using a New Set of Boron Crosslinkers: Laboratory and Field Studies, SPE paper 151715, presented at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA.

### 5.2. Wirkmechanismus der Vernetzung von HPG mit TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

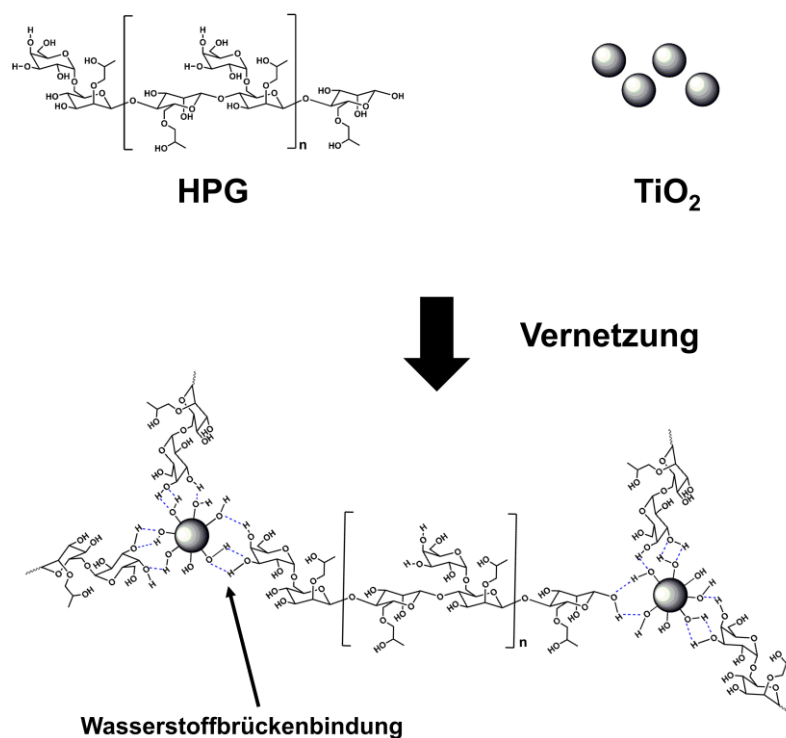
Die Ergebnisse in **Kapitel 5.1** zeigten, dass Metallkomplexe der 4. Nebengruppe zu Nanopartikeln hydrolysieren und kondensieren, welche dann die Vernetzung induzieren. In der folgenden Veröffentlichung sollte obiger Mechanismus für Ti(IV)-Komplexe überprüft sowie die Interaktion zwischen Metalloxid-Nanopartikel und Polysaccharid näher erforscht werden. Hierfür wurden TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel der Modifikation Anatas im Größenbereich von 6 – 14 nm synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Wechselwirkung mit HPG charakterisiert.

Es zeigte sich, dass TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel die Viskosität von HPG-Lösungen bis um den Faktor 25 erhöhen, wodurch auch für Ti(IV)-Komplexe die Nanopartikel als aktive Spezies bei der Vernetzung ausgemacht werden konnten. Entscheidend für die Effektivität der Vernetzung war dabei die Stabilität der Nanopartikel. Diese ist gemäß Zeta-Potential-Messungen bei pH = 2 am höchsten. Eine Erhöhung des pH-Werts (> 4) reduziert die elektrostatische Stabilisierung der unmodifizierten Partikel, was eine Agglomeration und folglich eine geringere Oberfläche für die Interaktion mit dem Polysaccharid zur Folge hat. Daraus resultierte eine deutlich schlechtere Vernetzung. Ein ähnlicher Effekt konnte beobachtet werden, wenn die Größe der Partikel schrittweise von 6 auf 14 nm erhöht wurde. Somit ist die Interaktion des Polysaccharids mit der Oberfläche der Nanopartikel entscheidend für die Vernetzung.

Die Limitierung auf pH = 2 – 4 unterscheidet die Nanopartikel grundlegend von den üblich verwendeten Komplexen, wie beispielsweise Isopropoxy-(triethanolamino)-titan(IV), welche Guar-Lösungen über einen sehr breiten pH-Bereich vernetzen können. Als Grund hierfür wurden die Chelatliganden der Komplexe ausgemacht. So bewirken chelatisierende Liganden wie zum Beispiel Zitronensäure oder Triethanolamin eine zusätzliche elektrostatische Stabilisierung der TiO<sub>2</sub>-Dispersion, wodurch die Partikel auch bei pH > 4 HPG ähnlich effektiv wie übliche Ti(IV)-Komplexe vernetzen können. Die Verdrängung der Liganden von der Oberfläche der Partikel durch das Polysaccharid bestimmt dabei den Zeitpunkt der

Vernetzung, da durch schrittweise Erhöhung der Konzentration eine zunehmende Verzögerung der Viskositätserhöhung beobachtet wurde. Darüber hinaus wurde mittels FTIR-Spektroskopie die Art der Interaktion zwischen HPG und  $\text{TiO}_2$  identifiziert. Demnach wechselwirken die OH-Funktionalitäten auf der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ - Nanopartikel mit dem Polysaccharid über Wasserstoffbrückenbindungen.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse konnte gefolgert werden, dass die Metallkomplexe zunächst zu kleinsten Metalloxidnanopartikeln hydrolysieren und kondensieren. In Abhängigkeit vom pH-Wert, Grad der Verdünnung und Ligandenkonzentration entstehen elektrostatisch stabilisierte Nanopartikel. Guar verdrängt die chelatisierenden Liganden schrittweise von der Partikeloberfläche und bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus, was die Vernetzung über die Bildung eines 3D-Netzwerkes induziert (vgl. **Abbildung 60**).



**Abbildung 60:** Veranschaulichung der Ausbildung eines 3D-Netzwerkes bei der auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhenden Interaktion zwischen  $\text{TiO}_2$  und HPG.

**Veröffentlichung #2**

***Behavior of Titania Nanoparticles in Cross-linking  
Hydroxypropyl Guar Used in Hydraulic Fracturing Fluids  
For Oil Recovery***

**Thomas Hurnaus, Prof. Dr. Johann Plank**

**ACS energy & fuels, 29, 2015, 3601-3608.**



# Behavior of Titania Nanoparticles in Cross-linking Hydroxypropyl Guar Used in Hydraulic Fracturing Fluids For Oil Recovery

Thomas Hurnaas and Johann Plank\*

Chair for Construction Chemistry, Department of Chemistry, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany

**ABSTRACT:** Fluids pumped in hydraulic fracturing operations constitute highly viscous gels achieved via cross-linking of the polysaccharide derivative hydroxypropyl guar (HPG), e.g., with titanium or zirconium complexes. In this study, the mechanism underlying the cross-linking effect was clarified experimentally for the titanium system. It was found that the cross-linking effect is not based on a ligand exchange reaction with the *cis*-hydroxy functionalities present in HPG but instead relies on TiO<sub>2</sub> nanoparticles resulting from hydrolysis of the Ti complexes. For example, 6 nm titania nanospheres (anatase polymorph) synthesized via acid hydrolysis of tetraisopropyl orthotitanate can increase the viscosity of a HPG solution by a factor of 25. However, this effect was observed only at pH = 2–4 where the nanoparticles are stable. At higher pH values, electrostatic repulsion between the nanoparticles decreases, resulting in agglomeration as was observed via zeta potential and pH-dependent particle size measurement. Such agglomerates exhibit a lower surface area and thus produce a weaker or no cross-linking at all. Similar effects were obtained from TiO<sub>2</sub> particles when their diameter was increased stepwise from 6 to 14 nm. Minor additions of citric acid can stabilize the nanoparticles even at pH 5–11, thus allowing efficient cross-linking of HPG also in an alkaline environment while excessive amounts of citric acid (>5 mmol/g TiO<sub>2</sub>) retard the cross-linking process. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy revealed that the cross-linking mechanism is based on the formation of hydrogen bonds between OH groups present on the surface of titania and along the galactomannan chain of HPG. The study confirms that TiO<sub>2</sub> nanoparticles represent the active species responsible for the cross-linking of HPG in fracturing fluids when titanium complexes are used.

## 1. INTRODUCTION

Hydraulic fracturing (in public media also referred to as “fracking”) represents a well-established stimulation technique for increasing oil and gas production from a reservoir. Starting in the U.S. in 1947, it has since then been used worldwide on well over 1 million wells.<sup>1</sup> Originally, hydraulic fracturing was applied only on conventional reservoirs such as, e.g., sandstone or carbonate rock.<sup>2</sup> Recently, this process was also applied to unconventional reservoirs, especially shale and coalbeds which are characterized by a very low permeability (10<sup>-5</sup> to 10<sup>-9</sup> Darcy).<sup>3</sup> As a result, the ability of oil or gas to migrate to the wellbore is limited, and production from such fields is uneconomical. In order to produce oil and gas from these reservoirs, it is necessary to increase their permeability through fractures—the main goal of hydraulic fracturing. In this process, a so-called fracturing fluid is pumped downhole at sufficiently high pressure to fracture the formation. Generally, three different types of fracturing fluids—slickwater, linear gel, and crosslinked gel—are used depending on the nature of the unconventional reservoir. The fluids differ regarding their viscosity and thus their ability to suspend proppants (mostly sand) which keeps the fractures open once the pressure subsides. Slickwater, which is mainly composed of water and a few additives such as a friction reducer, exhibits a relatively low viscosity (2–3 cP), which limits its carrying capacity to small proppants (particle sizes below 400 μm) and low proppant loads. Such fluids create fine-veined fractures which allow entrapped gas to migrate from the reservoir to the borehole. However, for the production of the less mobile crude oil, wider fracs compared to those achieved with slickwater fluids are

needed. For this purpose, linear gels (water containing a gelling agent) exhibiting medium viscosity or even cross-linked gels (water viscosified by using a cross-linked gelling agent) of exceptionally high viscosity in the range of 100–1000 cP are used. They enable the transport of large size proppants (400–1200 μm) into those reservoirs.<sup>4,5</sup>

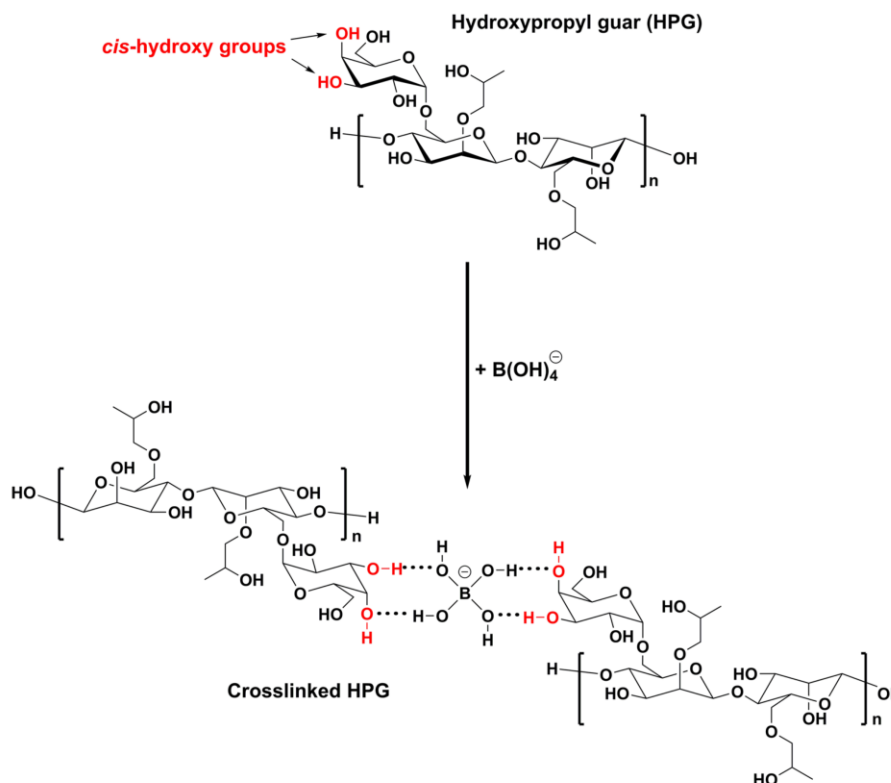
Gelling of the fracturing fluid is achieved by combining a gelling agent with a cross-linker. The most common gelling agents are based on guar gum and its derivatives.<sup>6</sup> Guar gum is a naturally occurring polysaccharide, a galactomannan harvested from *Cyamopsis tetragonolobus*. It consists of linear chains of (1 → 4)-β-D-mannopyranosyl units with α-D-galactopyranosyl units attached by (1 → 6) linkage (see Figure 1).<sup>7</sup> Native guar gum is often derivatized with propylene oxide resulting in hydroxypropyl guar gum (HPG). The aim of this modification is higher solubility and temperature stability of the gum.<sup>8,9</sup>

The most frequently used cross-linkers include boric acid, borates, and boron derivatives and zirconium and titanium complexes.<sup>10–12</sup> Typical titanium complexes include titanium(IV) acetylacetonate, titanium(IV) triethanolamine, and titanium(IV) lactate.<sup>13</sup> The main feature of the transition metal complexes is that they can cross-link at a wider pH range (3–11) and that the gels are stable up to temperatures of 200 °C. In contrast, boron compounds cross-link guar only at alkaline pH (>9.5), and the temperature stability of the gel is

Received: February 27, 2015

Revised: May 7, 2015

Published: May 7, 2015



**Figure 1.** Chemical structure of hydroxypropyl guar with *cis*-hydroxy functionality marked in red, and mechanism proposed for cross-linking of HPG with boron compounds, adapted after refs 17 and 18.

limited to 150 °C at the most. Generally, borate gels can be designed to about 180 °C but become unaffordable at about 150 °C, making organometallic cross-linkers more economic.<sup>14–16</sup>

Based on the works by Barron et al., it is believed that cross-linking with boron compounds occurs via the 3,4-*cis*-hydroxy functionality present in the galactose side chains of guar or HPG, thus causing the formation of a 3D network responsible for the gelation. This mechanism is illustrated in Figure 1.<sup>17</sup> Earlier, Prud'homme et al. investigated the cross-linking mechanism of borates and titanium complexes.<sup>18</sup> They found that for boron compounds, the cross-linking mechanism is based on hydrolysis to  $B(OH)_4^-$  anions. These anions can form hydrogen bonds with the *cis*-hydroxy functionalities of the polysaccharide, thus connecting two strains of guar as is illustrated in Figure 1.

For the titanium complexes (specifically for a titanium(IV) acetylacetonate and a titanium(IV) triethanolamine), based on dynamic light scattering (DLS) measurements and carbon nuclear magnetic resonance ( $^{13}C$  NMR) spectroscopy, Prud'homme et al. suggested that these complexes first hydrolyze in the fracturing fluid and subsequently may condensate into  $TiO_2$  nanoparticles which then can cross-link the polysaccharide.<sup>18</sup> The authors observed the formation of nanoparticles after hydrolysis of the complexes but did not prove that they indeed represent the active species responsible for the cross-linking. Instead, they propose two entirely different mechanisms for the cross-linking: (a) an esterification reaction between an organotitanate and a hydroxyl group on guar and

(b) a condensation reaction between  $Ti-OH$  groups on titania nanoparticles and OH groups on the guar. Thus, no clear concept on the actual mechanism exists until today. For that reason, it is still commonly believed that the formation of these nanoparticles only represents an undesired side reaction which actually reduces the activity of the cross-linker.<sup>19</sup> Thus, the prevailing opinion is that the cross-linking mechanism is based on a ligand exchange reaction between the complexes and guar or HPG.<sup>20</sup>

Therefore, the aim of this work was to study the hydrolysis and potential condensation of the complexes into nanoparticles, and whether their formation would lead to inactivation of the cross-linkers. For this purpose,  $TiO_2$  nanoparticles with sizes ranging from 6 to 14 nm were synthesized. Their potential to cross-link hydroxypropyl guar was assessed via viscosity measurements, and the results were correlated with zeta potential (surface charge) and particle size of the corresponding titania nanoparticles. Moreover, the impact of commonly used stabilizers for nanoparticles such as citric acid on the cross-linking performance of the synthesized  $TiO_2$  nanoparticles was studied. From the results, the behavior of titania nanoparticles toward HPG will be clarified, and a new model for their cross-linking mechanism with HPG will be presented.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Materials.** Tetraisopropyl orthotitanate (97%) was purchased from Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany). Triethanolamine (99%), benzyl alcohol (99%), hydrochloric acid (aqueous, 32 wt %), and sodium hydroxide (99%) were obtained from Merck (Darmstadt, Germany), while citric acid (99%) was received from Bernd Kraft (Duisburg,

Germany). Hydroxypropyl guar (Galactasol 474, molar degree of substitution for propylene oxide  $\sim 0.4$  according to supplier information) was provided by Ashland (Covington/KY, USA). Further characterization using size exclusion chromatography produced the values for weight and number-average molecular weight ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI), hydrodynamic radius ( $R_h$ ), and radius of gyration ( $R_g$ ) as shown in Table 1.

**Table 1. Molar Masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), Polydispersity Index (PDI), Radius of Gyration ( $R_{g(z)}$ ) and Hydrodynamic Radius ( $R_{h(z)}$ ) of the HPG Sample Used in the Study**

$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{g(z)}$ (nm)	$R_{h(z)}$ (nm)
$1.3 \times 10^6$	$1.1 \times 10^6$	1.2	$174.6 \pm 33.2$	$30.1 \pm 0.5$

**2.2. Synthesis of Titanium(IV) Triethanolaminate Isopropoxide Complex.** Synthesis of the titanium(IV) triethanolaminate isopropoxide complex followed a literature description.<sup>21</sup> A total of 3.00 g of tetraisopropyl orthotitanate (10.6 mmol) were heated under an argon atmosphere to 50 °C. To this, 1.57 g of triethanolamine (10.6 mmol) were added dropwise over a period of 1 h. After stirring for 4 h at 50 °C, isopropanol was removed using a rotatory evaporator. The resulting yellow solid complex was resuspended in dry propanol at a solid content of 10 wt %.

**2.3. Synthesis of Titania Nanoparticles.** TiO<sub>2</sub> nanoparticles were prepared following the procedure of Cadman et al.<sup>22</sup> There, deionized (DI) water (182 mmol, 3.28 g) and hydrochloric acid (32 wt %, 34.2 mmol, 3.34 g) were added to 100 mL of benzyl alcohol and mixed for 10 min. Then, 13.0 g of tetraisopropyl orthotitanate (45.6 mmol) were added slowly to the mixture under agitation. The resulting pale yellow suspension was stirred for 15 min at room temperature followed by heating to 80 °C for 5, 30, and 60 min to obtain nanoparticles of 6, 8, and 10 nm diameter, respectively. The suspensions were then added to diethyl ether (600 mL) to precipitate the nanoparticles. The white precipitates were washed with diethyl ether (3  $\times$  100 mL), redispersed in a 50:50 water/ethanol mixture (pH = 2), and dialyzed at pH = 2 using a membrane with a molecular weight cutoff (MWCO) of 6000–8000 g/mol (Spectrum Laboratories, Rancho Dominguez/CA, USA). Finally, any remaining alcohol was removed via high vacuum.

**2.4. Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Citric Acid and Triethanolamine.** For modification with citric acid, the TiO<sub>2</sub> nanoparticle dispersion from above (pH = 2) was mixed with 2–25 mmol citric acid per gram of TiO<sub>2</sub>.<sup>23</sup> The resulting white slurry was sonicated for 1 h and adjusted to pH = 7 with sodium hydroxide, yielding a bluish, transparent TiO<sub>2</sub> dispersion.

Stabilization with triethanolamine was performed via addition of 100 mmol (14.9 g) triethanolamine per gram of titania. Thereby, the pH value rises from 2 to 9, and the suspension turns into a white slurry. After sonication for 1 h, a bluish and transparent dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles exhibiting a pH of 9 was obtained.

**2.5. Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.** The particle size of titania was determined via dynamic light scattering using a Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments, Worcestershire, United Kingdom). Measurements were repeated 50 times per sample, and the average value was calculated. Each individual measurement consisted of 10 subruns and was taken at a temperature of 25 °C. Prior to each measurement, dust impurities were removed by filtration through a 0.2  $\mu$ m filter (VWR, Darmstadt, Germany). Qualitative electric surface charge characterization of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in water was performed by measuring their electrophoretic mobility on the Zetasizer. Electrophoretic mobility was converted into a value for zeta potential by using the Smoluchowski relation.

For the X-ray diffraction (XRD) measurements, aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions were freeze-dried in a high vacuum (0.37 hPa) on an Alpha 1–4 LDplus freeze-dryer (Christ, Osterode, Germany). XRD patterns were recorded using an AXS D8 diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany). The X-ray tube (Cu K $\alpha$ ) was operated from 0.6°

to 60° 2 $\theta$  with a step size of 0.08394°, a voltage of 30 kV, and a current of 35 mA.

Transmission electron microscopy (TEM) imaging was conducted on a JEM 2010 microscope (JEOL, Eching, Germany) equipped with a LaB<sub>6</sub> cathode. Samples were prepared by placing a drop of diluted nanoparticle dispersion on a carbon-coated copper grid.

Solid contents of the aqueous nanoparticle dispersions were determined using an infrared drying balance (MA35 from Sartorius AG, Göttingen, Germany). Drying conditions were 15 min at 90 °C. The values presented are the averages obtained from three separate measurements.

Size exclusion chromatography (Alliance 2695 from Waters, Eschborn, Germany) equipped with an RI detector 2414 (Waters) and an 18 angle dynamic light scattering detector (Dawn EOS from Wyatt Technologies, Santa Barbara/CA, USA) was used to separate HPG on a precolumn and two Aquagel–OH 60 columns (Polymer Laboratories, distributed by Varian, Darmstadt, Germany). The eluent was 0.2 M aqueous NaNO<sub>3</sub> solution (adjusted to pH = 9.0 with NaOH) at a flow rate of 1.0 mL/min. The value of  $dn/dc$  used to calculate  $M_w$  and  $M_n$  was 0.143 (value for guar gum).<sup>24</sup>

**2.6. Instruments and Procedures. Rheology.** Rheology of HPG solutions was determined using a Couette type coaxial cylinder rotational viscometer (model PVS Rheometer from Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro/MA, USA). For each measurement, 30 mL of the solution was poured into the rheometer cup. Afterward, shear stress (N/m<sup>2</sup>) was measured at shear rates of 3, 6, 30, 60, 100, 200, 300, and 600 s<sup>-1</sup> at 27 °C using a B5 type bob.

**Time-Dependent Rheology Measurement.** For time-dependent rheology measurements, the HPG solution was poured into the rheometer cup, and the nanoparticle dispersion was added. Then the mixture was sheared for 25 s at 600 s<sup>-1</sup>, followed by a rest phase of 20 s whereby the rheometer is autozeroed. After shearing the mixture for 1 min at 3 s<sup>-1</sup>, viscosity was recorded at a shear rate of 100 s<sup>-1</sup>. Then the instrument returned to 3 s<sup>-1</sup> and sheared again for 1 min before another measurement was taken at 100 s<sup>-1</sup>. Generally, the procedure followed the norm API RP 13M.<sup>25</sup> Measurement was conducted at 27 °C, and the total measuring period was 30 min.

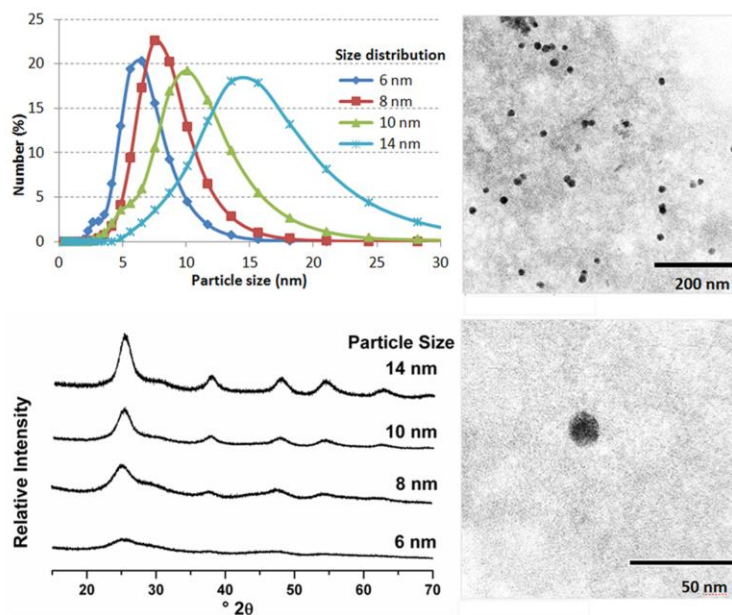
**Preparation of Base Gel.** The base gel was prepared by adding 5.0 g of hydroxypropyl guar to 1.0 L of DI water under rapid agitation (600 rpm) with a KPG stirrer. Agitation was continued for 60 min. Afterward, the pH was adjusted either with aqueous sodium hydroxide or hydrochloric acid, as required. When the cross-linker was added as an aqueous suspension, then the amount of water to prepare the base gel was reduced to account for the amount of water introduced with the cross-linker.

**Cross-Linking Procedure.** For cross-linking, 0.1 wt % (relative to the base gel) of the cross-linker was added under strong agitation (2000 rpm) to the base gel from above. Agitation continued until viscosity became high enough to close the vortex, however not longer than 1 min.

**ATR-FTIR Spectroscopic Analysis.** Interaction between HPG and TiO<sub>2</sub> nanoparticles was investigated using an ATR-FTIR spectrometer. For this purpose, the HPG solution (0.5 wt %) and the titania nanoparticle dispersions were adjusted to the same pH (pH = 2 for the pristine and pH = 9 for the citrate stabilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles) using aqueous sodium hydroxide or hydrochloric acid as required. Next, mixtures of the 0.5 wt % HPG solution with different amounts of titania nanoparticle dispersions (0.06, 0.55, and 1.10 wt % relative to the base gel) were prepared. The corresponding mixtures were freeze-dried and investigated by ATR-FTIR spectroscopy in the range of 450–4000 cm<sup>-1</sup> with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (Vertex 70 from Bruker, Karlsruhe, Germany).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.** Titania nanoparticles possessing different sizes were prepared via acid hydrolysis of tetraisopropyl orthotitanate at 80 °C, as described by Cadman et al.<sup>22</sup> Different particle sizes (6, 8, and 10 nm) were easily obtained when heating periods were varied between



**Figure 2.** Left: Number-weighted particle size distribution obtained by dynamic light scattering and XRD patterns of the synthesized aqueous  $\text{TiO}_2$  nanoparticle suspensions. Right: TEM images of the 14 nm  $\text{TiO}_2$  particles.

5, 30, and 60 min, respectively. Further increase of the reaction time did not produce larger particles. Thus, 14 nm particles were synthesized from 10 nm nanoparticles via temperature aging. For this purpose, the dialyzed and redispersed 10 nm particles were aged for 50 min at 80 °C, resulting in  $\text{TiO}_2$  particles with a  $d_{50}$  value of  $\sim 14$  nm (see Figure 2). The size distribution of the particles was as follows:  $6 \pm 2.0$  nm,  $8 \pm 2.3$  nm,  $10 \pm 3.6$  nm, and  $14 \pm 6.1$  nm for the diameter.

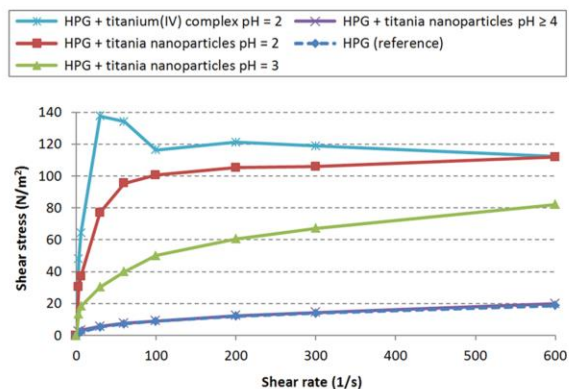
The  $\text{TiO}_2$  particle dispersions were freeze-dried and characterized by XRD, confirming the presence of the polymorph anatase (Figure 2). Peak broadening decreases with increasing particle size, indicating higher crystallinity and increasing particle size at longer reaction periods.

TEM images as presented in Figure 2 for the 14 nm  $\text{TiO}_2$  particles confirm the formation of spherical  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

### 3.2. Cross-Linking of HPG with $\text{TiO}_2$ Nanoparticles.

Next, the ability of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to gel HPG solutions was tested. For this purpose, the 6 nm particles were added to a 0.5 wt % aqueous HPG solution (pH = 2). The dosage of  $\text{TiO}_2$  was 20 wt %, relative to HPG. Thereafter, rheology of the solution was determined by utilizing a rotational viscometer. It was observed that the addition of the 6 nm titania nanoparticles significantly increases the viscosity of the solution, especially at low shear rates (Figure 3). There, the shear stress values increase by a factor of no less than 25. For comparison, viscosity of the same 0.5 wt % HPG solution cross-linked with titanium(IV) triethanolamino isopropoxide complex on an equal dosage basis relative to the  $\text{TiO}_2$  content present in the nanoparticle suspension was measured as well. It becomes evident that for low shear rates the titanium complex is superior over the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

Furthermore, it was found that the cross-linking effectiveness of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles is strongly pH dependent, as is illustrated in Figure 3. The yield in viscosity is the highest at pH

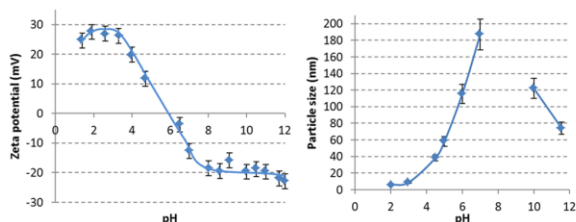


**Figure 3.** Shear stress values of a 0.5 wt % HPG solution cross-linked with 6 nm titania nanoparticles at different pH values and with a titanium(IV) triethanolamino isopropoxide complex at pH = 2.

= 2 and already decreases by  $\sim 40\%$  when the pH value only increases to 3. At pH  $\geq 4$ , practically no cross-linking occurs.

Zeta potential and particle size measurements revealed that this effect can be attributed to the stability of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. According to Figure 4, the synthesized nanoparticles possess a pronounced positive zeta potential and thus high stability at pH = 2. When the pH value is increased, then the zeta potential quickly approaches the isoelectric point (IEP) leading to agglomerates of the nanoparticles evidenced by an increasing particle size, as is presented in Figure 4. Even at an alkaline pH value of 10 or 11, the zeta potential no longer becomes high enough to stabilize individual  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. Instead, agglomerates possessing diameters of  $\sim 70$  and 120 nm respectively are observed.

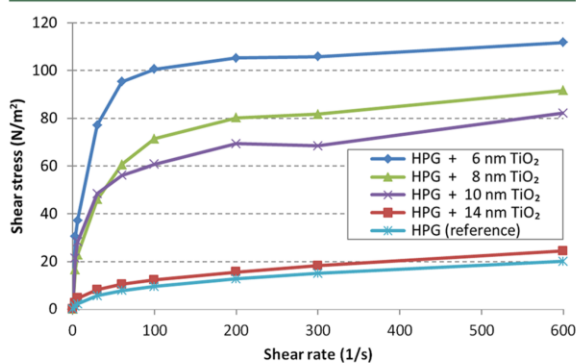
The results suggest that insufficient electrostatic stabilization of the nanoparticles causes their rapid agglomeration into large



**Figure 4.** Left: pH-dependent zeta potential of 6 nm  $\text{TiO}_2$  particles measured in DI water. Right: particle sizes of the titania nanospheres at different pH values, measured via dynamic light scattering.

aggregates, prior to any interaction with the polysaccharide. The aggregates cannot provide sufficient surface area for multiple interactions with the *cis*-OH groups of the polysaccharide, thus producing only weak or no cross-linking at all.

**3.3. Impact of  $\text{TiO}_2$  Particle Size.** Next, influence of the size of the nanoparticles on the viscosity yield was tested. For this purpose, HPG gels were prepared using  $\text{TiO}_2$  nanospheres of 6–14 nm diameter (solution pH = 2). The results are displayed in Figure 5. Obviously, the  $\text{TiO}_2$  particles exhibiting



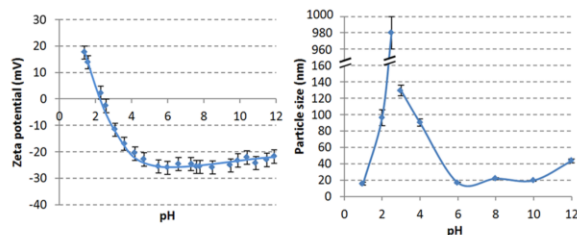
**Figure 5.** Shear stress values of 0.5 wt % aqueous HPG solution (pH = 2) at different shear rates as a function of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle diameter.

the smallest size produce the highest viscosity increase. Furthermore, to be effective as a cross-linker, the particles need to possess a diameter of 10 nm or less. This finding clearly suggests that the surface area of the  $\text{TiO}_2$  particles presents a key parameter which determines the cross-linking efficacy.

**3.4. Stabilization of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with Citric Acid and Triethanolamine.** The observation that the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles can cross-link HPG only at pH values < 4 distinguishes them from the titanium complexes commonly used on fracturing treatments because they cross-link this polysaccharide over a broad pH range from ~3–11. A potential explanation for this effect is that the chelating ligands present in the complexes stabilize the nanoparticles formed in the alkaline hydrolysis and prevent their agglomeration.

To investigate, it was attempted to stabilize the synthesized nanoparticles with commonly used chelating ligands, namely citric acid and triethanolamine.<sup>26</sup> It was found that the addition of 2 mmol of citric acid per gram of  $\text{TiO}_2$  nanospheres stabilizes their dispersions also in an alkaline environment, as is evidenced by the particle size and zeta potential measurements presented in Figure 6.

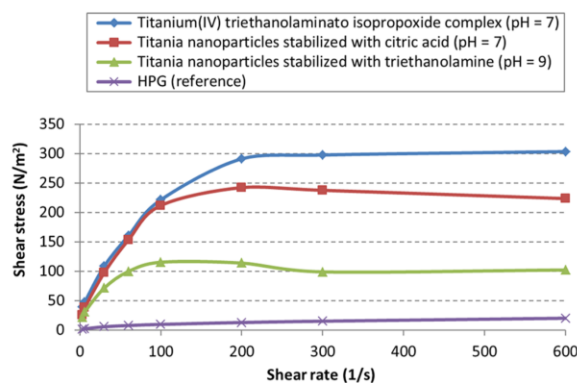
The stabilization effect of citric acid is generally attributed to the adsorption of citric acid onto the surface of  $\text{TiO}_2$



**Figure 6.** Left: Zeta potential of 6 nm  $\text{TiO}_2$  particles stabilized with 2 mmol citric acid per gram of  $\text{TiO}_2$  at different pH values. Right: Particle size of citric acid stabilized  $\text{TiO}_2$  nanospheres at pH 1–12.

nanoparticles.<sup>23</sup> At pH = 2, citric acid is present as a monovalent anion and adsorbs onto the positively charged titania nanoparticles, thus producing a neutralized surface of the titania nanoparticles (= IEP) and enhancing their agglomeration as it becomes evident by their large particle diameters of ~100 nm, which occur at pH values of 2–4. At near-neutral pH, however, the now more deprotonated citrate creates a negative charge on the  $\text{TiO}_2$  surface, thus producing an electrostatically stabilized nanoparticle dispersion. This effect continues up to pH values of ~11.

Following the modification with citric acid, the cross-linking performance of such modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles was recorded in the range of pH 5–11. Optimal cross-linking performance of the modified anatase nanoparticles was observed at pH = 7 (Figure 7). Still, its efficiency is slightly inferior to that of a



**Figure 7.** Shear stress of a 0.5 wt % aqueous HPG solution at different shear rates, in the presence and absence of a  $\text{Ti(IV)}$  complex and of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

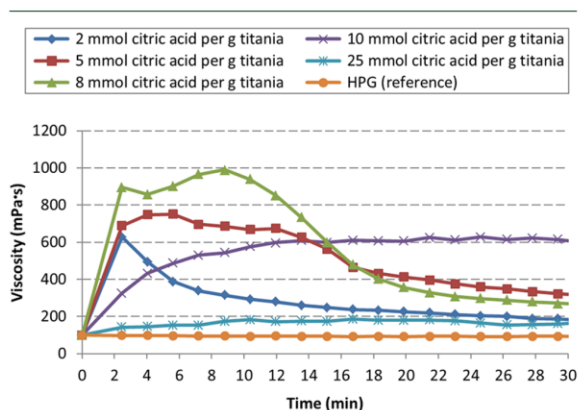
common titanium triethanolaminato isopropoxide complex. However, the cross-linking performance of the stabilized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles is vastly superior over that of nonmodified  $\text{TiO}_2$  spheres (see Figure 7). These observations can be explained as follows: When citric acid is used as a stabilizing agent, then the cross-linking process is decelerated significantly, as is evidenced by a longer vortex closure time during gel preparation. To be specific, the vortex closure time for the nonstabilized 6 nm  $\text{TiO}_2$  particles at pH = 7 is less than 2 s while the citric acid stabilized nanoparticles start to cross-link the polysaccharide solution only after 8 s. Such delayed cross-linking enables a more homogeneous distribution of the nanoparticles within the polysaccharide solution and therefore produces a more viscous gel. Furthermore, in actual oil field application, delayed cross-

linking is highly desirable because it allows a thorough mixing of the components on the surface and pumping downhole can be started while the viscosity is still rather low. Such a procedure reduces the pipe friction pressure while pumping and minimizes the shear degradation of the fracturing fluid.

Additionally, modification of the titania nanoparticles with 100 mmol of triethanolamine per gram of nanospheres was studied as well. It was observed that similar to citric acid, the zeta potential increased at alkaline pH, and that the IEP was shifted to a lower pH value of 3.3. However, the cross-linking efficacy of triethanolamine modified  $\text{TiO}_2$  was quite inferior to that of the citric acid stabilized nanoparticles, as is presented in Figure 7. Apparently, the stabilizing effect of triethanolamine is significantly stronger than that of citric acid; therefore this ligand is harder to displace from the surface by HPG, whereas citric acid is easily replaced by the polysaccharide.

**3.5. Dependency on the Amount of Citric Acid.** The results from above suggest that it should be possible to further delay the cross-linking of HPG with increased amounts of citric acid.

To investigate, 8 nm  $\text{TiO}_2$  particles were modified with 2, 5, 10, and 25 mmol of citric acid in the same way as before, added to the HPG solution at pH = 9, and the rheology was recorded at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  on the PVS rheometer over a time period of 30 min. Figure 8 shows the results. At 2 mmol of citric



**Figure 8.** Viscosity of a 0.5 wt % aqueous HPG solution (pH = 9) in the presence of 8 nm titania nanoparticles and different amounts of citric acid, measured at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  in dependency of the time.

acid per gram of  $\text{TiO}_2$ , cross-linking occurred already during the mixing process. Such behavior is undesirable in actual field applications, as it complicates handling of the fracturing fluid prior to its injection. After 2 min, the viscosity decreases as a result of shear degradation of the cross-linked gel. Apparently, 2 mmol of citric acid are not enough to cover the surface of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to such an extent that cross-linking is delayed. At 5 mmol of citric acid, the maximum of viscosity occurs after 5 min, thus representing a retardation of 3 min. Moreover, at 5 mmol of citric acid the system shows only slight shear degradation. At 10 mmol of citric acid, the maximum viscosity is reached after 14 min only, which presents an ideal behavior under field conditions. Obviously, at such a high dosage of citric acid, the polysaccharide requires some time to displace the acid from the surface of titania. Finally, when the amount of citric acid was increased further to 25 mmol, then the

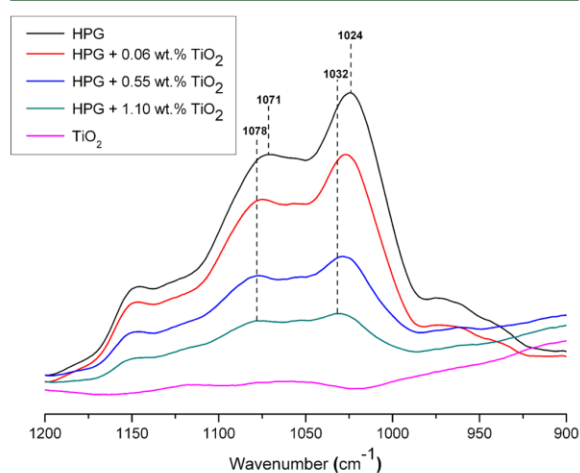
polysaccharide no longer was able to displace sufficient amounts of citric acid from the titania surface, resulting in a gel of low viscosity only.

The observations from above clearly suggest that the accessibility of the  $\text{TiO}_2$  surface for the HPG presents a key factor for successful cross-linking.

### 3.6. Interaction between HPG and $\text{TiO}_2$ Nanoparticles.

In order to determine the type of interaction occurring between the polysaccharide and the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, ATR-FTIR spectroscopy measurements of HPG mixed with different amounts of 6 nm titania particles (0.05, 0.50, and 1.10 wt %, relative to the base gel) at pH = 2 as well as citric acid (1.5 mmol/g) stabilized 8 nm particles at pH = 9 were performed and compared to individual HPG or  $\text{TiO}_2$  spectra.

In the spectra of the mixtures, no additional peak could be observed, indicating that formation of covalent bonds between the polysaccharide and the nanoparticles can be excluded. However, at increasing  $\text{TiO}_2$  concentrations, a clear shift of the bands characteristic for HPG occurring in the region of 1100 to  $1000 \text{ cm}^{-1}$  can be detected (Figure 9). To be specific, the bands

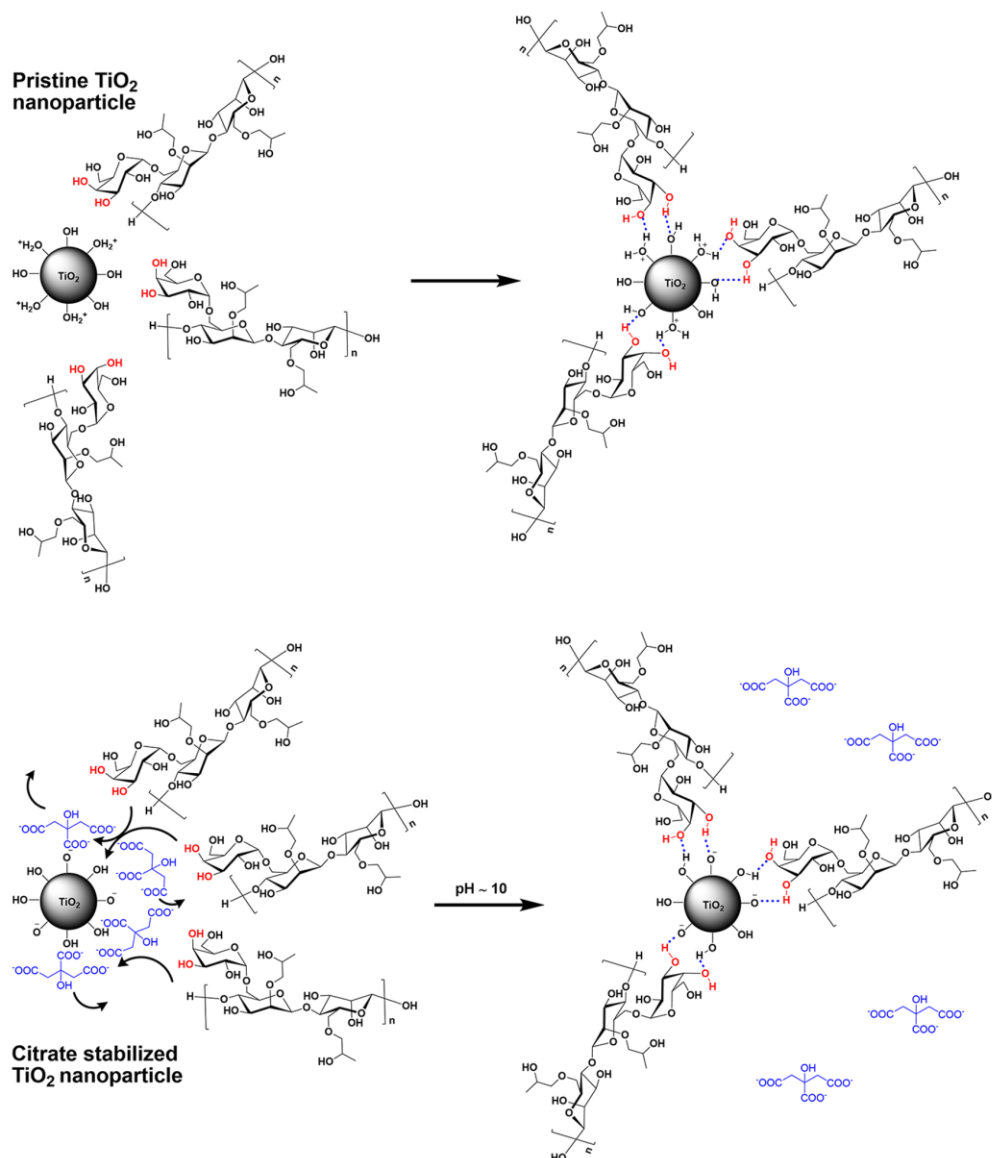


**Figure 9.** ATR-FTIR spectra of HPG,  $\text{TiO}_2$ , and mixtures thereof, recorded in the region of C–O–C and C–O–H stretching vibrations.

observed for individual HPG at 1024 and  $1071 \text{ cm}^{-1}$  shifted to 1032 and  $1078 \text{ cm}^{-1}$  when HPG was mixed with 1.10 wt %  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. It is important to note that  $\text{TiO}_2$  does not show any significant absorption at those wavenumbers; therefore the absorption can clearly be attributed to HPG.

According to the literature, in the spectral region between 1100 and  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , the stretch vibration of C–O in alcoholic C–O–H bonds and the asymmetric and symmetric C–O–C band vibrations occur.<sup>27</sup> Interestingly, other authors observed a shift to higher wavenumbers (i.e., from 1018 to  $1024 \text{ cm}^{-1}$ ) when glycerol was added to different galactomannans. They concluded that this shift can be attributed to hydrogen bonds formed between the glycerol and the galactomannan.<sup>28</sup>

The occurrence of a similar shift for our system suggests that the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles cross-link HPG through hydrogen bonds. This type of interaction was also reported for guar gum which had adsorbed onto several oxide minerals including alumina, hematite, and quartz and for the interaction of catechol or histidine with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.<sup>29–31</sup>



**Figure 10.** Schematic illustration of the cross-linking mechanism occurring when pristine (top) and citrate stabilized (bottom) TiO<sub>2</sub> nanoparticles are combined with HPG.

**3.7. Proposed Cross-Linking Mechanism.** In earlier work, Prud'homme et al. suggested two different mechanisms for the cross-linking which included esterification of the organotitanate with hydroxyl groups from guar or condensation between Ti–OH groups of titania with OH groups from guar.<sup>18</sup> In both cases, the cross-linking mechanism would be based on the formation of covalent bonds. Based on the integrated zeta potential, particle size, and ATR-FTIR spectroscopic and viscometric study, an improved model for the cross-linking mechanism of HPG with TiO<sub>2</sub> nanospheres, modified and nonmodified, is proposed (Figure 10). According to that, hydrogen bonds and not covalent bonds form between the OH functionalities present in TiO<sub>2</sub> and HPG. At sufficiently high concentrations, this interaction results in a 3D network consisting of polysaccharide strains linked together via the

inorganic titania particles. When chelating ligands such as citric acid or triethanolamine are added to stabilize the nanoparticles, then HPG needs to displace them from the TiO<sub>2</sub> surface. Depending on the chemical nature and electrical charge of the chelating agent, such displacement may occur gradually and thus delay the cross-linking, or it may not occur at all.

#### 4. CONCLUSION AND OUTLOOK

The data presented here demonstrate that TiO<sub>2</sub> nanoparticles form during hydrolysis of common Ti (IV) complexes used to cross-link HPG-based fracturing fluids and that they cross-link HPG into a viscoelastic gel. However, the TiO<sub>2</sub> nanoparticles must exhibit diameters of  $\leq 10$  nm to cross-link HPG sufficiently as is required in oilfield applications. The cross-

linking process can be delayed by modifying the TiO<sub>2</sub> surface with suitable capping agents such as, e.g., citric acid. Finally, the mechanism of interaction between HPG and TiO<sub>2</sub> nanoparticles could be assigned to hydrogen bonding.

Our study suggests that other nanoparticles should be considered as potential cross-linkers for guar polymers, especially those which require more facile starting materials and are less expensive to prepare than titania. For all potential candidates, their surface chemistry and pH-dependent electrical charge characteristic will play a pivotal role for their ability to function as cross-linkers for guar polymers.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## REFERENCES

- (1) Economides, M. J.; Martin, T. *Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production*; ET Publishing Inc.: Houston, TX, 2008.
- (2) Okon, O. *Hydraulic Fracturing (Fracking) - Procedures, Issues, and Benefits*; Petroleum Zones: Houston, TX, 2013.
- (3) Donaldson, E.; Alam, W.; Begum, N. *Hydraulic Fracturing Explained: Evaluation, Implementation, and Challenges*; Gulf Publishing Company: Houston, TX, 2013.
- (4) Cohen, C. E.; Abad, C.; Weng, X.; England, K.; Phatak, A.; Kresse, O.; Nevvonen, O.; Lafitte, V.; Abivin, P. *Analysis on the Impact of Fracturing Treatment Design and Reservoir Properties on Production from Shale Gas Reservoirs*. IPTC paper 16400, presented at the International Petroleum Technology Conference, March 26–28, 2013, Beijing, China.
- (5) Rahim, Z.; Al-Anazi, H. A.; Al-Kanaan, A. A. Selecting Optimal Fracture Fluids, Breaker System and Proppant Type for Successful Hydraulic Fracturing and Enhanced Gas Production – Case Studies. *Saudi Aramco J. Technol.* **2013**, *22*–29.
- (6) Goel, N.; Shah, S. N.; Yuan, W.-L.; O'Rear, E. A. Suspension Characteristics of Borate-crosslinked Gels: Rheology and Atomic Force Microscopy Measurements. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (12), 2978–2990.
- (7) Plank, J. Application of Biopolymers in Construction Engineering. In *Biopolymers: General Aspects and Special Applications*; Steinbüchel, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003; pp 29–95.
- (8) Kesavan, S.; Prud'homme, R. K. Rheology of Guar and (Hydroxypropyl)guar Crosslinked by Borate. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2026–2032.
- (9) Cheng, Y.; Brown, K. M.; Prud'homme, R. K. Characterization and Intermolecular Interactions of Hydroxypropyl Guar Solutions. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 456–461.
- (10) Legemah, M.; Guerin, M.; Sun, H.; Qu, Q. Novel High-Efficiency Boron Crosslinkers for Low-Polymer-Loading Fracturing Fluids. *SPE J.* **2014**, *19*, 737–743.
- (11) Williams, N. J.; Kelly, P. A.; Berard, K. G.; Doreapos, E.; Emery, N. L.; Williams, C. F.; Mukhopadhyay, S. *Fracturing Fluid With Low-Polymer Loading Using a New Set of Boron Crosslinkers: Laboratory and Field Studies*. SPE paper 151715, presented at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, February 15–17, 2012, Lafayette, Louisiana, USA.
- (12) Moorhouse, R.; Harry, D. N.; Matthews, L.; Merchant, U. *Interrelationships Between Polymer/Crosslinker Chemistry and Performance in Fracturing Fluids*. SPE paper 39531, presented at the SPE India Oil and Gas Conference and Exhibition, February 10–12, 1998, New Delhi, India.
- (13) Plank, J.; Echt, T. Chemikalien für Fracking. *Nachrichten aus der Chemie* **2014**, *62*, 607–611.
- (14) Barati, R.; Liang, J.-T. A Review of Fracturing Fluid Systems Used for Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells. *J. Appl. Polym. Sci.* DOI: 10.1002/app.40735.
- (15) You, F. High Temperature Aqueous-based Zirconium Fracturing Fluid and Use. European patent 2,209,868 A1, October 31, 2008.
- (16) Xiao, B.; Zhang, S.; Zhang, J.; Hou, T.; Guo, T. Experimental Investigation of a High Temperature Resistant and Low Friction Fracturing Fluid. *Physicochem. Probl. Miner. Process* **2014**, *51*, 37–47.
- (17) Bishop, M.; Shahid, A.; Yang, J.; Barron, A. R. Determination of the Mode and Efficacy of the Cross-linking of Guar by Borate Using MAS 11B NMR of Borate Cross-linked Guar in Combination with Solution 11B NMR of model systems. *Dalton Trans.* **2004**, 2621–2634.
- (18) Kramer, J.; Prud'homme, R. K.; Wiltzius, P.; Mirau, P.; Knoll, S. Comparison of Galactomannan Crosslinking with Organotitanates and Borates. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 145–155.
- (19) Montgomery, C. Fracturing Fluid Components. In *Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing*; Bunger, A., McLennan, J., Jeffrey, R., Eds.; INTECH Publishing: Rijeka, Croatia, 2013.
- (20) Teufel, L. W.; Clark, J. A. Hydraulic Fracture Propagation in Layered Rock: Experimental Studies of Fracture Containment. SPE paper 9878. *SPE J.* **1984**, *24*, 19–32.
- (21) Putzig, D. E. Organic Titanium Compositions for Use in Oil and Gas Wells. U.S. Patent 4,618,435, October 10, 1986.
- (22) Cadman, C. J.; Pucci, A.; Cellesi, F.; Tirelli, N. Water-Dispersible, Ligand-Free, and Extra-Small (<10 nm) Titania Nanoparticles: Control Over primary, Secondary, and Tertiary Agglomeration Through a Modified "Non-Aqueous" Route. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 993–1003.
- (23) Mudunkotuwa, I. A.; Grassian, V. H. Citric Acid Adsorption on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Suspensions at Acidic and Circum-neutral pH: Surface Coverage, Surface Speciation, and its Impact on Nanoparticle-Nanoparticle Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14986–14994.
- (24) Jumel, K.; Harding, S. E.; Mitchell, J. R. Effect of Gamma Irradiation on the Macromolecular Integrity of Guar Gum. *Carbohydr. Res.* **1996**, *282*, 223–236.
- (25) API Specification 13M: *Recommended Practice for the Measurement of Viscous Properties of Completion Fluids*, 1<sup>st</sup> ed.; American Petroleum Institute: Washington, DC, 2004.
- (26) Dawson, J.; Kesavan, S.; Le, H. V. Breaker System For Fracturing Fluids Used In Fracturing Oil Bearing Formations. U.S. Patent 6,767,868, July 27, 2004.
- (27) Jarnó, M. E.; Jarosz, M.; Witowska-Jarosz, J.; Bednarek, E.; Tecza, W.; Jarnó, M. H.; Dobrowolski, J. C.; Kijeński, J. Mono-, Di-, and Tri-tert-butyl Ethers of Glycerol. A Molecular Spectroscopic Study. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *67*, 980–988.
- (28) Cerqueira, M. A.; Souza, B. W.; Teixeira, J. A.; Vicente, A. A. Effect of Glycerol and Corn Oil on Physicochemical Properties of Polysaccharide Films – A Comparative Study. *Food Hydrocolloid* **2012**, *27*, 179–185.
- (29) Ma, X.; Pawlik, M. Role of Background Ions in Guar Gum Adsorption on Oxide Minerals and Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 440–448.
- (30) Li, S. C.; Chu, L. N.; Gong, X. G.; Diebold, U. Hydrogen Bonding Controls the Dynamics of Catechol Adsorbed on a TiO<sub>2</sub>(110) Surface. *Science* **2010**, *328*, 882–884.
- (31) Mudunkotuwa, I. A.; Grassian, V. H. Histidine Adsorption on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: An Integrated Spectroscopic, Thermodynamic, and Molecular-Based Approach toward Understanding Nano-Bio Interactions. *Langmuir* **2014**, *30*, 8751–8760.

## NOTE ADDED AFTER ISSUE PUBLICATION

This paper was originally published ASAP on May 27, 2015. The Abstract graphic was removed to meet journal requirements, and the corrected version was reposted on May 28, 2015.





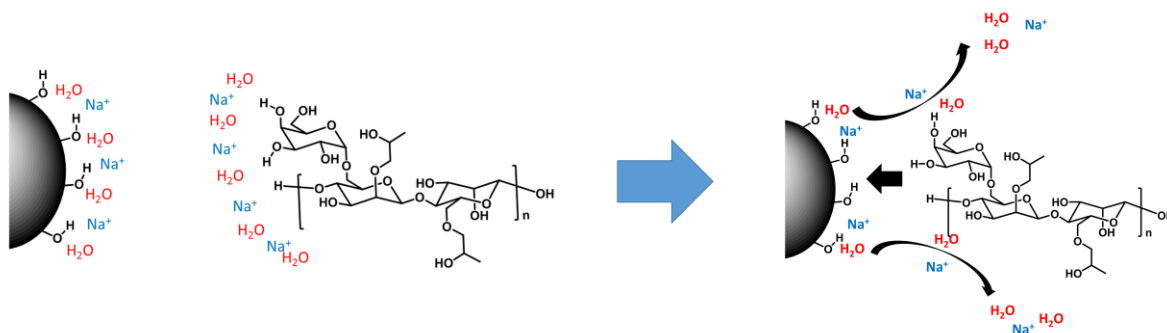
### **5.3. Untersuchung der thermodynamischen Parameter der Interaktion von Metalloxid-Nanopartikeln mit den Polysacchariden Guar Gum und HPG**

Aufbauend auf den Ergebnissen der Publikationen #1 und #2 wurde innerhalb dieser Veröffentlichung die Interaktion von verschiedensten Metalloxid-Nanopartikeln mit Guar und HPG näher erforscht. Neben der Untersuchung der thermodynamischen Parameter sollte die Frage geklärt werden, inwieweit andere Oxidnanopartikel wie beispielsweise  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  für die Vernetzung in Frage kommen.

Dazu wurden zunächst  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{SnO}_2$ - sowie  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit Partikelgrößen im Bereich von 6 – 15 nm synthetisiert und mittels DLS-, Zeta Potential- sowie TEM-Messungen charakterisiert. Anschließend folgte die Untersuchung ihrer Interaktion mit Guar Gum und HPG anhand von Rheologiemessungen. Hierbei zeigte sich, dass die Vernetzung dieser beiden Polysaccharide mit dem metallischen (elektropositiven) Charakter der Nanopartikel korreliert. Während für  $\text{SiO}_2$  keinerlei Viskositätserhöhung bei Zugabe zu den wässrigen Polymerlösungen festgestellt werden konnte, bewirkte  $\text{SnO}_2$  nur eine Vernetzung beim sterisch weniger gehinderten Guar Gum, während bei HPG keine Verdickung eintrat.  $\text{TiO}_2$ , mit dem stärksten metallischen Charakter, induzierte dagegen bei Zugabe zu beiden Polysacchariden (Guar und HPG) eine signifikante Erhöhung der Viskosität.

Obige Ergebnisse konnten anhand der mittels isothermaler Titrationskalorimetrie (ITC) bestimmten thermodynamischen Parameter erklärt werden. Demnach lag für  $\text{SiO}_2$  und Guar Gum bzw. HPG keinerlei Interaktion vor. Bei  $\text{SnO}_2$  konnte nur für Guar Gum, nicht aber für HPG, eine freie Gibbs Energie beobachtet werden.  $\text{TiO}_2$  zeigt mit beiden Polysacchariden eine Wechselwirkung auf. Die Interaktion ist dabei mit einem  $\Delta G$ -Wert von  $\sim -10$  kcal/mol deutlich stärker verglichen mit  $\text{SnO}_2$ , welches Werte im Bereich von  $-6$  kcal/mol aufzeigt. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die Interaktion sehr stark von der Art des Metalloxids abhängt. Unter Berücksichtigung der Befunde von Veröffentlichung #2 konnte gefolgert werden, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen mit steigender Polarisierung der OH-

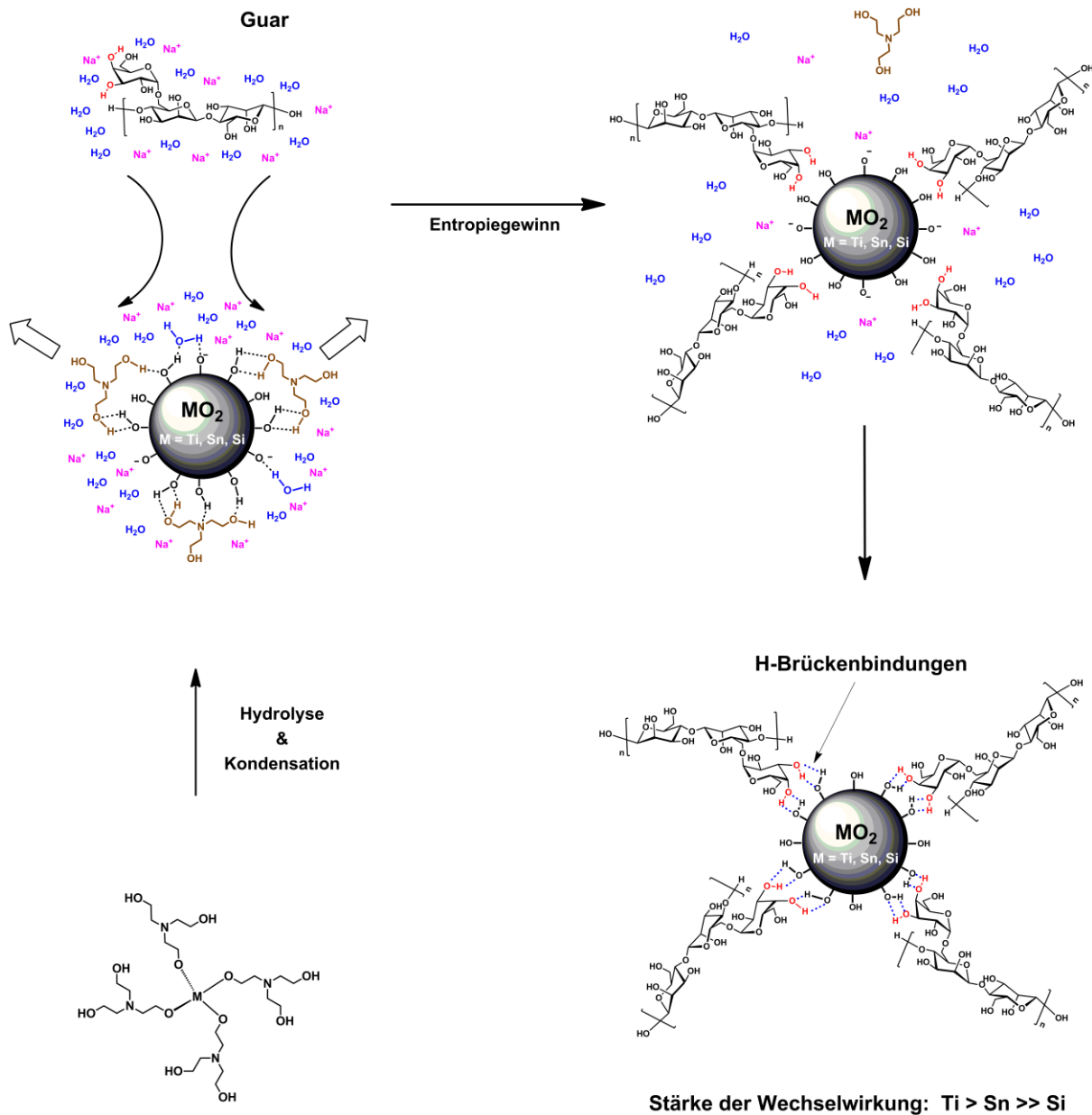
Funktionalitäten auf der Oberfläche der Partikel als Konsequenz eines ansteigenden metallischen Charakters deutlich zunimmt. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen überwiegend entropisch mediiert ist. Im Speziellen wird durch die Annäherung zwischen Polysaccharid und Nanopartikel eine Vielzahl an Gegenionen und Wassermolekülen freigesetzt. Der daraus resultierende Entropiegewinn ermöglicht dann erst die Ausbildung einzelner Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. **Abbildung 61**). Durchschnittlich binden auf einem 6 nm großen Partikel 3 – 4 Guar-Moleküle.



**Abbildung 61:** Veranschaulichung des Entropiegewinns bei der Interaktion von Guar mit Metalloxid-Nanopartikeln.

Somit erschließt sich aufbauend auf diesen Ergebnissen ein vollständiger Mechanismus für die Vernetzung von Guar mittels Metallkomplexen der 4. Nebengruppe. Demnach bilden sich aus den Komplexen Metalloxid-Nanopartikel, welche mittels Liganden auf der Oberfläche elektrostatisch stabilisiert sind. Guar kann diese dann entropisch verdrängen und über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Nanopartikeln interagieren, woraus eine Vernetzung resultiert. Zugleich zeigt die Studie mittels ITC, dass für die Vernetzung ein hoher metallischer (elektropositiver) Charakter zwingend erforderlich ist (vgl. **Abbildung 62**). Demzufolge können die aktuell verwendeten Metallkomplexe der 4. Nebengruppe nicht durch weniger metallische

und dadurch kostengünstigere Verbindungen wie zum Beispiel Tetraethylorthosilicat bzw. Silica-Nanopartikel ersetzt werden.



**Abbildung 62:** Zusammenfassung des Vernetzungsmechanismus von Guar mit Metallkomplexen der 4. Nebengruppe.

**Veröffentlichung #3**

***An ITC Study on the Interaction Energy Between  
Galactomannan Biopolymers and Selected MO<sub>2</sub>  
Nanoparticles in Hydrogels***

**Thomas Hurnaus, Prof. Dr. Johann Plank**

**ChemistrySelect, 1, 2016, 1804-1809.**

Materials Science inc. Nanomaterials & Polymers

## An ITC Study on the Interaction Energy Between Galactomannan Biopolymers and Selected MO<sub>2</sub> Nanoparticles in Hydrogels

Thomas Hurnaas and Johann Plank<sup>\*[a]</sup>

The interaction of guar gum, a galactomannan polysaccharide, and its derivative hydroxypropyl guar (HPG) with MO<sub>2</sub> nanoparticles whereby M exhibits a decreasing metallic character (Ti → Sn → Si) and MO<sub>2</sub> different sizes (6 – 15 nm) was studied by applying isothermal titration calorimetry (ITC) and rotational viscosimetry. It was found that the crosslinking ability of the oxide nanoparticles towards galactomannans is controlled by the electropositive character of M and the size of the nanoparticles which should be as small as possible (< 10 nm) to produce extremely viscous gels. The thermodynamic parameters  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  for the association reaction obtained from ITC revealed that the interaction generally is entropy driven, slightly stronger for guar gum than for HPG and is decreasing from TiO<sub>2</sub> to SnO<sub>2</sub> to SiO<sub>2</sub>. The results explain the observations made in the viscosimetric measurements.

Since 1947 hydraulic fracturing (“fracking”) is applied on oil & gas wells as a common stimulation technique to enhance hydrocarbon production.<sup>[1]</sup> More recently, fracking has been performed extensively on shale and coalbed reservoirs. In operation, a fracturing fluid is pumped downhole at sufficiently high pressure to fracture the formation and increase its low permeability ( $10^{-5}$  –  $10^{-9}$  Darcy) to values which allow oil and gas flow to the borehole.<sup>[2]</sup> The fracturing fluid needs to provide sufficient viscosity to transport large amounts of proppants (e.g. sand) into the fractures to prevent them from collapsing after the pressure has been released. Reservoirs containing thick crude oil require exceptionally viscous gels for the creation of wide fracs and the transportation of large size proppants (0.4 – 1.2 mm) into those fracs.<sup>[3]</sup>

Frac gels typically contain guar gum (GG), a galactomannan harvested from *Cyamopsis tetragonolobus* with a backbone composed of (1→4) linked  $\beta$ -D-mannopyranosyl rings to which  $\alpha$ -D-galactopyranosyl laterals are attached by (1→6) linkage at every second mannose unit, and its better soluble derivative hydroxypropyl guar (HPG).<sup>[4]</sup> Titanium or zirconium complexes

are commonly utilized as crosslinkers to enhance the viscosity yield. Studies have shown that the crosslinking efficacy of titanium acetylacetonate or zirconium triethanolamine complexes relies on their hydrolysis and condensation to NPs.<sup>[5]</sup> Effective NPs need to possess diameters < 15 nm. They induce the formation of a 3D network through hydrogen bonding between the OH functionalities present on the nanoparticle surface and the polysaccharide.<sup>[6]</sup>

The interaction between oxide NPs and polysaccharides has been the subject of numerous studies. For example, the stabilization of NPs through interaction with starch<sup>[7]</sup> or the adsorption of proteins on TiO<sub>2</sub> NPs coated with hyaluronic acid<sup>[8]</sup> was investigated. However, so far no comparison of the interaction of different oxides with specific polysaccharides and the bonding strengths involved in the interaction has been performed.

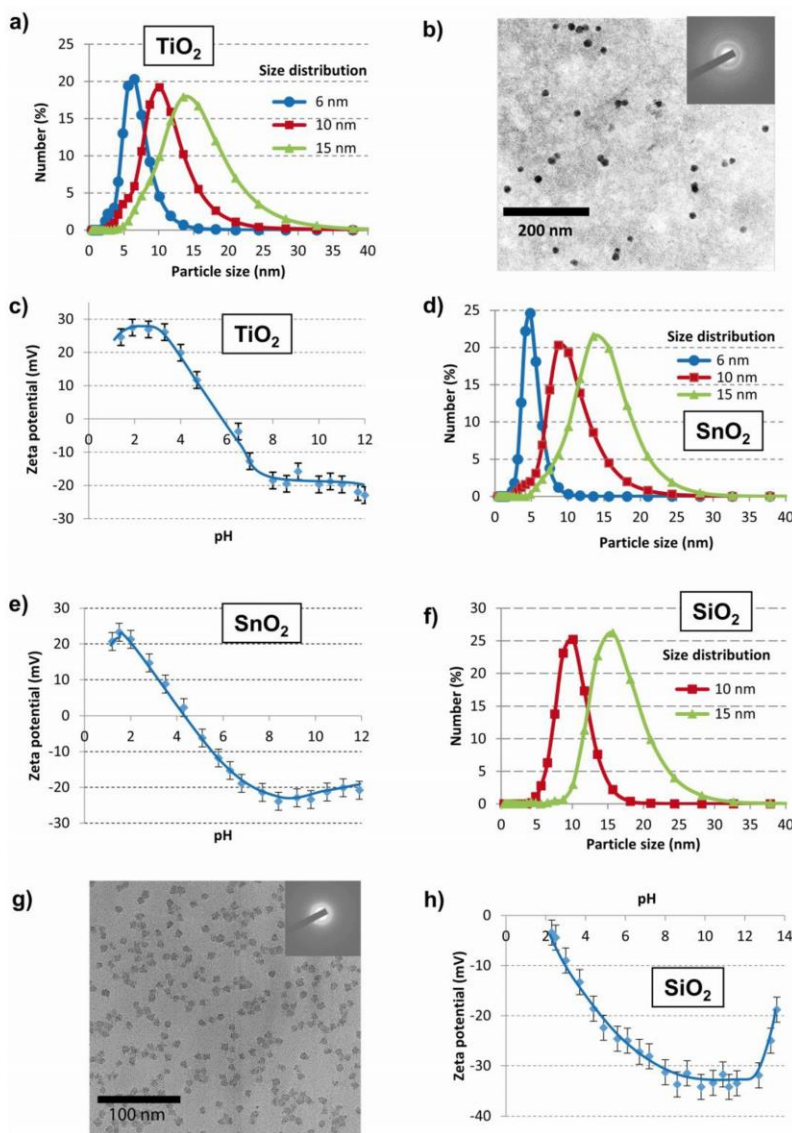
Isothermal titration calorimetry (ITC) presents a facile method to determine the thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$ ) of association reactions. Furthermore, ITC can provide information on the interaction affinity between the reaction partners through the affinity binding constant,  $k_b$ .<sup>[9]</sup> ITC has been used extensively to assess the binding interactions between proteins and substrates,<sup>[10]</sup> supramolecular polymer self-assemblies<sup>[11]</sup> and structure-based drug design<sup>[12]</sup>. So far, the system TiO<sub>2</sub>-alginate presents the only example where information on the bonding strength between a transition metal oxide and a polysaccharide has been retrieved *via* ITC. The authors report a strong exothermic interaction which is essentially entropy driven and enthalpically favourable.<sup>[13]</sup>

In this work, the interaction between TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> NPs ( $\varnothing$  < 20 nm) and native GG or HPG was studied *via* viscosity measurements and ITC. The oxides were selected to contain elements of different electropositive character, and GG and HPG were chosen to represent molecules with differently accessible OH groups. Another goal was to assess the stability of fracturing fluids crosslinked with these NPs.

First, TiO<sub>2</sub> NPs of different sizes (6, 10 and 15 nm) were prepared after Cadman *et al.* by a modified non-aqueous process (see Supporting Information).<sup>[14]</sup> The NPs were precipitated in ether, dialysed and redispersed in water adjusted to pH=2 with hydrochloric acid. Figure 1a shows the size distributions (DLS measurement) for the preparations of  $6 \pm 2.0$  nm,  $10 \pm 3.6$  nm and  $15 \pm 5.2$  nm particles. The morphological details were investigated by using TEM. Figure 1b shows a TEM image of the 15 nm particles indicating that they are spherical and quite uniform in size and shape. X-ray and electron diffraction

[a] T. Hurnaas, Prof. J. Plank  
Chair for Construction Chemistry, Department of Chemistry, Technische Universität München  
Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany  
E-mail: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201600279>



**Figure 1.** a) Particle size distribution (PDS) of  $\text{TiO}_2$  NPs (DLS,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}=2$ ); b) TEM image of 15 nm  $\text{TiO}_2$ , electron diffraction pattern (EDP) as inset; c) Zeta potential of 6 nm  $\text{TiO}_2$  particles in 0.001 M NaCl; d) PDS distribution of  $\text{SnO}_2$  NPs (DLS,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}=9$ ); e) Zeta potential of 6 nm  $\text{SnO}_2$  particles in 0.001 M NaCl; f) PDS of  $\text{SiO}_2$  NPs (DLS,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}=9$ ); g) TEM image of 15 nm  $\text{SiO}_2$ , EDP as inset; h) Zeta potential of 15 nm  $\text{SiO}_2$  particles in 0.001 M NaCl.

(inset Figure 1b) confirmed the polymorph anatase. Zeta potential measurements (Figure 1c) reveal that optimal particle stability occurs at  $\text{pH}=2$ . At higher  $\text{pH}$  values the zeta potential quickly approaches the isoelectric point (IEP) at  $\text{pH} \sim 6$  leading to agglomeration of the particles. To avoid such agglomeration the NP suspensions were stored at  $\text{pH}=2$ .

Similarly, stannia NP suspensions with size distributions (DLS,  $\text{pH}=9$ ) of  $6 \pm 1.2$  nm,  $10 \pm 3.3$  nm and  $15 \pm 6.1$  nm were

synthesized (Figure 1d).<sup>[15]</sup> Again, TEM imaging revealed spherical shape and a relatively uniform size distribution for the 6 nm particles (image see Supporting Information) while the corresponding diffraction pattern identifies the polymorph cassiterite. According to zeta potential measurements (Figure 1e), the highest stability of the suspension occurs at  $\text{pH} \sim 9$ . Furthermore, monodisperse, spherical  $\text{SiO}_2$  NPs with average sizes of  $10 \pm 2.3$  nm and  $15 \pm 3.9$  nm (Figure 1f,g) were synthesized

according to Guo *et al.*<sup>[16]</sup> Zeta Potential measurements indicate high stability of the  $\text{SiO}_2$  particles over a broad pH range from 6 to 12, with zeta potential values below  $-30$  mV (Figure 1h).

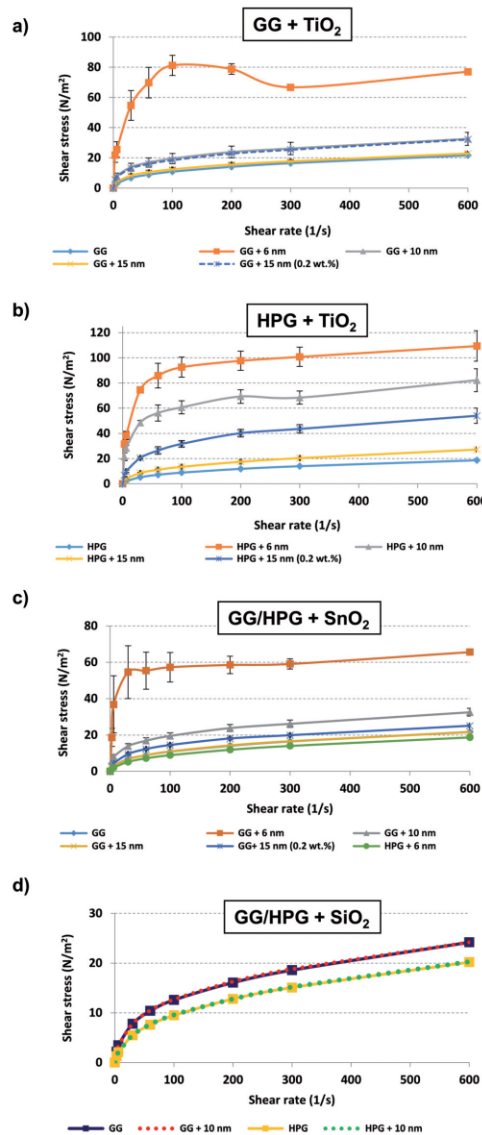
Next, the crosslinking ability of all NPs was tested. The particle dispersions were added at 0.1 wt.-% concentration to aqueous 0.5 wt.-% GG or HPG solutions and rheology of the resulting fluids was determined on a Couette-type coaxial rotational viscometer. It was generally observed that  $\text{TiO}_2$  can effectively crosslink both biopolymers, GG and HPG. However, the crosslinking of GG occurs faster than for HPG which suggests a stronger interaction between GG and  $\text{TiO}_2$ . Yet, the GG gel is quite inhomogeneous and shear-degradable, compared to the same gel built from HPG which develops its viscosity slower, but reaches higher values. For example,  $\text{TiO}_2$  particles with a diameter of 6 nm significantly can increase the solution viscosity of both GG and HPG, especially at low shear rates (Figure 2a,b). However, at higher shear rates ( $> 100$  1/s) the crosslinked GG gels experience strong shear degradation which is not the case for the HPG gel. We attribute this difference to the faster crosslinking of GG which produces a more fragile gel because owed to the fast kinetics, only a portion of the GG molecules can associate with  $\text{TiO}_2$  in the now highly viscous gel. Increasing the  $\text{TiO}_2$  particle size to 10 nm widens the viscosity gap between the GG and HPG gels, whereby HPG produces more viscous gels. Finally, at a particle size of 15 nm, both GG and HPG did not crosslink anymore with  $\text{TiO}_2$ , thus highlighting the critical influence of particle size (or surface area available for crosslinking). Albeit, increasing the 15 nm  $\text{TiO}_2$  particle concentration to 0.2 wt.-% noticeably crosslinked HPG, but not GG, as is illustrated in Figure 2a,b. This again confirms that HPG provides a more suitable substrate for producing stable, high yield hydrogels.

$\text{SnO}_2$  NPs were much less potent crosslinkers than  $\text{TiO}_2$  NPs. At 0.1 wt.-% concentration and any size they were unable to viscosify HPG, and on GG only the 6 nm particles showed a significant effect which however was less than for  $\text{TiO}_2$  of same average size (see Figure 2c and 2a). Even at a fivefold NP concentration crosslinking did not occur with HPG, thus suggesting weaker binding interaction between  $\text{SnO}_2$  NPs and the polysaccharide. The fact that  $\text{SnO}_2$  cannot crosslink HPG but GG suggests that the polarity of the Sn-OH groups is not high enough to interact strongly with the sterically more hindered HPG. By contrast,  $\text{TiO}_2$  exhibits a higher polarity of the Ti-OH bond due to the stronger electropositive character of Ti ( $\text{EN} = 1.32$  for Ti and 1.72 for Sn, according to Allred and Rochow)<sup>[17]</sup>, thus it can crosslink both HPG as well as GG.

For  $\text{SiO}_2$  NPs it was observed that they can crosslink neither GG nor HPG, even at concentrations of 0.5 wt.-% or under addition of TEOS which hydrolyses *in-situ* to  $\text{SiO}_2$  NPs of particularly small size and would be available for immediate crosslinking (Figure 2d).

To summarize, viscosity measurements clearly suggest the crosslinking efficacy to follow the order  $\text{TiO}_2 > \text{SnO}_2 \gg \text{SiO}_2$ , and that HPG crosslinks slower than GG, but produces more stable gels.

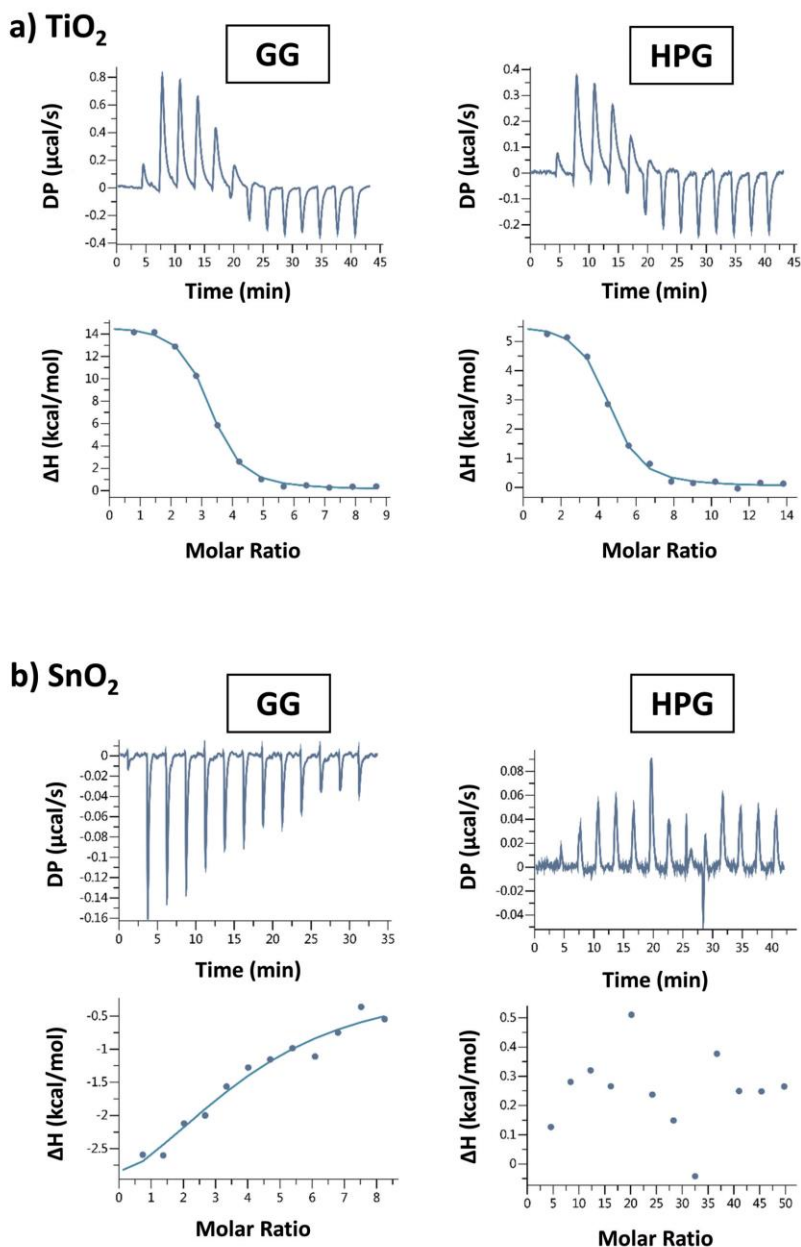
In order to mechanistically explain these findings, interaction affinities between the NPs and GG/HPG were de-



**Figure 2.** Crosslinking performance of 0.1 wt.-%  $\text{TiO}_2$  NPs in 0.5 wt.-% a) aq. GG solution, pH=2; b) aq. HPG solution, pH=2; c)  $\text{SnO}_2$  NPs (0.1 wt.-%) in 0.5 wt.-% aq. GG and HPG solution, pH=9; d)  $\text{SiO}_2$  NP (0.1 wt.-%) in 0.5 wt.-% aq. HPG and GG solutions, pH=9.

termined *via* ITC. There, 140–270  $\mu\text{M}$  aqueous polysaccharide solutions consisting of depolymerized GG or HPG (see Supporting Information) were titrated to the NP suspensions (1–6  $\mu\text{M}$ ) in 13 injections. For evaluation the areas under each peak of





**Figure 3.** Binding isotherms and signature plot for the titration of a) TiO<sub>2</sub> (6 nm, pH=2) and b) SnO<sub>2</sub> (6 nm, pH=9) with aqu. GG (left) and HPG (right) solution. Raw data (top) and integrated heat release/consumption (bottom) illustrated as a function of the molar ratio of GG/NP or HPG/NP respectively.

the produced heat profile were integrated and normalized for the different concentrations, and  $\Delta H$  was plotted against the molar ratio of polysaccharide to NP, as illustrated in Figure 3. There it becomes evident that the interaction is dependent on

the nature and size of the oxide NPs as well as on the derivatization of the polysaccharide. For both TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>, exothermic reactions were recorded while the silica nanoparticles re-

**Table 1.** Number of binding sites (N), dissociation constant ( $K_D$ ), Gibbs free energy ( $\Delta G$ ), change in enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $-T\Delta S$ ) for the interaction GG or HPG with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  respectively.

Sample	N (sites)	$K_D$ (M)	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$-T\Delta S$ (kcal/mol)
GG + 6 nm $\text{TiO}_2$	3.0	33.9E-08	- 8.8	+ 14.8	- 23.6
GG + 10 nm $\text{TiO}_2$	13.9	25.0E-08	- 9.0	+ 15.5	- 24.5
GG + 6 nm $\text{SnO}_2$	3.9	11.1E-06	- 6.8	- 4.2	- 2.6
GG + 10 nm $\text{SnO}_2$	16.1	33.7E-05	- 4.7	n.a.	n.a.
GG + 10 nm $\text{SiO}_2$	-	-	No interaction	-	-
HPG + 6 nm $\text{TiO}_2$	4.2	64.1E-08	- 8.5	+ 5.6	- 14.1
HPG + 10 nm $\text{TiO}_2$	15.4	10.1E-07	- 8.2	+ 5.5	- 13.7
HPG + 6 nm $\text{SnO}_2$	-	-	No interaction	-	-
HPG + 10 nm $\text{SnO}_2$	-	-	No interaction	-	-
HPG + 10 nm $\text{SiO}_2$	-	-	No interaction	-	-

vealed no interaction at all, thus confirming the results from the viscosimetric experiments.

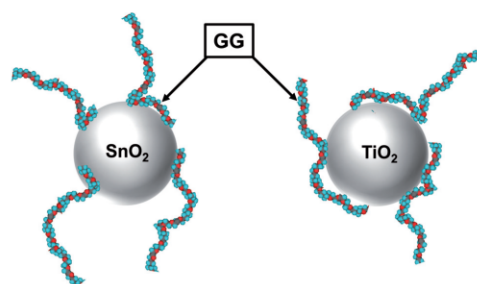
According to ITC, titania NPs produce a higher negative value for the total free energy,  $\Delta G$  than  $\text{SnO}_2$ . For example, the interaction of 6 nm  $\text{TiO}_2$  NPs with GG results in a  $\Delta G$  of - 8.8 kcal/mol, compared to - 6.8 kcal/mol for the 6 nm  $\text{SnO}_2$  particles (see Table 1). Increasing the particle size enhances the number of GG molecules bound per NP from 3 and 4 (for the 6 nm  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  particles, respectively) to 14 and 16 for the 10 nm  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  NPs, respectively (Table 1), thus evidencing the effect of surface area. The total free energy of interaction,  $\Delta G$  is almost the same for all systems holding  $\text{TiO}_2$  NPs, independent of their size, and decreases slightly when GG was present instead of HPG (- 8.8 kcal/mol for GG vs. - 8.5 kcal/mol for HPG), thus suggesting a stronger interaction of  $\text{TiO}_2$  with GG than with HPG, as was found before in the viscosimetric measurements.

Opposite to this, a noticeable effect of particle size on interaction energy was detected for  $\text{SnO}_2$  in the GG system, documented by a decrease from - 6.8 kcal/mol (for 6 nm  $\text{SnO}_2$ ) to - 4.7 kcal/mol (for 10 nm  $\text{SnO}_2$ ). Furthermore the interaction energies of  $\text{SnO}_2$  with HPG and of  $\text{SiO}_2$  with both GG and HPG were too low to be captured by ITC.

The data from Table 1 suggest that the association of the  $\text{TiO}_2$  NPs with GG is driven by a huge gain in entropy whereas the enthalpic contribution is even unfavourable (except for the 6 nm  $\text{SnO}_2$ /GG system with a slightly negative value of  $\Delta H$ ), possibly due to the disruption of existing hydrogen bonds, removal of complexed counter ions and the surmounting of electrostatic repulsive forces. Apparently, the formation of new hydrogen bonds between GG and the NPs resulting in a gain in entropy overcompensate this enthalpy loss. Only the interaction between  $\text{SnO}_2$  and guar gum is entropically as well as enthalpically favourable. However, this interaction is less pronounced as the dissociation constant ( $K_D$ ) for the resulting association between  $\text{SnO}_2$  and GG is ~ 40 times higher (11.1  $\mu\text{M}$ ) than for  $\text{TiO}_2$  (0.25  $\mu\text{M}$ ) (Table 1). This weaker interaction between GG and  $\text{SnO}_2$ , the higher amount of GG molecules bound (4 vs. 3 for  $\text{TiO}_2$ ) as well as the much decreased interaction with HPG suggest a hydrogen-bonding mediated tail-like adsorbed conformation of GG at the  $\text{SnO}_2$  surface vs. a more train-like adsorbed conformation of GG at the  $\text{TiO}_2$  sur-

face (see Figure 4). This would explain the lower entropy gain for  $\text{SnO}_2$  compared to  $\text{TiO}_2$  because for the tail-like interaction, fewer water molecules or counter ions need to be removed from the surface. Additionally, electrostatic repulsion will be less.

To summarize, the interaction between the polysaccharides and the NPs follows the trend  $\text{TiO}_2 > \text{SnO}_2 \gg$

**Figure 4.** Tail mode and train-like adsorption of GG on  $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  surface, respectively, as derived from ITC results.

$\text{SiO}_2$  which is in perfect agreement with the crosslinking efficacy observed before in the rotational viscosimetry.

The findings suggest that the crosslinking ability of oxide NPs towards GG and its derivatives is manifested in the thermodynamic parameters for this interaction which are accessible from ITC measurements. In our system, the interaction affinity is clearly dominated by a gain in entropy stemming from the release of copious amounts of water molecules and counter ions from the surfaces of the NPs. Furthermore, it is suggested that the oxide NPs with highest crosslinking efficacy are those which contain a highly electropositive metal (thus  $\text{TiO}_2 > \text{SnO}_2 \gg \text{SiO}_2$ ) and at sizes as small as possible to maximize the surface area available for the interaction.

Our approach might be useful to determine the interaction potential between NPs and other polysaccharides such as e.g. cellulose ethers or microbial biopolymers.

### Supporting Information

The experimental section and additional information (GPC, TEM, ITC data) are given in the supporting information.

### Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Marianne Hanzlik (Institute of Electron Microscopy, Technische Universität München, Garching) for

the TEM images and to Dr. Marco Marenchino (Malvern Instruments GmbH, Herrenberg) for the support with the ITC measurements. Also, Prof. Johannes Buchner is thanked for providing access to the MICROCAL™ VP-ITC instrument.

**Keywords:** Nanoparticles · Calorimetry · Polymers · Thermodynamics · Surface chemistry

- [1] E. Donaldson, W. Alam, N. Begum, *Hydraulic Fracturing Explained: Evaluation, Implementation, and Challenges*, Gulf Publishing Company, Houston, 1<sup>st</sup> edition **2013**.
- [2] M. J. Economides, T. Martin, *Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production*, ET Publishing Inc., Houston, 1<sup>st</sup> edition **2008**.
- [3] Okon, O., *Hydraulic Fracturing (Fracking) - Procedures, Issues, and Benefits*, Petroleum Zones, Houston, 2<sup>nd</sup> edition **2015**.
- [4] J. Plank in *Biopolymers: General Aspects and Special Applications* (Ed: Steinbüchel, A.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 29–95.
- [5] J. Kramer, R. K. Prud'homme, P. Wiltzius, P. Mirau, S. Knoll, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, 266, 145.
- [6] T. Hurnaus, J. Plank, *Energy Fuels* **2015**, 29, 3601.
- [7] E. Callone, G. Carturan, M. Ischia, A. Sicurelli, *J. Mater. Res.* **2007**, 22, 3344.
- [8] D. Pasqui, L. Golini, C. D. Giovampaola, A. Atrei, R. Barbucci, *Bio-macromolecules* **2011**, 12, 1243.
- [9] Z. Zeng, J. Patel, S.–H. Lee, M. McCallum, A. Tyagi, M. Yan, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2681.
- [10] A. M. Rich, E. Bombarda, A. D. Schenk, P. E. Lee, E. H. Cox, A. M. Spuches, L. D. Hudson, B. Kieffer, D. E. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10405.
- [11] R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballester, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2005**, 38, 1315.
- [12] J. E. Ladbury, *Thermochim Acta* **2001**, 380, 209.
- [13] F. Loosli, L. Vitorazi, J.-F. Berret, S. Stoll, *Water Res.* **2015**, 80, 139.
- [14] C. J. Cadman, A. Pucci, F. Cellesi, N. Tirelli, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 993.
- [15] T. Kida, A. Nishiyama, Z. Hua, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimanoe, *Langmuir* **2014**, 30, 2571.
- [16] J. Guo, X. Liu, Y. Cheng, Y. Li, G. Xu, P. Cui, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 326, 138.
- [17] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.

Submitted: March 31, 2016

Accepted: May 25, 2016

## **Supporting Information**



### Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2016

### **An ITC Study on the Interaction Energy Between Galactomannan Biopolymers and Selected MO<sub>2</sub> Nanoparticles in Hydrogels**

Thomas Hurnaus and Johann Plank\*

### 1. Experimental Section

#### 1.1. Materials

Tetraisopropyl orthotitanate (> 97 %), tin(IV) chloride (99 %) and ammonium hydrogen carbonate (99 %) were purchased from Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany). Benzyl alcohol (99 %), sodium hydroxide (99 %), hydrochloric acid (aqueous, 32 wt.-%) and ammonia (aqueous, 25 wt.-%) were obtained from Merck (Darmstadt, Germany). Silicon powder (99 %, 325 mesh) was obtained from Sigma Aldrich (Steinheim, Germany). HPG (Galactasol<sup>®</sup> 474, molar degree of substitution for propylene oxide ~0.4 according to supplier information) and native GG (Galactasol<sup>®</sup> 274) were provided by Ashland (Covington/KY, USA). Further characterization using size exclusion chromatography produced the values for weight and number average molecular weight ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI) and radius of gyration ( $r_g$ ) as illustrated in **Figure S1** and **S3**. Deionized water additionally purified by a Nanopure Diamond water purification system (Thermo Scientific, Waltham, USA) was used in all experiments.

#### 1.2. Preparations

##### 1.2.1. TiO<sub>2</sub> NPs

Titania NPs were prepared following the procedure of Cadman *et al.*<sup>[1]</sup> There, water (182 mmol, 3.28 g) and hydrochloric acid (32 wt.-%, 34.2 mmol, 3.34 g) were added to 100 mL benzyl alcohol and mixed for 10 min. Then 13.0 g tetra isopropyl orthotitanate (45.6 mmol) were added slowly to the mixture under agitation. The resulting pale yellow suspension was stirred for 15 min at room temperature followed by heating to 80 °C for 5 and 60 min respectively to obtain nanoparticles of 6 and 10 nm diameter,

respectively while 15 nm particles were obtained by heating the suspension for 2 h at 100 °C. The suspensions were then added to diethyl ether (600 mL) to precipitate the NPs. The white precipitates were washed with diethyl ether (3 x 100 mL), redispersed in a 50:50 water/ethanol mixture (pH = 2) and dialysed at pH = 2 using a membrane with a MWCO of 6,000 – 8,000 g/mol (Spectrum Laboratories, Rancho Dominguez/CA, USA). Finally, any remaining alcohol was removed *via* high vacuum.

### 1.2.2. SnO<sub>2</sub> NPs

Stannia NPs were prepared by slightly modifying the hydrothermal method published by Kida *et al.*<sup>[2]</sup> A SnCl<sub>4</sub> solution (1 M, 40 mL) was added drop by drop to a (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> solution (1 M, 200 mL). The suspension obtained was left stirring overnight followed by separation of the white precipitate *via* centrifugation. The precipitate was washed with water (3 x 250 mL), redispersed in 500 mL for the 6 nm NPs (yielding a concentration of ~ 1.0 wt.-%) or 150 mL for the 10 nm NPs (yielding a ~ 3.0 wt.-% suspension) or 100 mL for the 15 nm NPs (yielding a ~ 5.0 wt.-% suspension) and adjusted to pH = 10 with ammonia. The resulting dispersion was then hydrothermally treated using a Teflon-lined stainless steel vessel under a pressure of 70 bar and a temperature of 200 °C. The vessel was placed into the preheated oven at 140 °C and heated within 45 min to 200 °C and then rolled for 3 h.

### 1.2.3. SiO<sub>2</sub> NPs

40 mL water were adjusted to pH = 13.5 (10 nm)/ pH = 12 (15 nm) by the dropwise addition of a mixture consisting of 1.0 g NaOH (40 mmol) and 0.18 mL 25 wt.-% aqueous ammonia solution (2.8 mmol) and heated to 70 °C. Then 1.0 g elemental

silicon (36 mmol) were added and the resulting suspension was stirred for 20 min followed by the addition of 4.0 g elemental silicon (0.14 mol). After the continuous addition of 20 mL sodium hydroxide solution (0.5 M) over a period of 4 h (addition rate of 5 mL/h) the suspension was kept stirring at 70 °C for 2 h. Afterwards, the blackish colloidal dispersion was cooled to room temperature and filtrated through a 0.8 µm filtration membrane in order to remove remaining silicon powder.<sup>[3]</sup>

### 1.2.4. Depolymerized GG or HPG for the ITC Experiments

GG or HPG of low molecular weight were prepared by heating an aqueous 5 g/L GG or HPG solution for 3 hours at 70 °C in the presence of 0.4 g/L (for GG) or 0.8 g/L (for HPG) sodium persulfate.

## 1.3. Characterization

### 1.3.1. Dynamic Light Scattering

Particle sizes were determined *via* dynamic light scattering (DLS) using a Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments, Worcestershire, United Kingdom). Measurements were repeated 50 times per sample and the average value was calculated. Each individual measurement consisted of 10 sub-runs and was taken at a temperature of 25 °C. Prior to each measurement, dust impurities were removed by filtration through a 0.2 µm filter (VWR, Darmstadt, Germany). Qualitative electric surface charge characterization of the nanoparticles dispersed in water was performed by measuring their electrophoretic mobility on the Zetasizer. Electrophoretic mobility was converted into a value for zeta potential by using the Smoluchowski relation.

### 1.3.2. X-Ray Diffraction

For the XRD measurements, aqueous NP suspensions were freeze-dried in high vacuum (0.37 hPa) on an Alpha 1-4 LDplus freeze-dryer (Christ, Osterode, Germany). XRD patterns were recorded using an AXS D8 diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany). The X-ray tube (Cu-K $\alpha$ ) was operated from 0.6° to 60° 2 $\theta$  with a step size of 0.08394°, a voltage of 30 kV and a current of 35 mA.

### 1.3.3. Transmission Electron Microscopy

TEM imaging was conducted on a JEM 2010 microscope (JEOL, Eching, Germany) equipped with a LaB<sub>6</sub> cathode. Samples were prepared by placing a drop of diluted NP dispersion (1 g/L) on a carbon-coated copper grid.

### 1.3.4. Solid Contents

Solid contents of the aqueous NP dispersions were determined using an infrared drying balance (MA35 from Sartorius AG, Göttingen, Germany). Drying conditions were 15 min at 90 °C. The values presented are the averages obtained from three separate measurements.

### 1.3.5. Size Exclusion Chromatography

Size exclusion chromatography (Alliance 2695 from Waters, Eschborn, Germany) equipped with RI detector 2414 (Waters) and an 18 angle dynamic light scattering detector (Dawn EOS from Wyatt Technologies, Santa Barbara/CA, USA) was used to separate HPG/GG on a precolumn and two Aquagel-OH 60 columns (Polymer



Laboratories, distributed by Varian, Darmstadt, Germany). Eluent was 0.2 M aqueous NaNO<sub>3</sub> solution (adjusted to pH = 9.0 with NaOH) at a flow rate of 1.0 mL/min. The value of  $dn/dc$  used to calculate  $M_w$  and  $M_n$  was 0.143 (value for guar gum).<sup>[4]</sup>

### 1.4. Instruments and Procedures

#### 1.4.1. Preparation of Base Gel

The base gel was prepared by adding 5.0 g polysaccharide to 1.0 L water under rapid agitation (500 rpm) with a KPG four blade stirrer. Agitation was continued for 60 min. Afterwards, the pH was adjusted either with aqueous sodium hydroxide or hydrochloric acid, as required. When the crosslinker was added as aqueous suspension, then the amount of water used to prepare the base gel was reduced to account for the amount of water introduced with the crosslinker.

#### 1.4.2. Crosslinking Procedure

For crosslinking, 0.1 wt.-% (relative to the base gel) of the crosslinker were added to the base gel from above under strong agitation (2,000 rpm) using a turbine vortex blade stirrer. Agitation continued until viscosity became high enough to close the vortex, however not longer than thirty seconds.

#### 1.4.3. Rheology

Rheology of the polysaccharide solutions was determined using a Couette type coaxial cylinder rotational viscometer (model PVS Rheometer from Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro/MA, USA). For each measurement, 30 mL of the solution

were poured into the rheometer cup. Afterwards, the shear stress (N/m<sup>2</sup>) was measured at shear rates of 3, 6, 30, 60, 100, 200, 300 and 600 s<sup>-1</sup> using a B5 type bob. Generally, the procedure followed a norm issued by the American Petroleum Institute, API RP 13M.<sup>[5]</sup>

#### 1.4.4. ITC Study of the NP-Polysaccharide Interactions

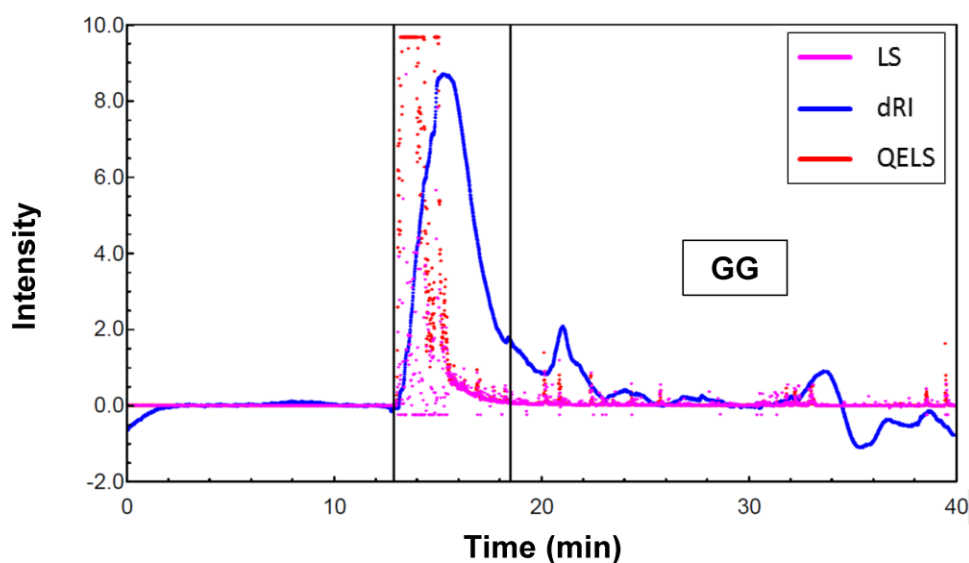
Determination of the thermodynamic parameters of NP – polysaccharide interactions was carried out using a MICROCAL™ PEAQ-ITC and MICROCAL™ VP-ITC (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK) calorimeter. In order to avoid viscous gels in the measurement cell, native GG (M<sub>n</sub> = 18,600 Da, M<sub>w</sub> = 27,280 Da) and HPG (M<sub>n</sub> = 12,180 Da, M<sub>w</sub> = 18,020 Da) were depolymerized as described in the experimental part. The NP dispersions and the depolymerized polysaccharides were dialyzed simultaneously into the same water buffer (pH = 2 for TiO<sub>2</sub>, pH = 9 for SnO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>) using separate 1 kDa cutoff dialysis membranes (Spectrum Laboratories, Inc., Rancho Dominguez, CA, USA) to minimize enthalpy changes from dilution processes and pH changes. Afterwards the NP dispersions and polysaccharide solutions were filtrated through a 5 µm filter (VWR, Darmstadt, Germany). Next, the polysaccharide solutions (140 – 270 µM) were titrated into the corresponding NP dispersions (1 – 6 µM) by 13 injections at 150 second intervals each. The sample cell was maintained at 25 °C. The molar concentration of the NP suspensions was calculated according to the following equation, using the density (d<sub>NP</sub>) and the average diameter (Φ<sub>NP</sub>) of the NPs:<sup>[6]</sup>

$$C_{NP,molarity} = \frac{\frac{C_{NP,\frac{g}{L}}}{d_{NP,\frac{g}{cm^3}}}}{\frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\Phi_{NP}}{2}\times 10^{-7}cm\right)^3}{6.02\times 10^{23}\frac{1}{mol}}}$$

The area under the peaks of the resulting heat profile was integrated, normalized by the concentrations and plotted against the molar ratio of polysaccharide to nanoparticle. The resulting binding isotherms were fitted by nonlinear regression using the single-site model. Stoichiometry of the interaction ( $n$ ), the equilibrium dissociation constant ( $K_D$ ) and the change in enthalpy ( $\Delta H$ ) were obtained during the fitting of all titration data. The change in Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) was calculated according to the equation  $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_D$ .

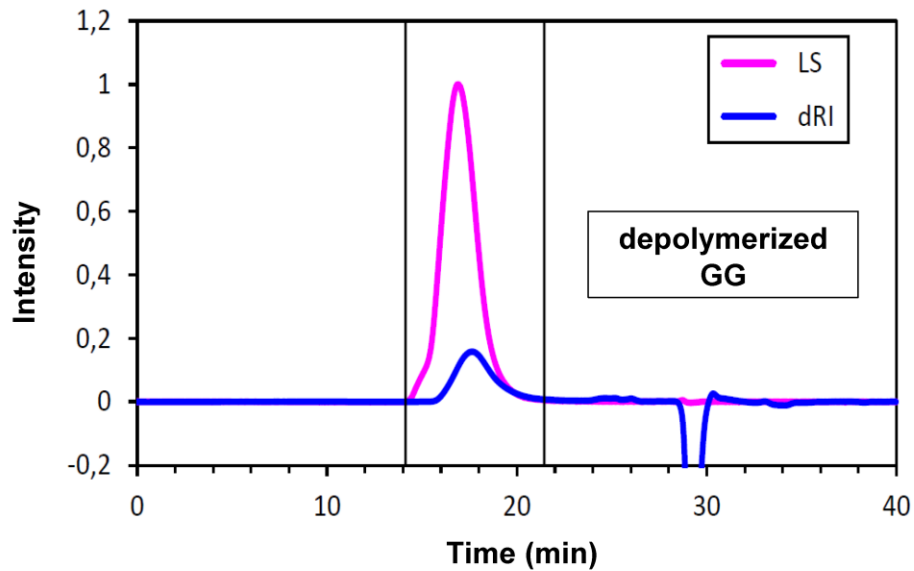
## 2. Results

### 2.1. Characterization of GG and HPG, before and after depolymerization



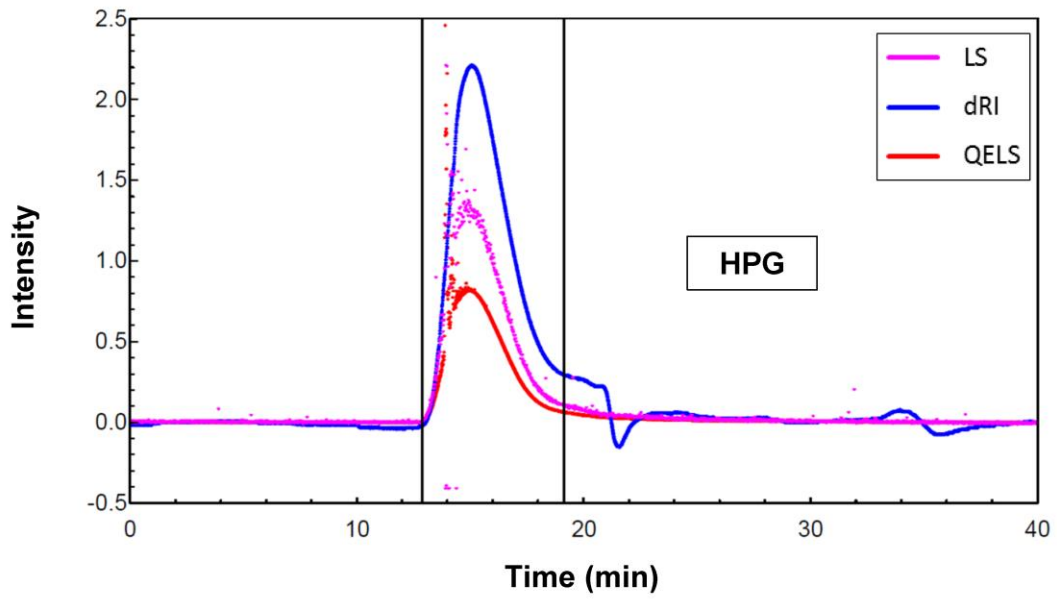
$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{g(z)}$ (nm)
6,000 ( $\pm 2\%$ )	1,300 ( $\pm 5\%$ )	4.6	135.4 ( $\pm 23\%$ )

Figure S1. GPC diagram of native GG using a 0.2 M aqueous  $\text{NaNO}_3$  adjusted to pH = 9 (Refractive index signal blue line, static light scattering signal red line and dynamic light scattering signal purple line). Table displays molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI) and radius of gyration ( $R_g$ ).



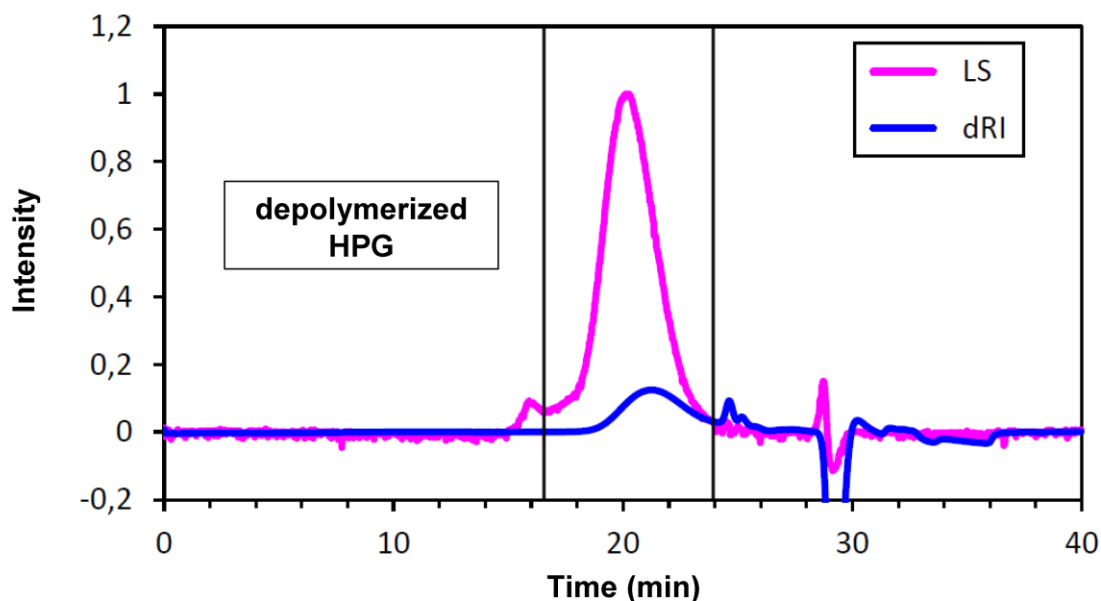
$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{g(z)}$ (nm)
27.3 ( $\pm 1$ %)	18.6 ( $\pm 1$ %)	1.5	27.8 ( $\pm 36$ %)

Figure S2. GPC diagram of depolymerized GG units using a 0.2 M aqueous  $\text{NaNO}_3$  adjusted to pH = 9 (Refractive index signal blue line, static light scattering signal red line and dynamic light scattering signal purple line). Table displays molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI) and radius of gyration ( $R_g$ ).



$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{g(z)}$ (nm)
1,300 ( $\pm 3\%$ )	1,100 ( $\pm 3\%$ )	1.2	174.6 ( $\pm 19\%$ )

Figure S3. GPC diagram of HPG using a 0.2 M aqueous  $\text{NaNO}_3$  adjusted to pH = 9 (Refractive index signal blue line, static light scattering signal red line and dynamic light scattering signal purple line). Table presents molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI) and radius of gyration ( $R_g$ ).



$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{g(z)}$ (nm)
18.0 ( $\pm 1\%$ )	12.2 ( $\pm 1\%$ )	1.5	28.3 ( $\pm 49\%$ )

Figure S4. GPC diagram of depolymerized HPG using a 0.2 M aqueous  $\text{NaNO}_3$  adjusted to pH = 9 (Refractive index signal blue line, static light scattering signal red line and dynamic light scattering signal purple line). Table presents molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI) and radius of gyration ( $R_g$ ).

For the native GG, the GPC measurements revealed a number average molecular weight  $M_n$  of 1,300 kDa and a weight average molecular weight  $M_w$  of 6,000 kDa associated with a broad molecular weight distribution (PDI = 4.6). For the ITC experiments, depolymerized guar gum obtained through the treatment of GG with sodium persulfate as oxidizing breaker was applied. This process depolymerizes the native GG to a  $M_w$  of 27.3 kDa, a  $M_n$  of 18.6 kDa and a PDI of 1.5. The non-treated HPG sample showed a very narrow molecular weight distribution (PDI = 1.2;  $M_w$  = 1,300 kDa;  $M_n$  = 1,100 kDa) which was maintained after depolymerization (PDI = 1.5;  $M_w$  = 18.0 kDa;  $M_n$  = 12.2 kDa), as evidenced from **Fig. S3** and **S4**.

## 2.2. Characterization of SnO<sub>2</sub> NPs *via* TEM

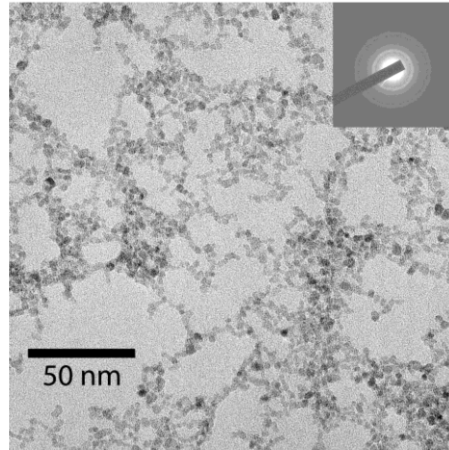


Figure S5. TEM image of 6 nm SnO<sub>2</sub> NPs with electron diffraction pattern (EDP) as inset.

## 2.3 Isothermal Titration Calorimetry

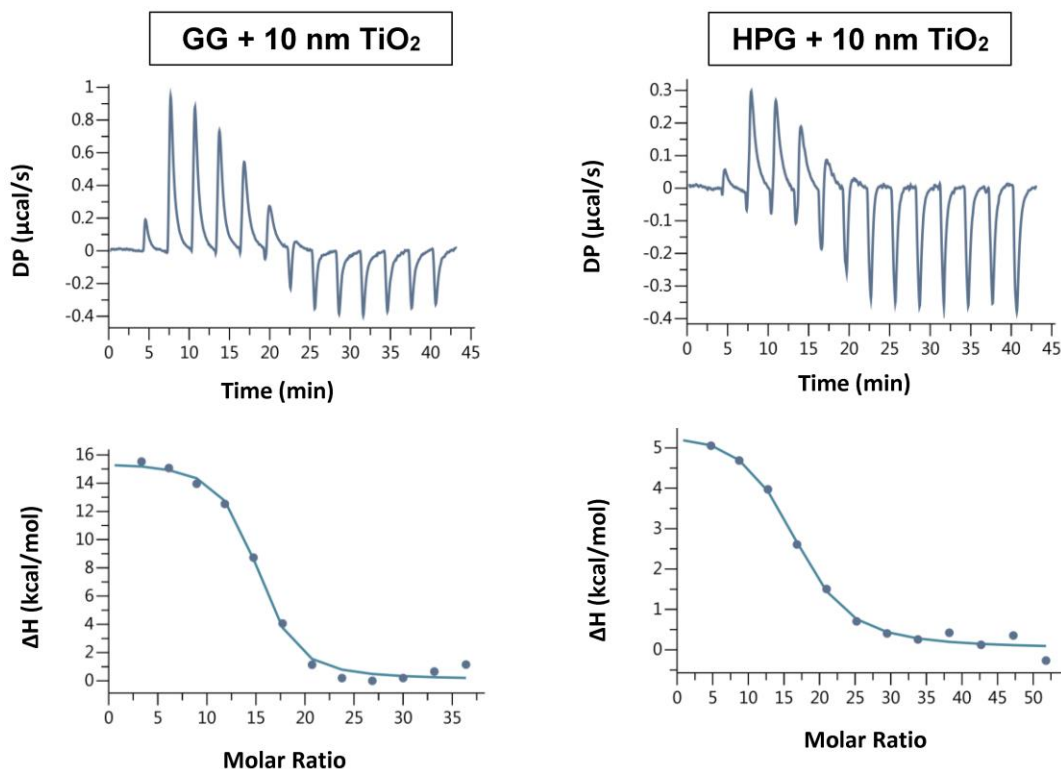


Figure S6. Binding isotherms and signature plot for the titration of 10 nm  $\text{TiO}_2$  (pH = 2) NPs with aqu. GG (left) and HPG (right) solution. Raw data (top) and integrated heat release/consumption (bottom) illustrated as a function of the molar ratio of GG/NP or HPG/NP respectively.

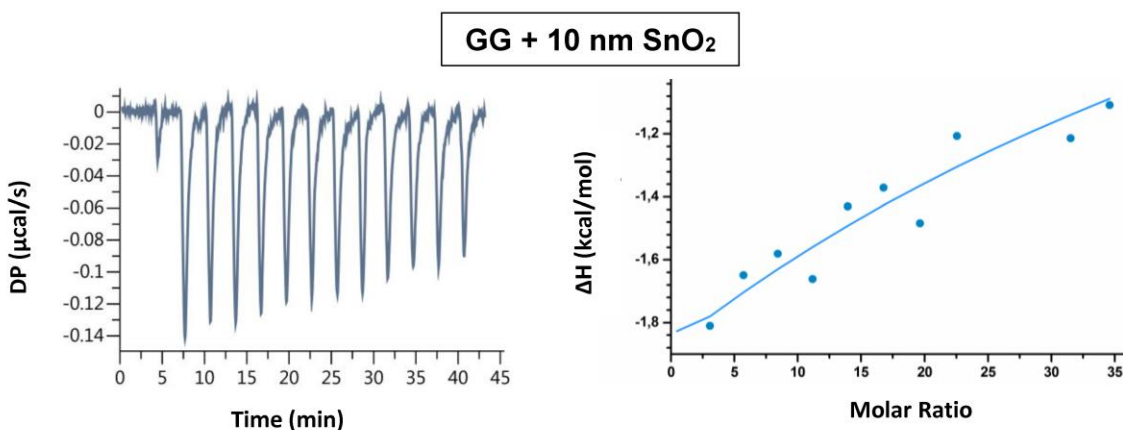
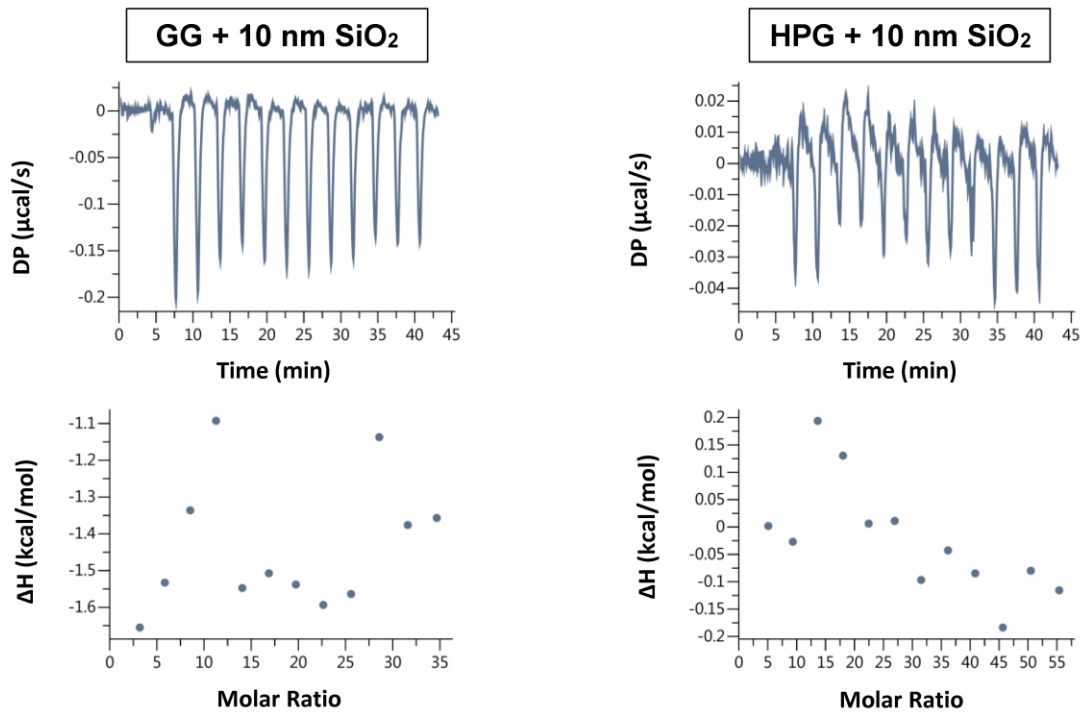


Figure S7. Binding isotherms and signature plot for the titration of 10 nm  $\text{SnO}_2$  (pH = 9) NPs with aqu. GG solution. Raw data (left) and integrated heat release/consumption (right) illustrated as a function of the molar ratio of GG/NP.





**Figure S8. Binding isotherms and signature plot for the titration of  $\text{SiO}_2$  (10 nm, pH = 9) NPs with aqu. GG (left) and HPG (right) solution. Raw data (top) and integrated heat release/consumption (bottom) illustrated as a function of the molar ratio of GG/NP or HPG/NP respectively.**

**References**

- [1] C. J. Cadman, A. Pucci, F. Cellési, N. Tirelli, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 993.
- [2] T. Kida, A. Nishiyama, Z. Hua, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimano, *Langmuir* **2014**, *30*, 2571.
- [3] J. Guo, X. Liu, Y. Cheng, Y. Li, G. Xu, P. Cui, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 138.
- [4] K. Jumel, S. E. Harding, J. R. Mitchell, *Carbohydr. Res.* **1996**, *282*, 223.
- [5] API Specification 13M: *Recommended Practice for the Measurement of Viscous Properties of Completion Fluids*, 1st edition, American Petroleum Institute: Washington, **2004**.
- [6] W. Li, J. Zhang, Y. Zhou, P. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5834.



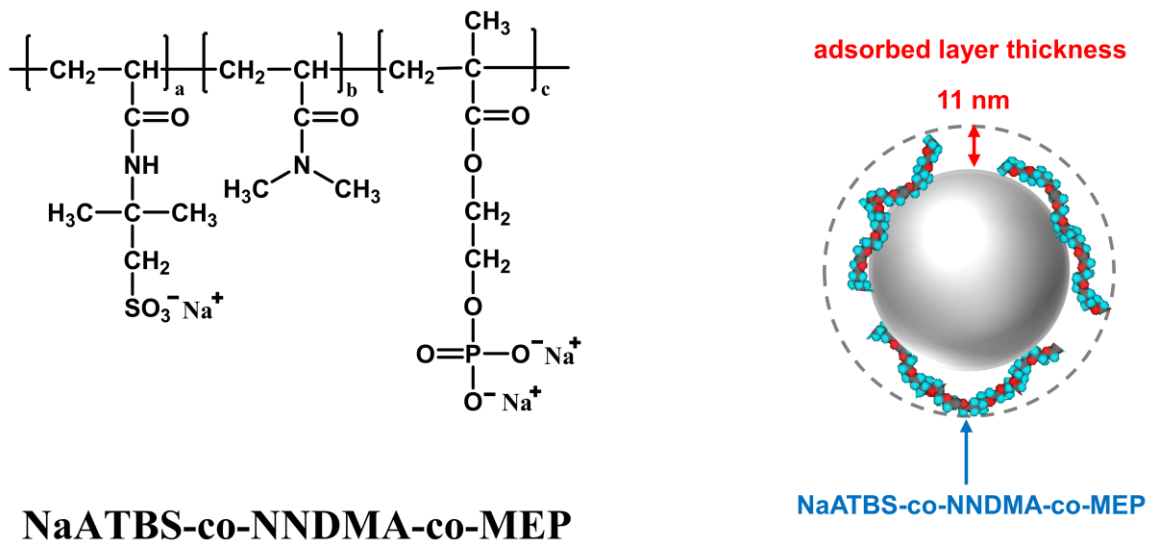
### 5.4. Synthese, Charakterisierung und Wirkmechanismus eines neuartigen phosphat-modifizierten ATBS-basierten Wasserretentionsmittels

Wie bereits in **Kapitel 3.3.4** beschrieben, verschlechtert sich die Wirkung des Zementwasserretentionsmittels ATBS-co-NNDMA durch kompetitive Adsorption in Anwesenheit anderer anionischer Additive wie zum Beispiel AFS oder ATBS-co-AA signifikant. Innerhalb dieser Veröffentlichung wurde daher die Möglichkeit geprüft, die Adsorption und folglich auch Wasserretentionswirkung durch Modifikation von ATBS-co-NNDMA mittels Phosphatankergruppen zu verbessern. Dazu wurden ATBS und NNDMA mit dem Monomer 2-Methacryloxyethylphosphat (MEP) radikalisch copolymerisiert. Die chemische Struktur des entsprechenden ATBS-co-NNDMA-co-MEP Terpolymers ist in **Abbildung 63** dargestellt.

Es zeigte sich, dass das phosphatmodifizierte FLA eine deutliche bessere Wasserretentionswirkung im Vergleich zu üblichem ATBS-co-NNDMA aufweist. Speziell in Zementschlämmen mit Meerwasser als Anmachwasser, in Anwesenheit von AFS, ATBS-co-AA sowie bei hohen Temperaturen bis zu ~ 150 °C konnte eine deutlich verbesserte Leistung beobachtet werden. Der Vergleich mit einem weiteren FLA, welches anstelle der Phosphatgruppen OH-Funktionalitäten trägt, verdeutlichte, dass die bessere Wasserretention auf die Phosphatierung zurückzuführen ist.

Anhand von Adsorptionsmessungen konnte eine für das phosphatbasierte FLA signifikant höhere Adsorption sowohl in An- als auch Abwesenheit anderer Additive als Grund für die bessere Wasserretention ausgemacht werden. Die Messung der adsorbierten Schichtdicken auf kationischen Polystyrol-Nanopartikeln mittels DLS zeigte, dass der Einbau der Phosphatgruppen eine Änderung der Adsorptionskonformation bedingt. Während die beiden nicht-phosphatierten FLA eine Schichtdicke von ~ 24 nm aufweisen, beträgt diese für das ATBS-co-NNDMA-co-MEP nur 11 nm. Demnach bewirken die Phosphatgruppen innerhalb des Polymers eine stärkere, flachere und schleppzugartige (sog. „train“) Adsorption (vgl. **Abbildung 63**). Diese ist deutlich robuster bei hohen Temperaturen, Ionengehalt und

kompetitiver Adsorption mit anderen anionischen Additiven, wodurch unter diesen Bedingungen höhere adsorbierte Mengen und folglich eine bessere Wasserretention realisiert werden kann.



**Abbildung 63:** Chemische Struktur (links) und Adsorptionskonformation (rechts) des phosphatbasierten Wasserretentionsmittels.

**Veröffentlichung #4**

***Synthesis, Characterization and Performance of a Novel  
Phosphate-Modified Fluid Loss Additive Useful in Oil  
Well Cementing***

**Thomas Hurnaus, Prof. Dr. Johann Plank**

**Journal of Natural Gas Science and Engineering, 36, 2016, 165-174.**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Natural Gas Science and Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jngse](http://www.elsevier.com/locate/jngse)

## Synthesis, characterization and performance of a novel phosphate-modified fluid loss additive useful in oil well cementing



Thomas Hurnaas, Johann Plank\*

Chair for Construction Chemistry, Department of Chemistry, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 July 2016  
 Received in revised form  
 5 September 2016  
 Accepted 9 October 2016  
 Available online 11 October 2016

#### Keywords:

Oil well cement  
 Fluid loss additive  
 Polymer  
 Adsorption  
 Adsorbed layer thickness

### ABSTRACT

A phosphate-modified terpolymer comprising of 2-acrylamido-2-tert-butyl sulfonic acid (ATBS), N,N-dimethyl acrylamide (NNDMA) and 2-(methacryloxy)ethyl phosphate (MEP) was synthesized by aqueous free radical copolymerization and evaluated as fluid loss additive (FLA) in oil well cement. Successful incorporation of MEP was confirmed via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, and molecular properties of the terpolymer were determined using size exclusion chromatography. It was found that the presence of phosphate anchor groups along the polymer backbone enhances the FLA's performance in cement slurries at high temperatures (up to 140 °C) and in sea water when compared with commonly used ATBS-co-NNDMA or its counterpart composed of ATBS, NNDMA and 2-(methacryloxy)ethanol which bears a hydroxyl instead of the phosphate functionality. The phosphate-modified FLA also revealed better effectiveness and robustness when combined with acetone–formaldehyde–sulfite (AFS) dispersant or ATBS-co-acrylic acid retarder. Adsorption measurements suggest that the superior fluid loss performance is owed to higher adsorption of the phosphated FLA. Measurements of the adsorbed layer thickness on cationic polystyrene particles indicate that the phosphated FLA adsorbs in a train-like conformation which results from the strong affinity of the phosphate anchor groups to the positively charged surface.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In oil and gas well cementing, steel pipes (casings) are placed into the borehole, and then the annular space between the casing and the borehole is sealed with a cement slurry in order to stabilize the borehole, keep the casing in place, prevent corrosion of the casing resulting from salt brine influxes and, most important, to avoid the migration of fluids upwards or downwards in the borehole to other formations ("zonal isolation") (Smith, 1990). To achieve this, the properties of the oil well cement slurry are tailored to the conditions existing in the wellbore through the addition of additives. For example, dispersants and retarders are employed to reduce the viscosity of the cement slurry and to delay its setting or thickening time, thus allowing pumpability over a distance of several kilometres. Furthermore, fluid loss additives (FLAs) are added to reduce uncontrolled water loss from the slurry while being pumped along a porous formation (Nelson and Guillot, 2006; Fink, 2003).

At higher temperatures, a synthetic FLA copolymer composed of the monomers 2-acrylamido-2-tert-butyl sulfonic acid (ATBS) and N,N-dimethyl acrylamide (NNDMA) is frequently applied. This anionic ATBS-co-NNDMA polymer provides fluid loss control by reducing filter cake permeability through polymer adsorption onto the positively charged surfaces of cement hydration products (adsorptive working mechanism) (Plank et al., 2006; Desbrières, 1993). However, when highly anionic dispersants such as acetone-formaldehyde-sulfite (AFS) polycondensate or retarders including 2-acrylamido-2-tert-butyl sulfonic acid-co-acrylic acid (ATBS-AA copolymer) are present in the cement slurry, then adsorption, and thus functionality, of the ATBS-co-NNDMA FLA which possess medium anionicity only is severely impeded. In its place, AFS or ATBS-co-AA occupy the surfaces of cement hydrates whereas most of the FLA copolymer remains dissolved in solution. Consequently, such competition for adsorption sites results in poor fluid loss control of the cement slurry which can lead to incomplete cement hydration and thus insufficient sealing of the borehole (Plank et al., 2009, 2013).

One approach to overcome the problem of reduced effectiveness of the FLA is to synthesize the ATBS-co-NNDMA copolymer by using the so called MADIX (= Macromolecular Design by the Interchange

\* Corresponding author.

E-mail address: [sekretariat@bauchemie.ch.tum.de](mailto:sekretariat@bauchemie.ch.tum.de) (J. Plank).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.10.011>

1875-5100/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

of Xanthates) method (Cadix et al., 2015). There, the copolymerization of ATBS and NNDMA is controlled by xanthates in order to produce diblock instead of alternating copolymers. This modification introduces strongly adsorbing blocks of sulfonate groups into the FLA which greatly enhance its adsorption and thus its effectiveness in the presence of other highly anionic additives such as AFS. However, this synthesis method is protected by a patent and also may result in a fluid loss polymer with lower molecular weight which decreases its performance at higher temperatures (Wilson et al., 2016).

Alternatively, the ATBS-co-NNDMA polymer can be modified with stronger anchor groups. For example, in previous works ATBS and NNDMA were copolymerized with vinyl phosphonic acid or maleic anhydride as additional comonomers resulting in ATBS-based FLAs with significantly enhanced adsorption and performance (Plank et al., 2007). So far, however, phosphate groups which exhibit a significantly stronger  $\text{Ca}^{2+}$  complexation potential than phosphonate, carboxylate or sulfonate groups (Amjad, 1987) have not yet been studied as potential candidates to improve the adsorption and thus the performance of synthetic FLAs.

For this purpose, a common ATBS-co-NNDMA FLA was modified with 2-(methacryloxy)ethyl phosphate (MEP) as comonomer in order to introduce a phosphate anchor group. The resulting ATBS-co-NNDMA-co-MEP terpolymer was characterized and probed with respect to its compatibility with AFS and ATBS-co-AA, respectively, and its temperature stability and performance in sea water based cement slurries was compared with that of commonly used ATBS-co-NNDMA and of ATBS-co-NNDMA-co-ME (ME = 2-(methacryloxy)ethanol) terpolymer which contains hydroxyl instead of phosphate groups. This comparison allowed to assess the effect of the phosphate anchor on the performance of the FLA. Furthermore, to elucidate the mechanism of action, adsorption of each individual admixture and of combinations were determined. Lastly, the adsorbed layer thickness of the FLAs on cationic polystyrene nanoparticles was measured *via* dynamic light scattering (DLS) to assess the influence of the phosphate anchor group on the adsorbed conformation and hence on the ability of the FLA to constrict the pores in the cement filter cake and to reduce fluid loss from cement.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

#### 2.1.1. Oil well cement

An oil well cement (“black label” from Dyckerhoff AG, Wiesbaden, Germany) corresponding to specification 10 A of the American Petroleum Institute (API) was used for this study (American Petroleum Institute, 2010). Its clinker composition was investigated *via* quantitative powder X-ray diffraction technique with Rietveld refinement (McCusker et al., 1999). The free lime (CaO) content was assessed using the extraction method according to Franke (Franke, 1941). The amounts of hemi-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) and of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) were determined by thermogravimetry while particle size distribution was evaluated employing laser granulometry. There, a  $d_{50}$  value of 11.0  $\mu\text{m}$  was obtained. Density (3.18 kg/L) was measured by helium pycnometry and the value for the surface area (3058  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) was captured by the Blaine method. The results are summarized in Table 1.

#### 2.1.2. Chemicals

2-Acrylamido-2-tert-butyl sulfonic acid (ATBS; AMPS® 2404 monomer; > 99% purity) was received from Lubrizol (Rouen, France). AMPS® is a registered trademark of the Lubrizol Corporation (Wickliffe, Ohio). Tetraethylene pentamine (purity 95%),

sodium hydroxide (> 98%) and sodium peroxodisulfate (> 99%) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany), while N,N-dimethylacrylamide (NNDMA; purity > 99%) and 2-(methacryloxy)ethanol (ME, > 99%) are acquired from Sigma-Aldrich (Munich, Germany). 2-(Methacryloxy)ethyl phosphate (MEP, purity > 91%) was obtained from Polyscience Europe GmbH (Hirschberg, Germany). Deionized water (DI water) purified by a Nanopure Diamond water purification system (Thermo Scientific, Waltham, USA) was used in all experiments.

#### 2.1.3. Synthesis and characterization of the FLAs

First, the  $\text{Ca}^{2+}$  salt of NNDMA and ATBS was prepared as reference FLA (CaATBS-co-NNDMA) following the description in a previous work (Plank et al., 2006). Furthermore, terpolymers of ATBS and NNDMA with either 2-(methacryloxy)ethyl phosphate (MEP) or 2-(methacryloxy)ethanol (ME) were synthesized by the same method. However, the process was slightly varied as the polymerization was performed in the presence of  $\text{Na}^+$  ions to avoid precipitation of the phosphate monomer with  $\text{Ca}^{2+}$  ions. In a typical preparation, 82.0 g (0.40 mol, 1.00 Eq.) of ATBS were dissolved in 680 mL of a degassed, 2.4 wt. % aqueous sodium hydroxide solution. This monomer solution has to be kept at all times at  $\text{pH} > 7$  and a temperature < 25 °C to avoid homopolymerization. Next, 24.1 g NNDMA (0.24 mol, 0.63 Eq.) and 2.5 g MEP (0.01 mol, 0.03 Eq.) or 1.6 g ME (0.01 mol, 0.03 Eq.) were added, whereby the pH of the combined monomer solution was adjusted to  $\text{pH} = 9.5$  through the addition of a 7.5 M sodium hydroxide solution. Then the temperature was raised to 60 °C and 0.8 g aqueous tetraethylene pentamine solution (21.8 wt. %, 0.90 mmol) and sodium peroxodisulfate initiator (1.2 g dissolved in 10 mL DI water) were added to the mixture to initiate polymerization. The temperature of the solution was kept for 2 h at 60 °C while stirring constantly. As a result of polymerization, the reaction mixture became increasingly viscous. In order to avoid a too viscous polymer solution, the reaction mixture was diluted with ~ 20 mL DI water every 5 min within the first 30 min of polymerization. Finally, the solution was cooled to room temperature yielding a viscous, yellowish polymer solution with a solid content of ~ 10 wt. % and a pH value of ~ 7. Chemical structures of the FLAs are illustrated in Fig. 1.

Molecular weights ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity Index (PDI) and hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ) of the synthesized FLAs were determined by size exclusion chromatography (SEC). There, an aqueous 0.2 M  $\text{NaNO}_3$  solution ( $\text{pH} = 9$ ) at a flow rate of 1.0 mL/min was applied as an eluant. The FLAs were dissolved in the eluant and filtered through a 5  $\mu\text{m}$  syringe filter (Pall Corporation, Cornwall, UK) prior to the measurement. Separation was performed on a Waters Alliance 2695 separation module equipped with an Aquagel® precolumn and two Aquagel-OH® 60 columns (from Polymer Laboratories, Santa Clara, California). Spectra were recorded with an RI detector (2414 from Waters, Eschborn, Germany) and an 18 angle dynamic light scattering detector (Wyatt Dawn EOS, Santa Barbara, California). For the evaluation of  $M_w$  and  $M_n$  a value for  $dn/dc$  of 0.156 mL/g (value for polyacrylamides) was applied (Huglin et al., 1989).

The anionic charge amounts of the FLAs were determined in 0.1 M NaOH and cement pore solution. There, the anionic polymer was titrated with poly(diallyl dimethylammonium chloride) as cationic polyelectrolyte using a Mutek PCD 03 pH apparatus from BTG Instruments GmbH (Hersching, Germany).

Table 2 illustrates the properties of all three FLAs.

#### 2.1.4. Synthesis and characterization of the AFS dispersant

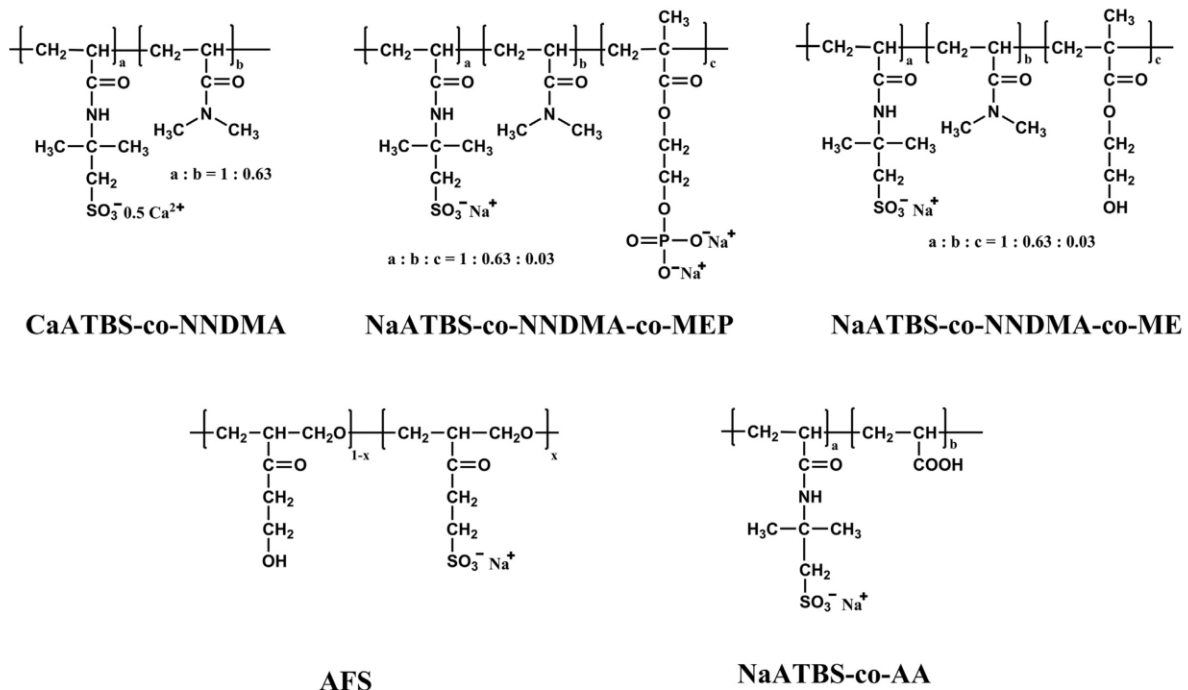
The AFS dispersant was synthesized and characterized according to Aignesberger and Plank as it is reported in previous work (Plank et al., 2006). The chemical structure of AFS is presented in Fig. 1, while its characteristic properties are illustrated in Table 2.



**Table 1**  
Phase composition, density and surface area as well as  $d_{50}$  value of the oil well cement used in the study.

$C_3S^a$ (wt. %)	$C_2S^b$ (wt. %)	$C_3A^c$ (wt. %)	$C_4AF^d$ (wt. %)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (wt. %)	$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ (wt. %)	$CaSO_4$ (wt. %)	free CaO (wt. %)	density (kg/L)	surface area ( $cm^2/g$ )	$d_{50}$ value ( $\mu m$ )
59.3	19.5	1.7	14.1	4.6 <sup>e</sup>	0.2 <sup>e</sup>	–	<0.3	3.18	3058	11

<sup>a</sup>  $C_3S$ : tricalcium silicate ( $Ca_3(SiO_4)O$ ).  
<sup>b</sup>  $C_2S$ : dicalcium silicate ( $Ca_2SiO_4$ ).  
<sup>c</sup>  $C_3A$ : tricalcium aluminate ( $Ca_3Al_2O_6$ ), cubic polymorph.  
<sup>d</sup>  $C_4AF$ : tetra calcium aluminate ferrite ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ).  
<sup>e</sup> Measured by thermogravimetry.



**Fig. 1.** Chemical structures of CaATBS-co-NNDMA, NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, NaATBS-co-NNDMA-co-ME, AFS and NaATBS-co-AA.

**Table 2**  
Characteristic properties ( $M_w$ ,  $M_n$ , PDI,  $R_{H(z)}$  and anionic charge amount in 0.1 M sodium hydroxide and cement pore solution respectively) of the applied additives.

Polymer	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{H(z)}$ (nm)	Anionic charge amount (C/g)	
					0.1 M NaOH	Cement pore solution
CaATBS-co-NNDMA	720,000	560,000	1.3	26.9	454	409
NaATBS-co-NNDMA-co-MEP	530,000	390,000	1.4	20.2	435	403
NaATBS-co-NNDMA-co-ME	650,000	470,000	1.4	18.9	442	428
AFS	110,000	19,000	5.7	10.5	442	321

2.1.5. NaATBS-co-AA retarder

NaATBS-co-AA copolymer (tradename SCR-100<sup>®</sup>, Halliburton GmbH, Celle, Germany) was used as retarder within this study (Fig. 1).

2.2. Instruments and procedures

2.2.1. Preparation of the cement slurries

Preparation of the cement slurries was performed according to API Specification 10 B (American Petroleum Institute, 2010). There, the additives were dissolved in the mixing water and placed into a

blade-type blender (Waring Laboratory Science, Torrington, Connecticut). Then the cement powder was added within 15 s at a water-to-cement (w/c) ratio of 0.44 for the slurry, while mixing at 4,000 rpm. Finally, the suspension was sheared at 12,000 rpm for 35 s.

2.2.2. Synthetic sea water preparation

Preparation of synthetic sea water was performed according to the American Standard for Testing Materials (ASTM D1141) (ASTM International, 2013). The corresponding composition of this synthetic sea water is illustrated in Table 3.

**Table 3**

Composition of the synthetic sea water prepared according to ASTM D1141-98.

Salt	Concentration (g/L)
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	11.09
CaCl <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	1.32
KCl	0.70
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
NaHCO <sub>3</sub>	0.20
KBr	0.10

### 2.2.3. Cement fluid loss at $T < 100$ °C

At temperatures below 100 °C, cement fluid loss was determined statically (non-stirred) following API RP 10B procedure using a high temperature high pressure filter press (OFI Testing Equipment, Houston, Texas). All slurries were prepared at 27 °C according to section 2.2.1 and prior to filtration were homogenized for 20 min in an atmospheric consistometer (Chandler Engineering, Tulsa, Oklahoma) at the desired test temperature. Filtration was carried out at 70 bar differential pressure through a 325 mesh metal sieve (22.6 cm<sup>2</sup>) placed at the bottom of the cell. The corresponding filtrate volume was collected within 30 min, doubled according to API RP 10B and designated as the API fluid loss of the slurry.

### 2.2.4. Cement fluid loss at $T \geq 100$ °C

At temperatures  $\geq 100$  °C, cement fluid loss was assessed dynamically (stirred) using a high temperature, high pressure (HTHP) stirred fluid loss cell (model 7120 from Chandler Engineering, Tulsa, Oklahoma). There, the cement slurry was heated up to the desired temperature within 30 min under constant stirring at 150 rpm and a pressure of 35 bar. When the test temperature was reached, stirring was halted and filtration was carried out in the same way as described in section 2.2.3.

### 2.2.5. Polymer adsorption on cement

The amount of each polymer adsorbed on cement was determined according to the depletion method, i.e. the amount of polymer retained *via* adsorption on cement was calculated from the difference between the polymer concentration added to the cement slurry and the amount of non-adsorbed polymer found in solution. The non-adsorbed polymer concentration was assessed in the filtrate collected from the fluid loss measurements. Prior to the fluid loss tests, the cement slurries were homogenized for at least 20 min (see section 2.2.3 and 2.2.4). During this homogenization step, an adsorption equilibrium is reached as is indicated by the fact that adsorption of the additives was the same for the cement slurry stirred for 20 min and for a freshly prepared, non-homogenized slurry which was investigated immediately after preparation.

For cement slurries containing only FLA, the non-adsorbed amount of FLA in the filtrate was assessed *via* total organic carbon (TOC) analysis (Elementar High TOC II with CO<sub>2</sub> detector, Hanau, Germany) which allows to calculate the adsorbed amount of polymer on cement. For slurries containing both FLA and AFS, the non-adsorbed amount of FLA in the filtrate was determined by total nitrogen (TN) analysis (Elementar High TOC II equipped with NO detector). The adsorbed amount of AFS can be obtained by subtracting the carbon content from the sum of carbon originating from both FLA and AFS present in the filtrate as captured *via* TOC analysis from the carbon content derived from the TN analysis and converting the remaining carbon to AFS content. For the binary system comprising the FLA and the ATBS-co-AA retarder, the adsorbed amounts of each polymer were calculated from the ratio of C:N in the filtrate according to equation as follows:

$$x = \frac{\frac{C}{N}(\text{filtrate}) - \frac{C}{N}(\text{retarder})}{\frac{C}{N}(\text{FLA}) - \frac{C}{N}(\text{retarder})}$$

where x denotes the percentage of FLA in the filtrate.

In TOC and TN analysis, the alkaline cement filtrate containing the non-adsorbed polymer was diluted with 0.1 M HCl at a ratio of 1:10 (v/v). Final pH of the solution was ~ 2.

### 2.2.6. Adsorbed layer thickness

The adsorbed layer thickness ( $\delta$ ) of the FLAs was measured *via* dynamic light scattering using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, England) as described in previous work (Tiemeyer et al., 2014). There, different concentrations (0 – 400 mg/L) of the FLA were added to an aqueous 50 mg/L suspension of monodisperse polystyrene nanoparticles modified with zinc palmitate to attain a positive surface charge. As eluant, 0.1 M NaOH was applied to simulate the alkaline environment present in a cement slurry. Upon adsorption the particle size of the polystyrene nanoparticles ( $d_p$ , initially  $75.5 \pm 0.5$  nm) increases until a maximum particle size was reached which represents the point of saturated adsorption ( $d_s$ ). The adsorbed layer thickness of the corresponding FLA was calculated according to following equation:

$$\delta \text{ (nm)} = \frac{d_s \text{ (nm)} - d_p \text{ (nm)}}{2}$$

### 2.2.7. Cement slurry thickening time

Thickening time of the cement slurry was determined following API RP 10B (American Petroleum Institute, 2010) using a HPHT (high pressure high temperature) consistometer (model 8240) from Chandler. The slurry was poured into the steel vessel and rotated at a speed of  $150 \pm 15$  rpm. Within 45 min temperature and pressure were increased linearly to 80 °C and 400 bar respectively. At the same time, the consistency of the slurry (expressed as Bearden units of consistency, Bc) was recorded. The thickening time represents the time elapsed from the initial application of pressure and temperature to the time at which the slurry reaches a consistency of 70 Bc which is considered as too thick to pump.

### 2.2.8. Hydrolysis experiment with MEP monomer

To study the hydrolytic stability of the MEP monomer at 60 – 140 °C a vial holding the monomer dissolved in D<sub>2</sub>O at pH = 13 (adjusted with NaOD) was placed into a 500 mL teflon liner (OFITE part # 175–60) and transferred to a steel grade 316 ageing cell (OFITE part # 175–60). A pressure of 35 bar was applied and the cell was heated for 6 h at 60, 100 or 140 °C. Subsequently, the cell was removed from the oven and cooled with water to room temperature.

### 2.2.9. MEP incorporation into ATBS-co-NNDMA

For the assessment of MEP incorporation into ATBS-co-NNDMA 60 g of the terpolymer solution (10 wt. %) were slowly added to an excess of 300 mL tetrahydrofuran (THF). The precipitated polymer was removed and the organic phase where MEP monomer is well soluble was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> followed by the enrichment on a rotary evaporator. Finally, the amount of MEP contained in the residue was quantified by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

### 2.2.10. <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy

<sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectra were obtained using an AVANCE-III 400 MHz NMR spectrometer (Bruker BioSpin GmbH, Karlsruhe, Germany). The spectra were referenced internally to D<sub>2</sub>O which

was used as solvent.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Synthesis of ATBS-co-NNDMA-co-MEP terpolymer

For copolymerization with ATBS and NNDMA, the amount of MEP was chosen at 3 mol. % with respect to ATBS in order to avoid a potential retardation effect of the new FLA due to the high affinity of the phosphate groups to  $\text{Ca}^{2+}$ . At this MEP content, the phosphate-modified FLA reveals a similar thickening time at 80 °C and 400 bar, compared to the slurry holding unmodified CaATBS-co-NNDMA copolymer (Table 4).

Successful incorporation of MEP into the terpolymer was assessed via extraction of non-reacted MEP from polymer solution in tetrahydrofuran which via  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy was found to be free of MEP within the limits of detection (see Fig. 2).

#### 3.2. Molecular properties of the synthesized FLAs

First, all synthesized FLAs were characterized with respect to their molecular weights ( $M_w, M_n$ ), polydispersity, hydrodynamic radius ( $R_h$ ) and their anionic charge amounts. The results are displayed in Table 2. All FLAs exhibit weight average molecular weights between ~ 0.5 and 0.75 mio g/mol, with CaATBS-co-NNDMA showing the highest value of 720 kDa. Apparently, incorporation of MEP or ME slightly reduces the molecular weights of the corresponding FLAs, as the terpolymers exhibit molecular weights of 530 kDa (for MEP terpolymer) and 650 kDa (for ME terpolymer), respectively. However, the polydispersity values of 1.3–1.4 for all polymers are excellent.

Evaluation of the copolymerization parameters for all monomers ( $Q, e$  values according to the scheme developed by Alfrey and Price) (Alfrey and Price, 1947) as shown in Table 5 revealed that ME can copolymerize well with ATBS or NNDMA respectively, leading to a statistical distribution of ME monomer along the ATBS-co-NNDMA chain. Unfortunately, for MEP the  $Q, e$  values were not available from literature. However, they can be approximated from 2-(methacryloxy) ethane sulfonic acid (MES) which exhibits a  $Q$  value of 1.09 and an  $e$  value of 0.25 (Table 5) (Greenley et al., 1989). Such  $e$  value is inverse to that of NNDMA, suggesting an alternating copolymerization of MEP with NNDMA. Conversely, the similar  $e$  values of ATBS and MEP limit alternating copolymerization of these two monomers and in fact promote the formation of blocks of MEP and ATBS within the terpolymer. However, MEP was applied at 3 mol. % only relative to ATBS, thus encouraging alternating arrangement of the three monomers in the terpolymer. Furthermore, the high  $Q$  value of MES (and supposedly also of MEP) increases the termination potential during copolymerization which explains the slightly lower molecular weights of the corresponding terpolymer, as has been observed in the SEC analysis (see Table 2).

Finally, the anionic charge amounts of all FLA polymers were determined. They were found to be high resulting from the large content of sulfonate groups contained in the polymers. A decrease was noticed in cement pore solution, owed to the interaction with

$\text{Ca}^{2+}$  ions present there. Furthermore, incorporation of only 3 mol. % MEP or ME relative to ATBS into the terpolymer did not much affect the anionic charge amounts, as was expected.

#### 3.3. Fluid loss control performance of the FLAs

Next, the fluid loss control properties of the FLA polymers were determined. Fig. 3 demonstrates that, at a dosage of 0.5% by weight of cement (bwoc) which presents a common addition rate used in the field, the phosphate-modified NaATBS-co-NNDMA-co-MEP exhibits the best fluid loss performance of all polymers tested (34 mL vs. 44 mL for CaATBS-co-NNDMA and 46 mL for NaATBS-co-NNDMA-co-ME).

The same trend was observed using synthetic sea water as mixing water (Fig. 4). There, again the phosphate-modified FLA revealed the lowest fluid loss (90 mL vs. 102 mL for NaATBS-co-NNDMA-co-ME and 130 mL for CaATBS-co-NNDMA).

An analysis of the adsorbed amounts on cement of all FLAs revealed that they coincide nicely with the fluid loss values (Figs. 3 and 4), i. e. the higher the adsorbed amounts, the lower the fluid loss in the filtration test. The data confirm that the newly synthesized terpolymers containing MEP or ME also work on the basis of adsorption on cement, as has been demonstrated before for the CaATBS-co-NNDMA copolymer (Plank et al., 2007).

#### 3.4. High temperatures fluid loss performance

The influence of the phosphate anchor group on the FLA's performance at 100 – 140 °C was assessed in the presence of NaATBS-co-AA retarder (see Fig. 5). There, again the phosphate-modified NaATBS-co-NNDMA-co-MEP consistently outperformed both CaATBS-co-NNDMA and NaATBA-co-NNDMA-co-ME, thus confirming the superior high temperature effectiveness of the phosphate-modified terpolymer. At the temperature of ~ 140 °C all copolymers revealed weaker fluid loss performance, owed to a conformational change of the polymer trunk, as was previously reported by our group (Tiemeyer and Plank, 2014).

The excellent high temperature stability of the phosphate-modified FLA came as a surprise, because the phosphate and methacrylate esters contained in MEP have the potential to hydrolyse under the extremely alkaline conditions of a cement slurry. To check on this effect, a potential hydrolysis of the polymer was investigated via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

#### 3.5. Hydrolytic stability of MEP monomer

For the new FLA to perform well at elevated temperatures (up to ~ 150 °C), the phosphate holding monomer needs to possess high temperature stability under the strongly alkaline conditions of a cement slurry (pH ~ 13). For this reason, the hydrolytic stability of MEP monomer was assessed via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy after ageing at 60, 100 and 140 °C for 6 h in  $\text{D}_2\text{O}$  at pH = 13. If alkaline hydrolysis of the phosphoric or carboxylic ester groups had occurred, then new signals or a significant shift of existing signals should occur in the  $^1\text{H}$  NMR spectra. However, no such new or shifted signals were observed after ageing the MEP solution (spectra not shown here), thus confirming the hydrolytic stability of the phosphate monomer MEP at high temperature.

#### 3.6. Effectiveness in presence of AFS dispersant

The high adsorption ability of the phosphate-modified FLA becomes even more obvious in combinations with AFS dispersant. There, it became apparent that the dispersant significantly impedes the effectiveness of conventional CaATBS-co-NNDMA or of NaATBS-

**Table 4**  
Thickening times of cement slurries ( $w/c = 0.44$ ) holding 0.5% bwoc of different FLA polymers, determined at 80 °C and 400 bar.

Cement slurry	Thickening time (hh:mm)
neat	01:11
+ CaATBS-co-NNDMA	01:27
+ NaATBS-co-NNDMA-co-MEP	01:32
+ NaATBS-co-NNDMA-co-ME	01:21

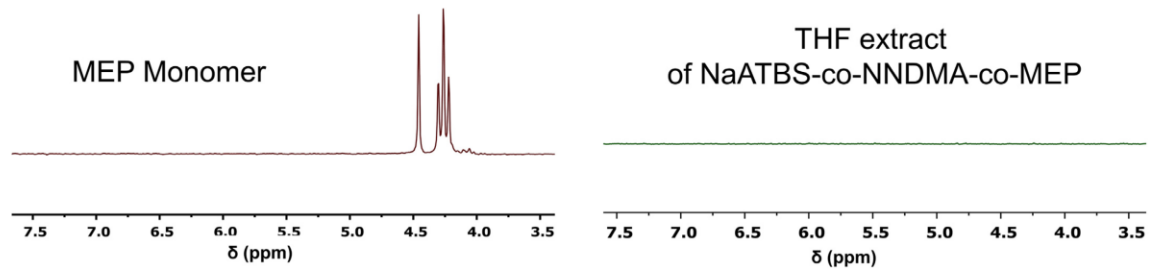


Fig. 2. <sup>31</sup>P NMR spectrum of 2-(methacryloxy)ethyl phosphate (MEP) and of the residue contained in the THF extract.

Table 5

Copolymerization parameters Q and e of the monomers used for the preparation of the FLAs (Tiemeyer and Plank, 2014).

Monomer	Q	e
ATBS	0.39	0.22
NNDMA	0.41	- 0.26
ME	1.78	- 0.39
2-(Methacryloxy)ethane sulfonic acid	1.09	0.25

co-NNDMA-co-ME, as is illustrated in Fig. 6. For example, for the cement slurry holding CaATBS-co-NNDMA the fluid loss increases from 44 mL to 76 mL when AFS was added. Accordingly, the retained amount of CaATBS-co-NNDMA decreased from 83% to 56% of dosage added. Apparently, strong competitive adsorption between CaATBS-co-NNDMA and AFS dispersant occurs, resulting in displacement of the FLA from the surface of cement. For the NaATBS-co-NNDMA-co-ME terpolymer, the negative effect of AFS is even more pronounced as it leads to a fluid loss value of 160 mL only. Note that in the absence of AFS, this FLA achieved a fluid loss of as low as 46 mL.

In contrast to this, the fluid loss performance of the phosphate-modified FLA NaAMPS-co-NNDMA-co-MEP is not at all affected by AFS (Fig. 6). In the presence of this dispersant it achieves the same

fluid loss volume of 34 mL as before without AFS, thus suggesting excellent robustness in combination with other anionic cement additives. Fig. 6 also suggests that the higher robustness is owed to strong and stable adsorption on cement which is relatively independent of the presence of dispersant.

### 3.7. Effectiveness in presence of NaATBS-co-AA retarder

Similar compatibility experiments as with AFS dispersant were conducted with a commercial, common cement retarder based on NaATBS-co-AA. The results are displayed in Fig. 7.

Again, it was found that the phosphate-modified FLA exhibits excellent performance stability when combined with this admixture whereas the two other FLAs partially loose in effectiveness. The trends observed again correspond well with the adsorbed amounts of each FLA polymer, thus confirming the mechanism based on adsorption.

The results obtained in the compatibility tests indicate a significant advantage of the novel phosphate-modified terpolymer over conventional FLAs because its dosage does not increase in combination with dispersants or retarders, as occurs most often (Plank et al., 2013). Keeping in mind that FLA polymers typically represent the most expensive part of an oil well cement slurry because of the significant dosage required and the high unit cost,

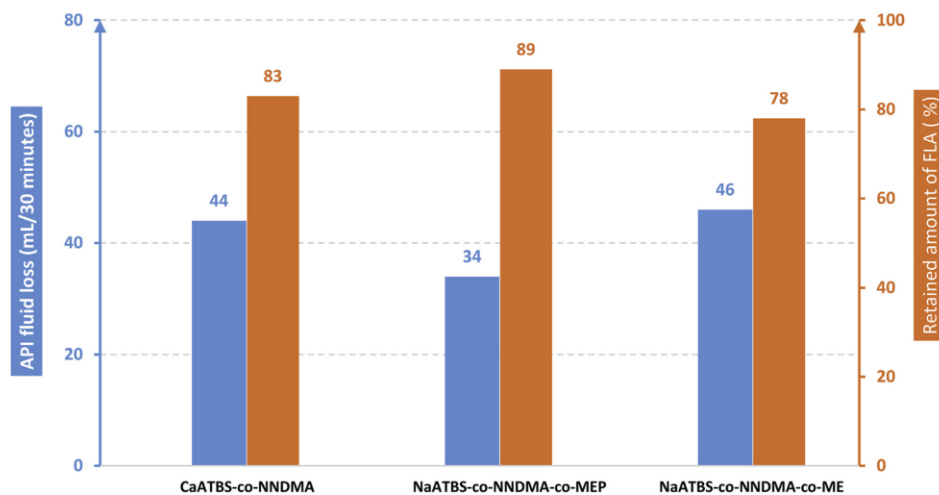


Fig. 3. API fluid loss (blue bars) at 27 °C and adsorbed amounts (orange bars) of different FLA polymers (dosage: 0.5% bwoc) in cement slurry (w/c = 0.44) prepared from DI water. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

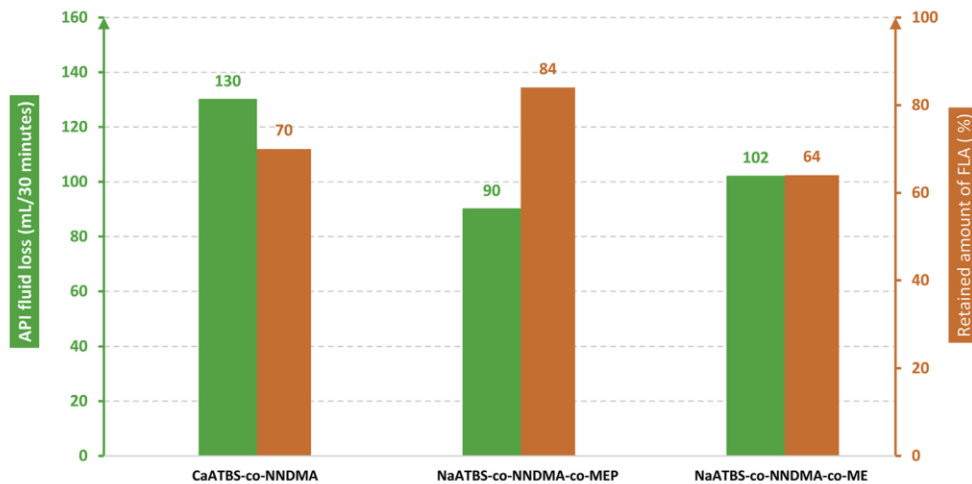


Fig. 4. API fluid loss (green bars) at 27 °C and adsorbed amounts (orange bars) of different FLA polymers (dosage: 0.5% bwoc) in cement slurry (w/c = 0.44) prepared from sea water. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

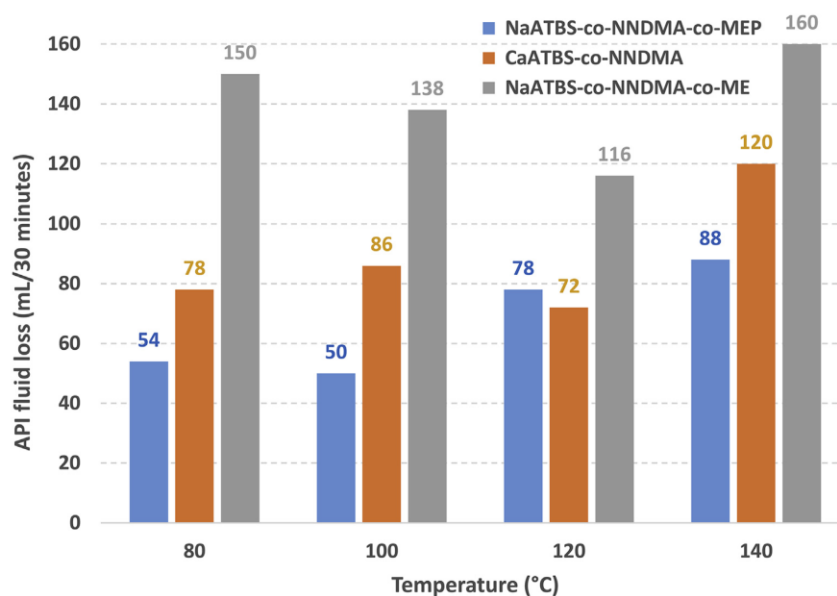


Fig. 5. Comparison of API fluid loss values of NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, CaATBS-co-NNDMA and NaATBS-co-NNDMA-co-ME respectively at 80 – 140 °C (DI water, dosages: FLA 0.5% bwoc, ATBS-co-AA retarder 0.1% bwoc).

such excellent robustness of the phosphate terpolymer bears weight.

### 3.8. Adsorbed conformation and FL effectiveness of the FLAs

The fluid loss and adsorption experiments presented above (see 3.3, 3.6 and 3.7) suggest an exceptionally high affinity of the phosphate-modified FLA to the surface of cement. In order to verify this assumption, the concentration-dependent adsorbed layer thickness of all FLAs were determined using cationic, monodisperse and spherical polystyrene nanoparticles dispersed in 0.1 M NaOH.

The adsorbed layer thicknesses were assessed from the increase in the particle diameter after addition of the FLA. Generally, the size of the polystyrene nanoparticles increases until a point of saturation is reached (=maximal adsorbed layer thickness of the FLA).

Fig. 8 displays the results for the adsorbed layer thicknesses of NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, NaATBS-co-NNDMA-co-ME and CaATBS-co-NNDMA. There, it can be observed that the phosphate-modified FLA exhibits a particularly low adsorbed layer thickness of 11 nm only, as compared to ~ 24 nm for both NaATBS-co-NNDMA-co-ME and CaATBS-co-NNDMA. The lower adsorbed layer thickness of the phosphated FLA suggests that this polymer attains a mostly

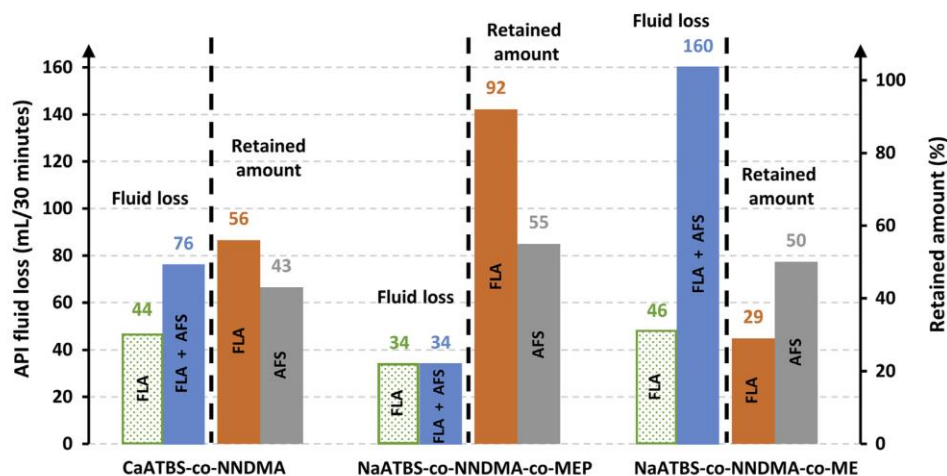


Fig. 6. API fluid loss without (green bars, as obtained from Fig. 3) and with AFS (blue bars) at 27 °C; retained amount of FLA (orange bars) and AFS (grey bars) for different FLA polymers (dosages: FLA 0.5% bwoc, AFS 0.2% bwoc) determined in the cement slurry containing both FLA and AFS. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

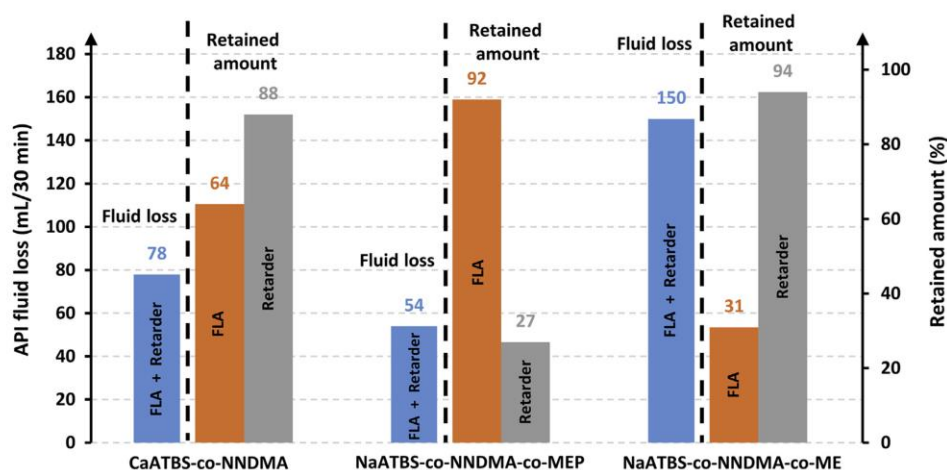


Fig. 7. API fluid loss (blue bars) and retained amounts of FLA (orange bars) and NaATBS-co-AA retarder (grey bars) for different FLA polymers at 80 °C (dosages: FLA 0.5% bwoc, retarder 0.1% bwoc) determined in the cement slurry containing both FLA and retarder. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

stretched, flat adsorbed conformation (so-called “train” mode), plausibly as a result of the strong affinity of the divalent phosphate groups towards the cationic particle surface. Opposite to this, the two non-phosphated FLAs are less tightly bound to the surface and adsorb in loops, thus leading to larger layer thicknesses, as is illustrated in Fig. 9. The results suggest that the phosphate group, albeit present in a small amount only, clearly presents a conformation anchor for the FLA on cement. It greatly enhances its adsorption ability and thus explains its better fluid loss performance.

4. Conclusions

This study suggests that incorporation of minor amounts

(~ 2 mol. %) of 2-(methacryloxy)ethyl phosphate ester monomer into a conventionally synthesized ATBS-co-NNDMA polymer can greatly improve its fluid loss performance in both fresh and sea water, its high temperature stability and its compatibility (robustness) in combination with other cement additives such as dispersants or retarders.

Mechanistic investigations revealed that the improvement is owed to the higher adsorption of the phosphate-modified FLA which derives from the strong affinity of the divalent phosphate group to cationic adsorption sites present on the surface of cement. This high affinity causes the polymer to become more robust in case of competitive adsorption from other additives and to attain a particularly flat adsorbed conformation on the surface of cement. In this way, modification by phosphatization of the FLA presents an

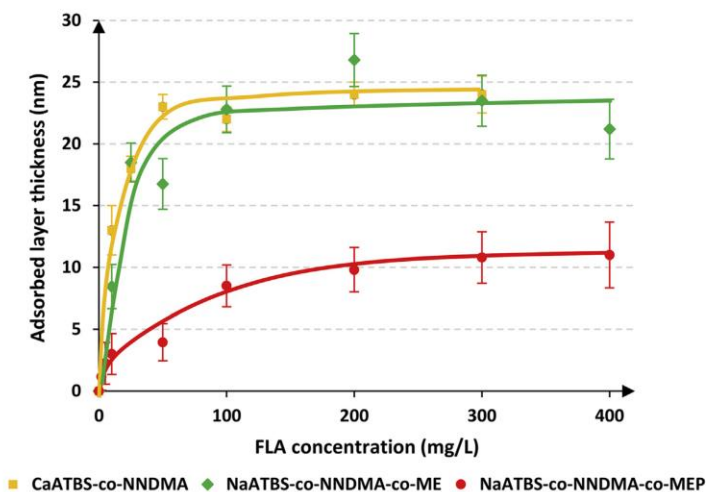


Fig. 8. Concentration-dependent adsorbed layer thicknesses of CaATBS-co-NNDMA, NaATBS-co-NNDMA-co-ME and NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, determined on cationic polystyrene nanoparticles.

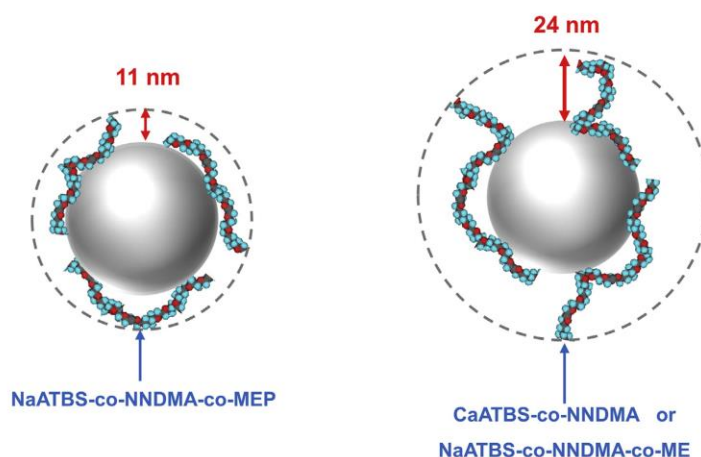


Fig. 9. Adsorbed conformations of NaATBS-co-NNDMA-co-MEP (left; “train” mode) vs. that of CaATBS-co-NNDMA and NaATBS-co-NNDMA-co-ME (right; “loop” mode).

interesting alternative to previously tested routes involving MADIX polymerization technique and modification with phosphonate groups.

Lastly, our concept might also be useful to improve the performance of other cement additives such as agents for free water control or additives against gas migration.

**Acknowledgments**

The authors are grateful to Lubrizol Company for the supply of ATBS monomer and Dyckerhoff AG for the API Class G “black label” cement. Also, Halliburton Celle is thanked for providing a sample of SCR-100® retarder.

**References**

Alfrey, T., Price, C., 1947. Relative reactivities in vinyl copolymerization. *J. Polym. Sci.*

2, 101–106.  
 American Petroleum Institute, 2010. API Specification 10A, 24th ed. American Petroleum Institute, Washington.  
 Amjad, Z., 1987. The influence of polyphosphates, phosphonates, and poly(-carboxylic acids) on the crystal growth of hydroxyapatite. *Langmuir* 3, 1063–1069.  
 ASTM International, 2013. ASTM D1141-98 – standard practice for the preparation of substitute ocean water. ASTM Int. Conshohocken.  
 Cadix, A., Wilson, J., Barthelet, C., Phan, C., Poix, C., Dupuis, P., Harrison, S., 13–15 April 2015. Diblock copolymers: a new Class of fluid loss control additive for oilfield cementing. In: SPE-173758-MS Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, TX.  
 Desbrieres, J., 1993. Cement cake properties in static filtration. Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability. *Cem. Concr. Res.* 23, 347–358.  
 Fink, J.K., 2003. Oil Field Chemicals. Gulf Professional Publishing, Burlington/MA.  
 Franke, B., 1941. Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 247, 180–184.  
 Greenley, R.Z., 1989. Q and e values for Free Radical Copolymerization of Vinyl Monomers and Telogens. In: Brandrup, J., Immergut, E.H. (Eds.), *Polymer Handbook*, third ed. Wiley, New York, pp. 267–275 (Chapter 2).

- Huglin, M.B., 1989. Specific refractive Index increments of polymers in dilute solution. In: Brandrup, J., Immergut, E.H. (Eds.), *Polymer Handbook*, third ed. Wiley, New York, pp. 409–485 (Chapter 7).
- McCusker, L.B., VonDreele, R.B., Cox, D.E., Louër, D., Scardi, P., 1999. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* 32, 36–50.
- Nelson, E.B., Guillot, D., 2006. *Well Cementing*, second ed. Schlumberger Dowell, Sugar Land/TX.
- Plank, J., Brandl, A., Zhai, Y.N., Franke, A., 2006. Adsorption behavior 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. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 4341–4347.
- Plank, J., Brandl, A., Lummer, N.R., 2007. Effect of different anchor groups on adsorption behavior 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. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3889–3894.
- Plank, J., Dugonjić-Bilić, F., Lummer, N.R., 2009. Modification of the molar anionic charge density of acetone-formaldehyde-sulfite dispersant to improve adsorption behavior and effectiveness in the presence of CaAMPS®-co-NNDMA cement fluid loss polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 2018–2024.
- Plank, J., Tiemeyer, C., Bülichen, D., Lummer, N.R., 2013. A review of synergistic and antagonistic effects between oilwell-cement additives. *SPE Drill. Complet.* 28, 398–404.
- Smith, D.K., 1990. *Cementing*, vol. 4. Society of Petroleum Engineers, New York. SPE Monograph (Chapter 1).
- Tiemeyer, C., Plank, J., 2014. Impact of temperature on the solution conformation and performance of AMPS- and AHPs-based fluid loss polymers in oil well cement. *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* 69, 1131–1140.
- Tiemeyer, C., Lange, A., Plank, J., 2014. Determination of the adsorbed layer thickness of functional anionic polymers utilizing chemically modified polystyrene nanoparticles. *Colloids Surf. A* 456, 139–145.
- Wilson, J., Destarac, M., Cadix, A., 2016. Preparation of amphiphilic block polymers by controlled radical micellar polymerisation. *Eur. Pat.* EP2780383 B1.





### 5.5. Untersuchung der Adsorption von nichtionischen Celluloseethern auf Zement

Innerhalb dieser Veröffentlichung wurde die Interaktion von nichtionischen Celluloseethern (niCEs) mit Zement anhand der sog. „solution depletion method“ untersucht. Generell wird bei dieser Art der Adsorptionsmessung eine Lösung des adsorbierenden Stoffes (Adsorbat) bekannter Konzentration mit Zement vermischt und nach entsprechender Homogenisierung zentrifugiert. Die zurückgehaltene Menge des Adsorbats wird durch die Differenz zwischen Ausgangskonzentration und Konzentration im Überstand bestimmt.

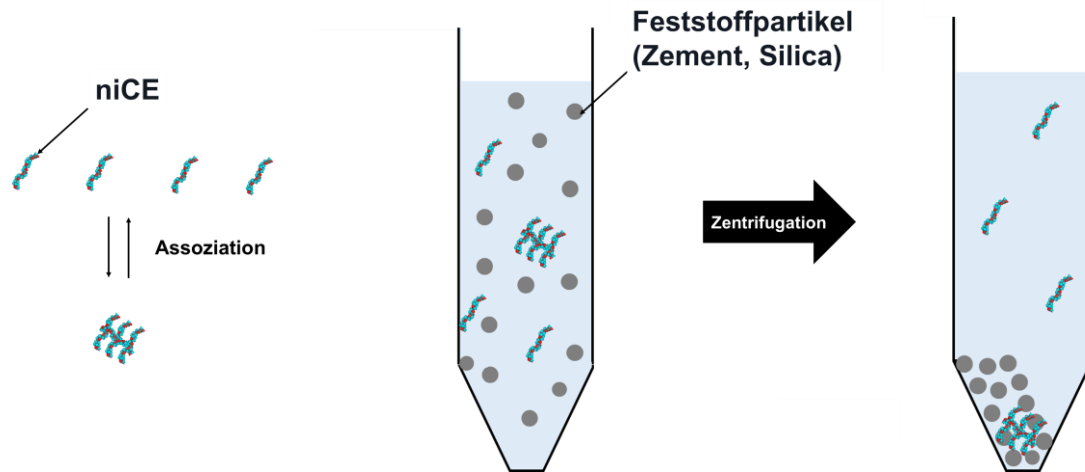
Anhand dieser Methode konnte für verschiedene Methylhydroxyethylcellulosen (niCEs) mit einem DS-Grad von 1.8 eine Konzentrationsdifferenz von ~ 5 % beobachtet werden. Mit abnehmender Substitution der niCE nahm die zurückgehaltene Menge leicht zu (~ 20 % bei DS-Grad = 1.4). Viele wissenschaftliche Veröffentlichungen machten ähnliche Beobachtungen und postulierten aufbauend darauf eine Adsorption der niCEs auf Zement. Dabei wurde vermutet, dass die mit abnehmendem DS-Grad häufiger vorhandenen OH-Funktionalitäten über Wasserstoffbrückenbindungen oder Calcium-Komplexierung eine Adsorption auf Zement herbeiführen können und so ihre Wasserretentionswirkung oder auch Verzögerung der Hydratation entfalten (vgl. **Kapitel 3.3.5**).

Die innerhalb dieser Arbeit durchgeführte Variation der Parameter wie beispielsweise Partikelgröße, Zementklinkerphasenzusammensetzung, w/z-Wert, Substitution und Molmasse der niCEs warf aber Zweifel an dieser Interpretation auf. Im Speziellen wurde beobachtet, dass die zurückgehaltene Menge unabhängig von der Oberfläche der Zementpartikel ist, mit zunehmendem w/z-Wert abnimmt und bei Erhöhung der niCE-Konzentration keine Sättigung erreicht. Dieses Verhalten unterscheidet sich grundlegend von dem adsorbierender Additive wie zum Beispiel Polycarboxylat-Fließmittel (PCE), deren Adsorption unabhängig vom w/z-Wert mit zunehmender Partikeloberfläche ansteigt und eine Sättigung in Form einer *Langmuir*- oder *Freundlich*-Isotherme aufweist.

Des Weiteren konnte mit Silica als inertem Modellsystem, welches gemäß Quarzkristall-Mikrowaage-, AFM- und Ellipsometrie-Messungen mit niCEs nicht interagiert [277], eine vergleichbare Abtrennung wie mit Zement realisiert werden. Auch eine Änderung des Zeta-Potentials, die bei einem Adsorptionsprozess gewöhnlich auftritt, lag bei Zugabe der niCEs zur Silicadispersion nicht vor. Anhand dieser Ergebnisse und der Beobachtung, dass die in Celluloseethern vorhandene Monomereinheit D-Glucose keinerlei zurückgehaltene Mengen und damit Adsorption zeigte, konnte gefolgert werden, dass die Zentrifugation eine mechanische Abtrennung der niCE Moleküle bewirkt, was eine Adsorption nur vortäuscht (vgl. **Abbildung 64**).

Als bevorzugt abgetrennte Spezies konnten mittels DLS-Messungen polydisperse Assoziate der ohnehin bereits sehr großen niCE Moleküle ( $R_h \sim 20$  nm) ausgemacht werden. Diese entstehen aufgrund von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen sowie hydrophoben Interaktionen der mittels *Williamson'scher* Ethersynthese eingeführten Substituenten. Dabei nimmt die Anzahl an Assoziaten mit abnehmender Substitution (DS-Grad) zu, was die eingangs beschriebene Abhängigkeit der zurückgehaltenen Menge an niCE vom DS-Grad erklärt.

Anhand dieser Ergebnisse konnte gefolgert werden, dass niCEs nicht auf Zement adsorbieren. Die Verzögerung der Hydratation sowie die Wasserretention von niCEs in Zementschlämmen kann daher nicht, wie in vielen Studien postuliert, auf einem Adsorptionsprozess beruhen. Vielmehr bestätigten sich Studien von *Marlière et al.* [156], *Bülichen et al.* [157] und *Del Buffa et al.* [278], wonach die Wasserretentionswirkung auf einer physikalischen Verstopfung von Zementfilterkuchenporen durch Assoziate und die Verzögerung auf einem reduzierten Ionen- sowie Wasserzutritt zu den Zementklinkerphasen zurückzuführen ist.



**Abbildung 64:** Veranschaulichung der mechanischen Abtrennung von niCE-Assoziaten innerhalb des Zentrifugationsschrittes bei der solution depletion method.

**Veröffentlichung #5**

***Adsorption of Non-Ionic Cellulose Ethers on Cement  
Revisited***

**Thomas Hurnaus, Prof. Dr. Johann Plank**

**Cement and Concrete Research, 2016, im Review-Verfahren.**

## Manuscript Details

<b>Manuscript number</b>	CEMCON_2016_1121
<b>Title</b>	Adsorption of Non-ionic Cellulose Ethers on Cement Revisited
<b>Article type</b>	Research paper

### Abstract

Current literature suggests that non-ionic cellulose ethers (niCEs) adsorb on cement. However, no experimentally supported mechanistic explanation has yet been offered. This paper attempts to clarify whether such interaction occurs indeed. First, a review of previous literature on this subject is presented followed by a number of experiments investigating the solution depletion of niCEs from cement slurries. It was found that the retained amounts of niCEs on cement are generally quite low, decrease with increasing w/c-ratio and are independent of the composition and surface area of cement. Moreover, D-glucose, cellulose's monomeric unit, was not retained by silica as model substrate, and the zeta-potential of the silica suspension did not change upon addition of niCEs. We conclude that niCEs do not adsorb on cement through electrostatic or hydrophobic interactions or hydrogen bonding. Instead, the large niCE associates are simply screened-off from the liquid during the separation process used to determine adsorption.

<b>Corresponding Author</b>	Johann Plank
<b>Corresponding Author's Institution</b>	Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München
<b>Order of Authors</b>	Thomas Hurnaus, Johann Plank
<b>Suggested reviewers</b>	Robert Baumann, Philippe COUSSOT, Nicolas ROUSSEL, Roger Zurbruggen, Walther Burchard

## Submission Files Included in this PDF

### File Name [File Type]

Cover Letter CCR.docx [Cover Letter]

Manuscript.docx [Manuscript File]

Figure 1.tif [Figure]

Figure 2.tif [Figure]

Figure 3.tif [Figure]

Figure 4.tif [Figure]

Figure 5.tif [Figure]

Figure 6.tif [Figure]

Figure 7.tif [Figure]

Figure 8.tif [Figure]

Figure 9.tif [Figure]

Figure 10.tif [Figure]

Figure 11.tif [Figure]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

## Adsorption of Non-ionic Cellulose Ethers on Cement Revisited

Thomas Hurnaus and Johann Plank\*

Chair for Construction Chemistry, Department of Chemistry, Technische Universität München

Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany

sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

### Abstract

Current literature suggests that non-ionic cellulose ethers (niCEs) adsorb on cement. However, no experimentally supported mechanistic explanation has yet been offered. This paper attempts to clarify whether such interaction occurs indeed. First, a review of previous literature on this subject is presented followed by a number of experiments investigating the solution depletion of niCEs from cement slurries. It was found that the retained amounts of niCEs on cement are generally quite low, decrease with increasing w/c-ratio and are independent of the composition and surface area of cement. Moreover, D-glucose, cellulose's monomeric unit, was not retained by silica as model substrate, and the zeta potential of the silica suspension did not change upon addition of niCEs. We conclude that niCEs do not adsorb on cement through electrostatic or hydrophobic interactions or hydrogen bonding. Instead, the large niCE associates are simply screened-off from the liquid during the separation process used to determine adsorption.

### Keywords

Cellulose ether, cement, adsorption, depletion, zeta potential

### 1. Introduction

Non-ionic cellulose ethers (niCEs) represent an important class of admixtures for the construction industry as they are deployed in underwater concrete, wall renders and plasters, joint compounds for gypsum board panelling, floor screeds, cementitious tile adhesives, self-levelling underlayments, water proofing membranes and various other dry-mix mortar formulations. There, they serve to provide water-retention, anti-settling properties, viscosity and air entrainment.<sup>[1]</sup> Among the most frequently used niCEs are methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) and methyl hydroxypropyl cellulose (MHPC).<sup>[2-4]</sup> Their first synthesis dates back to the pioneering works of *Dreyfus, Lilienfeld* and *Leuchs*.<sup>[5-7]</sup> Accordingly, natural cellulose gained from cotton or wood is treated with sodium hydroxide, followed by etherification of its hydroxyl functionalities with alkyl halides such as methyl chloride (this reaction is commonly known as *Williamson's* ether synthesis), and purified by hot water extraction of the by-product NaCl. Following this procedure, industrial production in Germany began in the 1920s and in the United States in the 1930s.<sup>[8]</sup>

Today, the industrial process which is based on a heterogeneous reaction involving a solid phase (cellulose fibers) immersed in concentrated NaOH brine or ionic liquids and a gas (CH<sub>3</sub>Cl) results in heterogeneously composed, polydisperse niCEs containing highly substituted hydrophobic and less substituted, hydrophilic and semi-crystalline parts of the cellulose fibers.<sup>[9]</sup> However, the number and distribution of substituents along the cellulose chain clearly influences its properties such as viscosity, water retention, retardation and air entrainment. For example, it has been observed that a higher degree of substitution (DS) results in improved water retention and decreased retardation.<sup>[10,11]</sup> Another study reveals that the type of substituent is crucial for the water transport and the development of the microstructure of fresh and hardened cement.<sup>[12]</sup> Furthermore, it has been reported that the molecular weight of niCEs influences both water retention and rheological properties in mortars. Accordingly, mortar consistency was increased and water retention was improved by niCEs possessing higher molecular weights.<sup>[13]</sup>



In spite of such extensive research on the influence of niCE composition and chemistry on cement properties<sup>[14]</sup>, the mechanism underlying the interaction with cement is still not clear. In particular, current literature diverges significantly on the question whether niCEs adsorb on cement or not. One major group of researchers ascribes effects such as water retention, viscosifying and retardation to adsorption of niCEs on cement. For example, *Grosseau et al.* studied the influence on the properties of fresh mortar caused by different addition modes of MHPC to the mixing water. According to them, the addition method impacts adsorption of the niCE and thus influences water retention and rheology of fresh mortar.<sup>[15]</sup> Also, in other studies, retardation and rheology modification of cement pastes was also attributed to the adsorption of niCEs on cement hydration products.<sup>[16,17]</sup>

The proponents of the adsorption model offer different theoretical concepts to explain adsorption including the formation of complexes between the hydroxyl groups of niCEs and metal ions present on the surface of cement, or electrostatic and hydrophobic interactions, or hydrogen bonds.<sup>[14]</sup> Their assumption that niCEs do in fact adsorb on cement is based on experiments revealing solution depletion of niCEs. In those experiments, a cement slurry is mixed with the corresponding niCE and then is either filtrated off or centrifuged. Here and in other studies, from the amount of niCE still present in the filtrate or supernatant, respectively, the “adsorbed” amount of niCE was calculated.<sup>[14-17]</sup> However, such experiment only allows to quantify the amount of niCE which has been removed from the liquid phase. It does not tell whether this depletion occurred *via* adsorption or simply by physical retention of the large niCE macromolecules entrapped between the cement particles in the filtercake whereby the niCE simply is screened off. In line with these considerations are recent reports by *Coussot et al.* who found out that niCEs are composed of polydisperse aggregates which may easily plug filter cake pores during the filtration process. Such blocking effect could also explain the water retention capability of niCEs.<sup>[18,19]</sup> Therefore, in the experiments from above the retention of niCEs mistakenly might have been assigned to adsorption, whereas in fact it may be based on an entirely different mechanism. These thoughts are supported

by very early works from *Schweizer* and from *Jenni et al.* who, using very smart experimental concepts, demonstrated that in gypsum- or cement-based mortars, niCEs can freely migrate with the water e.g. to the surface of the render.<sup>[20-22]</sup> Such migration occurring in significant amounts as shown by *Schweizer* and *Dewald* clearly excludes adsorption as a main process.<sup>[20-22]</sup>

As a result of these contradicting reports, the goal of this study was to clarify experimentally whether niCEs in fact do adsorb on cement or not; and in case that they actually adsorb, which mechanism is responsible for their adsorption. In our experiments, the depletion method using centrifugation for liquid/solid separation was given particular attention because in previous works this process was mostly used to determine adsorption. Adsorption measurements utilizing different niCEs, cements and water-to-cement (w/c) ratios were performed and the adsorption of niCEs on silica flour as model system was probed. These results were correlated with data from zeta potential measurements of the solid particles used as adsorbens as well as with the molecular properties of the niCEs. Based on these results, a better understanding of the nature of interaction between niCEs and cement was sought.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

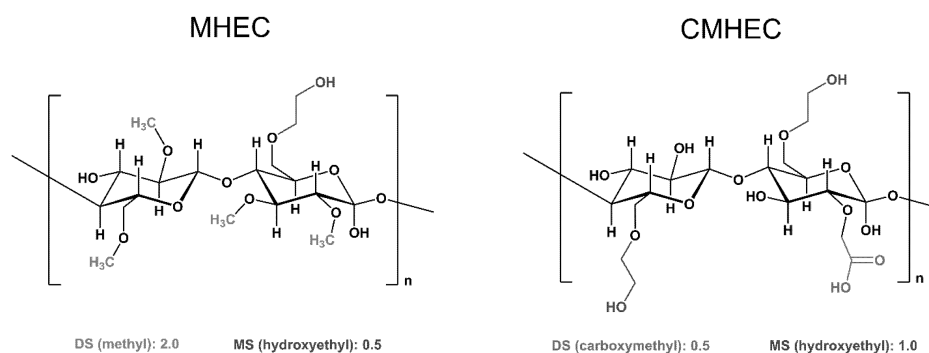
#### 2.1.1 Cellulose ether samples

Different methylhydroxyethyl cellulose (MHEC) ether samples supplied by SE Tylose GmbH & Co KG (Wiesbaden, Germany) were studied. **Table 1** lists their commercial names and acronyms, their degree of substitution (DS methyl), molar degree of substitution (MS hydroxyethyl), intrinsic viscosity  $\eta$ , viscosity average molecular weight  $M_v$ , hydrodynamic radius  $R_h$  and specific anionic charge amount determined in synthetic cement pore solution (SCPS).

Apart from the niCEs, a commercial sample of carboxymethyl hydroxyethyl cellulose (CMHEC, commercial name HC 50 NP2, supplied by SE Tylose) exhibiting a degree of substitution (DS carboxymethyl) of 0.43 and a molar degree of substitution (MS hydroxyethyl) of 1.01 was studied as well. Its molecular weight was quantified *via* size exclusion chromatography. There, the CMHEC sample (concentration: 2 g/L) was dissolved in aqueous 0.2 M NaNO<sub>3</sub> solution (adjusted with NaOH to pH = 9) as eluant and injected at a flow rate of 1.0 mL/min. After separation on a Waters Alliance 2695 module equipped with an Aquagel® precolumn and two Aquagel-OH® 60 columns (from Polymer Laboratories, Santa Clara, California), SEC spectra were captured using an RI detector 2414 (Waters, Eschborn, Germany) and an 18 angle dynamic light scattering detector (Wyatt Dawn EOS, Santa Barbara, California). To calculate the molecular weights, a  $dn/dc$  of 0.159 mL/g (value for hydroxyethyl cellulose) was applied.<sup>[23]</sup> The SEC analysis produced molar masses of  $260 \pm 3$  kDa for  $M_w$  (weight average molecular weight) and  $150 \pm 2$  kDa for  $M_n$  (number average molecular weight) while the hydrodynamic radius ( $R_h$ ) was  $4.6 \pm 0.1$  nm. Charge titration revealed a specific anionic charge amount of  $-236 \pm 18$  C/g in SCPS.

Generally, all cellulose ether solutions were prepared in de-ionized water (DI water, purified by a Nanopure Diamond water purification system from Thermo Scientific, Waltham, USA) and stirred

continuously at room temperature for at least 24 hours in order to achieve complete dispersion and hydration of the corresponding cellulose ether. **Figure 1** exemplifies the general structures of MHEC and CMHEC.



**Figure 1:** Chemical structures of MHEC (left) and CMHEC (right).

**Table 1:** Characteristic properties (DS, MS,  $\eta$ ,  $M_v$ ,  $R_h$  and anionic charge amount in SCPS) for the niCEs used in this study.

Commercial name	Acronym	DS * (methyl)	MS * (hydroxyethyl)	$\eta$ ** (mL/g)	$M_v$ (Da)	$R_h$ (nm)	Specific charge amount in SCPS (C/g)
<b>MHB 10.000 P2</b>	niCE1	1.81	0.15	756	314,000	22	~ 0
<b>MB 60.000 P2</b>	niCE2	1.83	0.09	953	436,000	23	~ 0
<b>MHS 150.000 P4</b>	niCE3	1.61	0.28	1,046	498,000	26	~ 0
<b>MHE 150.000 P4</b>	niCE4	1.39	0.20	1,132	557,000	29	~ 0

\* supplier information

\*\* intrinsic viscosity measured on an *Ubbelohde* viscometer

### 2.1.2 Silica

Silica flour (Millisil® W12) was provided by Quarzwerke GmbH (Frechen, Germany). Its oxide composition, density, specific surface area and average particle size ( $d_{50}$  value) is tabulated in **Table 2** (supplier information).

**Table 2:** Oxide composition, density, specific surface area and  $d_{50}$  value of the silica flour sample used.

Silica sample	SiO <sub>2</sub> (wt. %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt. %)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt. %)	CaO + MgO (wt. %)	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O (wt. %)	density (kg/L)	surface area, Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	$d_{50}$ value (µm)
Millisil® W12	99.0	0.3	0.05	0.1	0.2	2.65	3,800	16

### 2.1.3 Cement

Four ordinary Portland cement samples, CEM I 42.5 N, CEM I 52.5 N and CEM I 52.5 R (Milke® basic, classic and plus from HeidelbergCement, Geseke plant, Germany) and an API Class G oil well cement (“black label” from Dyckerhoff AG, Wiesbaden, Germany) were used in this study. Their phase composition was determined *via* quantitative X-ray powder diffraction technique using *Rietveld* refinement (see **Table 3**).<sup>[24]</sup> The amounts of gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and hemi-hydrate (CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O) present in the cement samples were determined by thermogravimetry because of higher accuracy. Free lime (CaO) was quantified using the extraction method established by *Franke*.<sup>[25]</sup> The specific surface area of the cement samples were determined using the *Blaine* method while the density was captured by helium pycnometry. Average particle size of the cement powders ( $d_{50}$  value) was obtained by laser granulometry using a CILAS 1064 instrument (Cilas, Marseille, France).

**Table 3:** Phase composition (Q-XRD, *Rietveld*), density, specific surface area (*Blaine*) and  $d_{50}$  value of the ordinary Portland cement samples used in the study.

Cement CEM I	C <sub>3</sub> S <sup>1</sup> (wt. %)	C <sub>2</sub> S <sup>2</sup> (wt. %)	C <sub>3</sub> A <sup>3</sup> (wt. %)	C <sub>4</sub> AF <sup>4</sup> (wt. %)	free CaO (wt. %)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>5</sup> (wt. %)	CaSO <sub>4</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O <sup>5</sup> (wt. %)	CaSO <sub>4</sub> (wt. %)	density (kg/L)	sp. surface area, <i>Blaine</i> (cm <sup>2</sup> /g)	$d_{50}$ value (μm)
42.5 N	53.1	26.1	8.1	4.4	0.1	0.2	1.8	2.4	3.16	3,160	18.2
52.5 N	53.0	26.6	8.2	4.4	0.1	0.1	0.7	3.3	3.19	3,545	13.5
52.5 R	56.6	21.8	8.1	4.3	0.3	1.1	1.2	1.8	3.16	7,445	3.5
Class G	59.3	19.5	1.7	14.1	0.3	4.6	0.2	-	3.18	3,058	11.0

<sup>1</sup>C<sub>3</sub>S: tricalcium silicate (Ca<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)O); <sup>2</sup>C<sub>2</sub>S: dicalcium silicate (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>); <sup>3</sup>C<sub>3</sub>A: tricalcium aluminate (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); <sup>4</sup>C<sub>4</sub>AF: tetra calcium aluminate ferrite (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>); <sup>5</sup> measured by thermogravimetry

### 2.1.4 Synthetic cement pore solution

The synthetic cement pore solution (SCPS) was prepared based on the characteristic ion concentrations found in the pore solution of common CEM I samples.<sup>[26, 27]</sup> It contained 0.4 g/L Ca<sup>2+</sup>, 7.1 g/L K<sup>+</sup>, 2.25 g/L Na<sup>+</sup> and 8.29 g/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The pH value was ~ 12.8.

For its preparation, 1.72 g gypsum were dissolved in 850 mL DI water by stirring at 900 rpm until complete dissolution was achieved. Next, two individual beakers were filled with 200 mL each of the prepared gypsum solution. In one beaker 6.96 g of anhydrous sodium sulfate and in the other one 4.76 g of potassium sulfate were dissolved. Then these two solutions and the rest of the gypsum solution were combined in a 1 L flask. The solution was filled to 1 L by adding the required amount of DI water and was adjusted to pH 12.8 with potassium hydroxide.

## 2.2 Instruments and procedures

### 2.2.1 Charge titration

Charge amounts were measured in DI water, 0.1 M sodium hydroxide solution and SCPS. There, the cellulose ethers were titrated with poly(diallyl dimethylammonium chloride) or sodium

poly(ethylenesulfonate) as cationic or anionic polyelectrolyte respectively using a Mutek PCD 03 pH apparatus from BTG Instruments GmbH (Herrsching, Germany).

### 2.2.2 Dynamic viscosity and viscosimetric-average molecular weight

Dynamic viscosities were determined on an *Ubbelohde* viscometer using 501 10/1 and 501 20/11 capillaries supplied by Schott Instruments (Mainz, Germany). Typically, a solution containing the dissolved niCE was filled into the reservoir of the viscometer and the flow time was measured. From this, the kinematic viscosity was calculated according to Eq. I:

$$\nu = K \cdot (t - \zeta) \quad (I)$$

where  $K$  represents the viscometer constant,  $t$  is the flow time and  $\zeta$  is the flow time dependent *Hagenbach-Couette* correction which is provided in the instrument instruction sheet.

The dynamic viscosity was obtained by multiplying the kinematic viscosity with the specific density of the solution. Intrinsic viscosity  $\eta$  was estimated *via* extrapolation by plotting  $\ln\left(\frac{\eta_R}{c}\right)$  vs.  $c$  (*Kraemer* plot) where  $\eta_R$  and  $c$  represent the relative viscosity and concentration of the corresponding solution, respectively.

The viscosimetric-average molecular weight ( $M_V$ ) was calculated using the relationship given by *Funami et al.* for methyl cellulose ethers in water:<sup>[28]</sup>

$$\eta = 0.102 \cdot M_V^{0.704} \quad (II)$$

### 2.2.3 Retention measurements

The amount of retained (= potentially adsorbed) cellulose ether molecules on cement was determined according to the solution depletion method using centrifugation. Thereby, the amount of polymer retained on cement was calculated from the difference between the cellulose ether dosage added to the cement slurry and the amount of non-retained cellulose ether found in the solution after separation. The concentration of non-retained cellulose ether remaining in solution at equilibrium condition was determined *via* total organic carbon (TOC) analysis (Elementar High TOC II with CO<sub>2</sub> detector, Hanau, Germany). In a typical experiment, 16 g of cement and 32 g of aqueous cellulose ether solution were filled into a 50 mL centrifuge tube, shaken in a wobbler (VWR International, Darmstadt, Germany) for 2 min at 2,400 rpm, homogenized by rotating the centrifuge tube in a roller oven (OFI Testing Equipment, Houston, Texas) for 20 min at 25 rpm and then centrifuged for 10 min at 8,500 rpm. The supernatant was diluted with 0.1 M hydrochloric acid followed by determination of its TOC content. Every retention measurement was repeated for at least four times. The values presented later represent the average, with a standard deviation of  $\pm 0.12$  mg/g cement. For clarity of the figures on retention presented later, the error bars are not shown there.

### 2.2.4 Dynamic light scattering

Molecular sizes ( $R_h$ ) of the cellulose ethers were investigated *via* dynamic light scattering using a Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments, Worcestershire, United Kingdom). Measurements were repeated 10 times per sample and the average value was calculated. Each individual measurement consisted of 20 sub-runs and was taken at a temperature of 25 °C. Sample preparation was performed by dissolving the cellulose ether at a concentration of 0.25 – 0.50 g/L in DI water. Prior to the addition of the cellulose ether powder, the DI water was filtered through a 0.2  $\mu$ m filter (VWR, Darmstadt, Germany) in order to remove dust impurities. After



stirring the solution for 24 hours in a sealed beaker, the homogeneous, clear solution was centrifuged at 8,500 rpm for 10 minutes in order to separate any undissolved impurities from the sample. The hydrodynamic radius  $R_h$  of the cellulose ether samples was obtained by measuring the number average size of the cellulose ether molecules present in solution, while the polydispersity of the samples was assessed *via* the correlograms of the samples.

### 2.2.5 Zeta potential measurement

The zeta potential values were calculated from the colloidal vibration current (CVI) determined *via* the electroacoustic method using a Model DT-1200 Electroacoustic Spectrometer (Dispersion Technology Inc., Bedford Hills, NY). Details of sample preparation and conduct of experiment are described in a previous article.<sup>[29]</sup>

## 3. Results and discussion

### 3.1 Characterization of the niCEs

First, all niCEs were characterized with respect to their specific charge amount, intrinsic viscosity  $\eta$ , hydrodynamic radius  $R_h$  and viscosity average molecular weight  $M_v$ . The results are presented in **Table 1**.

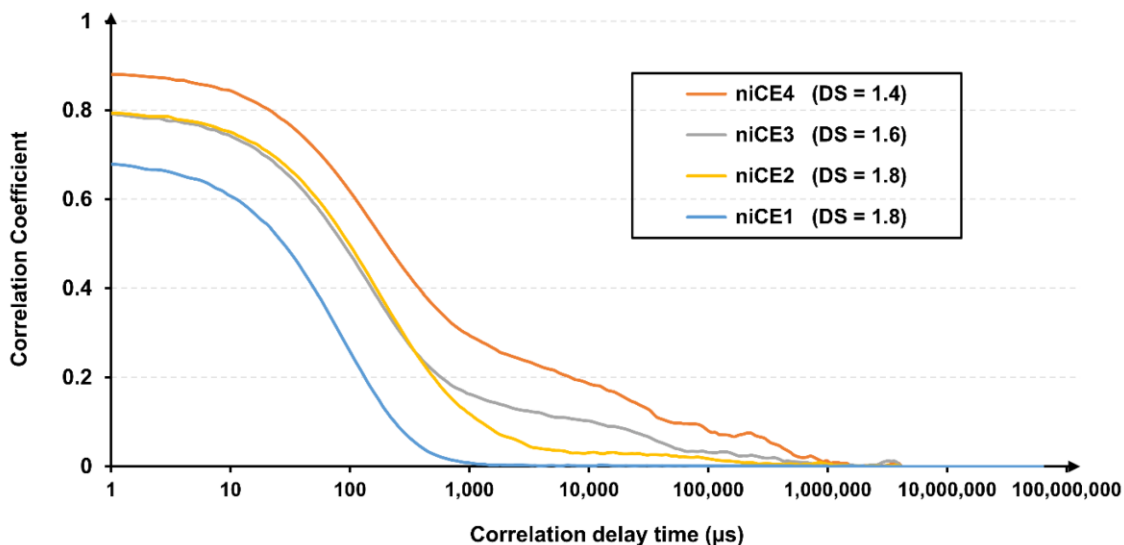
Charge titration revealed that in DI water all niCEs samples exhibited a streaming potential of ~ 0 mV. Obviously, these polymers are indeed non-ionic and do not possess any detectable charge. Similarly, in SCPS and 0.1 M sodium hydroxide solution the streaming potentials were also around 0 mV. To be specific, the potential was not stable and values between -5 and +3 mV were indicated by the instrument. Actual charge titration using a cationic polyelectrolyte could not be performed because of the charge being too low. This result was expected because native cellulose exhibits

a pKa value of 13.73 at 25 °C which indicates that at pH = 13 only ~ 5 % of the hydroxyl groups are deprotonated.<sup>[30]</sup>

Furthermore, the niCEs exhibit  $M_V$  values of between ~ 300,000 Da and 600,000 Da, with niCE4 showing the highest value of 557,000 Da. Apparently, with increasing molecular weight the degree of substitution decreases as can be explained by the heterogeneous nature of the derivatization reaction. For the hydrodynamic radius  $R_h$  an opposite, yet less pronounced trend was found. It increases from 22 nm for niCE1 ( $M_V$  314,000 Da) to 29 nm for niCE4 ( $M_V$  557,000 Da).

Polydispersity of the niCE samples was captured from the correlation data obtained in the dynamic light scattering measurements, as is shown in **Figure 2**. It was observed that the polydispersity of the samples decreases with increasing DS. To be specific, niCE1 and niCE2 (DS value ~ 1.8) contain less polymer associates of high molecular weight than niCE3 (DS 1.6) and niCE4 (1.4), as is evidenced by their lower correlation intensity at longer correlation delay times. According to literature, the formation of such associates can be attributed to two different mechanisms: a) intermolecular interactions *via* hydrogen bonds between less substituted cellulose chains and b) hydrophobic interactions between the alkyl substituents.<sup>[9, 31-33]</sup> As the number of associates increases with lower DS value (higher hydroxyl group density) it is concluded that the main force behind associate formation are hydrogen bonds.

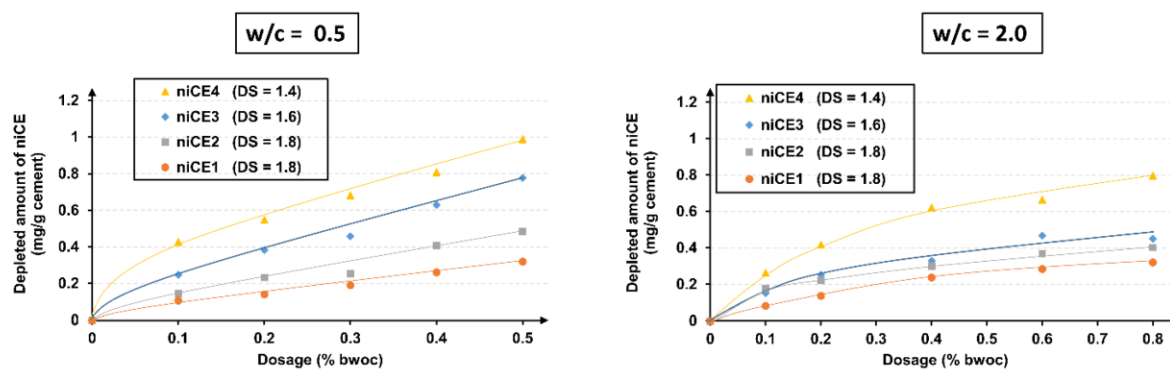
The results obtained so far suggest that niCEs are practically uncharged in cement pore solution, and that samples of low degree of substitution relative to  $-\text{CH}_3$  contain noticeable amounts of large polymeric associates.



**Figure 2:** Correlation data for the niCE samples as obtained from dynamic light scattering at a CE concentration of 0.25 g/L in DI water.

### 3.2 Interaction of niCEs with cement

Next, adsorption of the niCE samples on CEM I 52.5 N mixed at water-to-cement (w/c) ratios of 0.5 and 2.0 respectively was determined by the depletion method (see **Figure 3**). It was found that all niCEs are retained by the cement, yet in rather small amounts. For example, at the highest dosage tested (0.5 % bwoc) only ~ 19 % of the most depleted sample niCE4 and as little as ~ 4.5 % of the least depleted sample niCE1 were retained, suggesting occurrence – if any – of a generally rather weak interaction between the niCEs and cement. Furthermore, retention clearly correlates with the DS value which decreases from 1.8 for niCE1 to 1.4 for niCE4 whereby the latter produces the highest retained amounts. The results suggest that the number of free, underivatized hydroxyl groups plays a critical role in the retention process. However, when comparing niCE1 with niCE2 which possess similar DS values it becomes evident that the molecular weight may also influence the retention process.

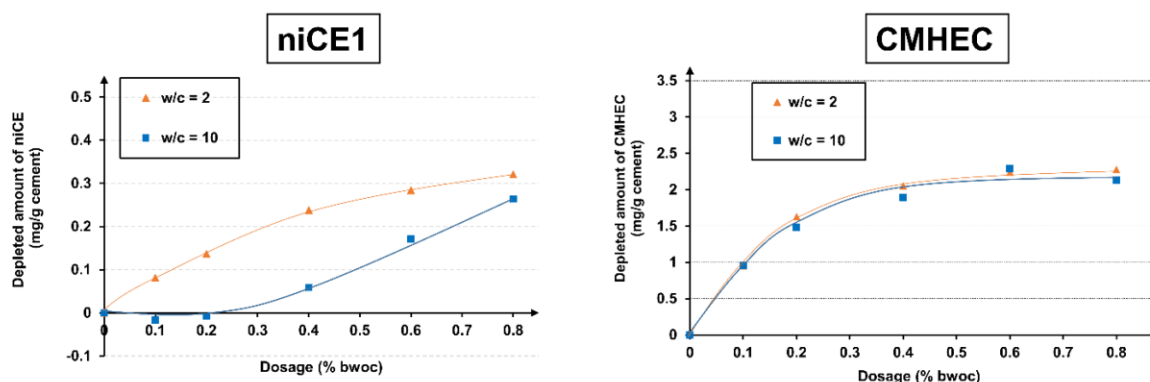


**Figure 3:** Depleted amounts of niCEs as a function of niCE dosage at w/c ratios of 0.5 (left) and 2.0 (right).

Furthermore, no saturation point for the adsorption was observed, even at additions as high as 0.8 % by weight of cement (= bwoc). Such saturation points, or steps in case of multi-layer adsorption, are however characteristic for *Langmuir* and *Freundlich* type adsorption isotherms.<sup>[34]</sup> For example, all superplasticizers based on polycarboxylate ether (PCE) or polycondensate (PC) chemistry produce isotherms of *Langmuir* type, whereby adsorption increases gradually until a point of saturation is reached.<sup>[35,36]</sup> No such behavior is observed here. In case that such saturation points exist at all for the niCEs, then they lie at dosages which are far beyond of what is normally dosed to cement. These observations raise doubts as to whether the depletion found in the experiments actually derives from adsorption (interaction of the niCEs with the surface of cement) or is simply owed to physical retention by the densely packed cement particles, especially of the large associates, as observed in the DLS measurements.

The concept of a physical retention is supported by the trend in the depleted amounts as a function of the w/c ratio. According to **Figure 3** the depleted amounts of the niCEs decrease with a higher w/c ratio. For example, at an addition of 0.1 % bwoc the depleted amount of niCE4 decreases from 0.43 mg/g cement at a w/c = 0.5 to 0.26 mg/g cement at w/c ratio = 2.0. This effect was even more pronounced after increasing the w/c ratio to 10. **Figure 4** illustrates the behavior of the low

molecular weight sample niCE1 which had shown only a slight decrease in the retained amounts at w/c ratios of 0.5 and 2.0. At a w/c ratio of 10, however, a very significant difference can be observed in comparison to the depleted amounts at w/c ratio = 2.0. A similar trend was obtained for all other niCE samples (results not shown here). For comparison, the retained amounts of the anionic CE sample CMHEC were recorded at both w/c ratios of 2.0 and 10. There, no impact of the w/c ratio on the depleted amount was found, as is shown in **Figure 4**.

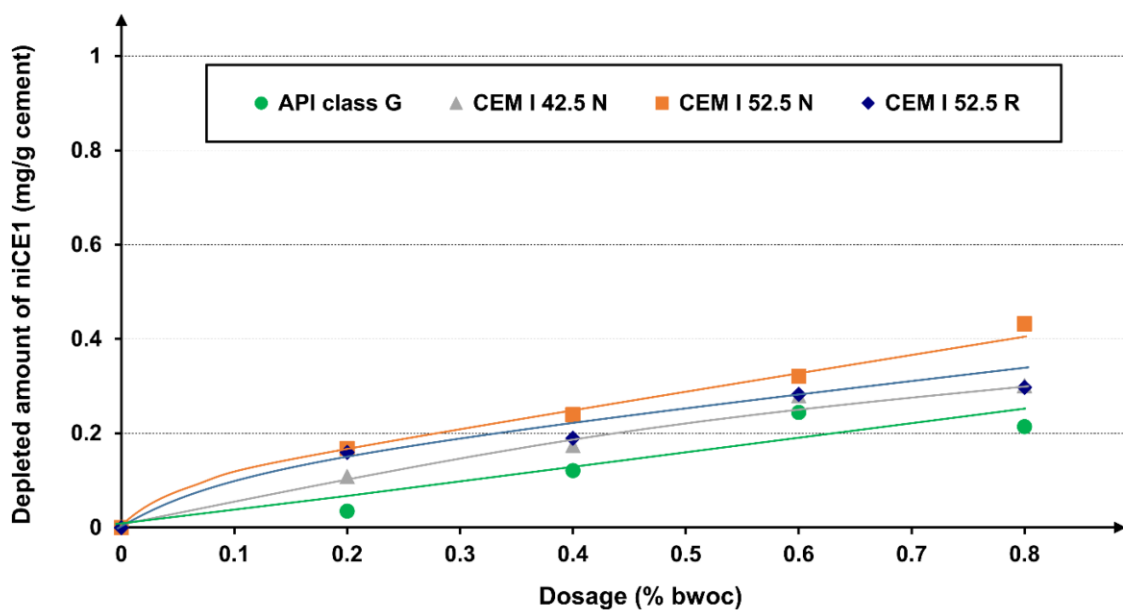


**Figure 4:** Depleted amounts of niCE1 (left) and of CMHEC (right) at w/c ratios of 2.0 and 10, respectively, in dependence of dosage.

This observation signifies that the interaction of niCEs with cement – if any – is of a completely different nature than that of a charged CE. The tests allow to conclude that either very weak interactions which decrease at higher dilution (higher w/c ratio) are responsible for the adsorption of niCEs or – more likely – that a physical entrapment takes place which is less effective in diluted suspensions as the CE associates can slip more easily through the voids of the particles which initially are less densely packed.

In earlier literature, hydrogen bonding was suggested as a mechanism of interaction between niCEs and cement.<sup>[14,17]</sup> If those interactions occur indeed, then alteration of the cement's

composition and surface area should greatly influence the depleted amounts of niCEs. However, when comparing the amounts of, for example, niCE1 retained by four different cements (CEM I 42.5 N, CEM I 52.5 N, CEM I 52.5 R and API class G oil well cement), not much difference was detected (see **Figure 5**). This result cannot be explained by hydrogen bonding which would clearly differ more significantly between samples. Consequently, this mechanism can be ruled out for the potential interaction between niCEs and cement.



**Figure 5:** Depleted amounts of niCE1 from suspensions of cement samples CEM I 42.5N, 52.5 N and 52.5 R as well as API class G oil well cement; measured at w/c ratio = 2.0.

The facts that a) the retained amounts of niCEs by cement are generally rather low, b) no saturation point can be observed in the isotherms and c) the depleted amounts decrease significantly at higher w/c ratios seem to dispel occurrence of any chemical interaction between cement and the niCEs. The results are consistent with the findings from above evidencing that the

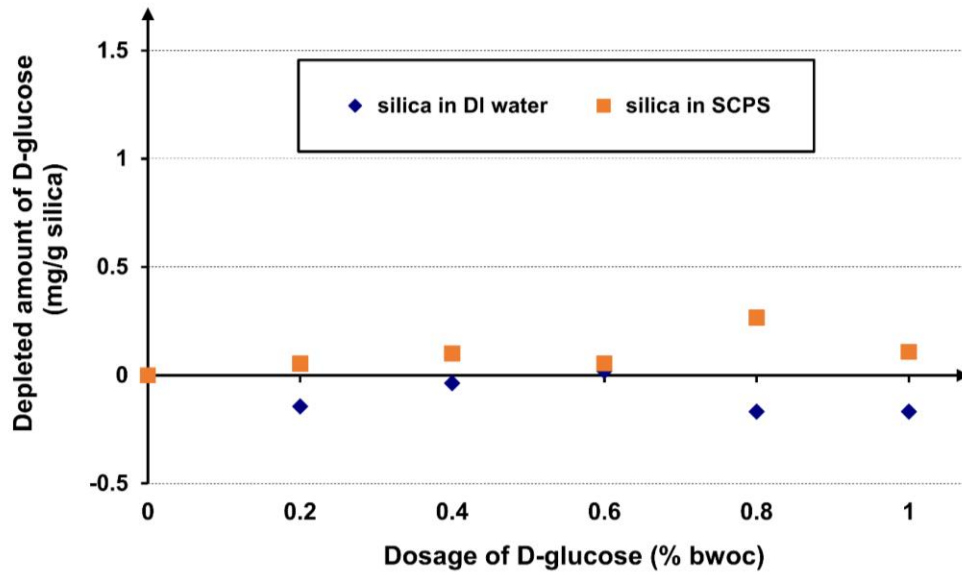
niCE samples were practically uncharged and contain some amounts of large polymeric associates.

### 3.3 Interaction of niCEs with silica

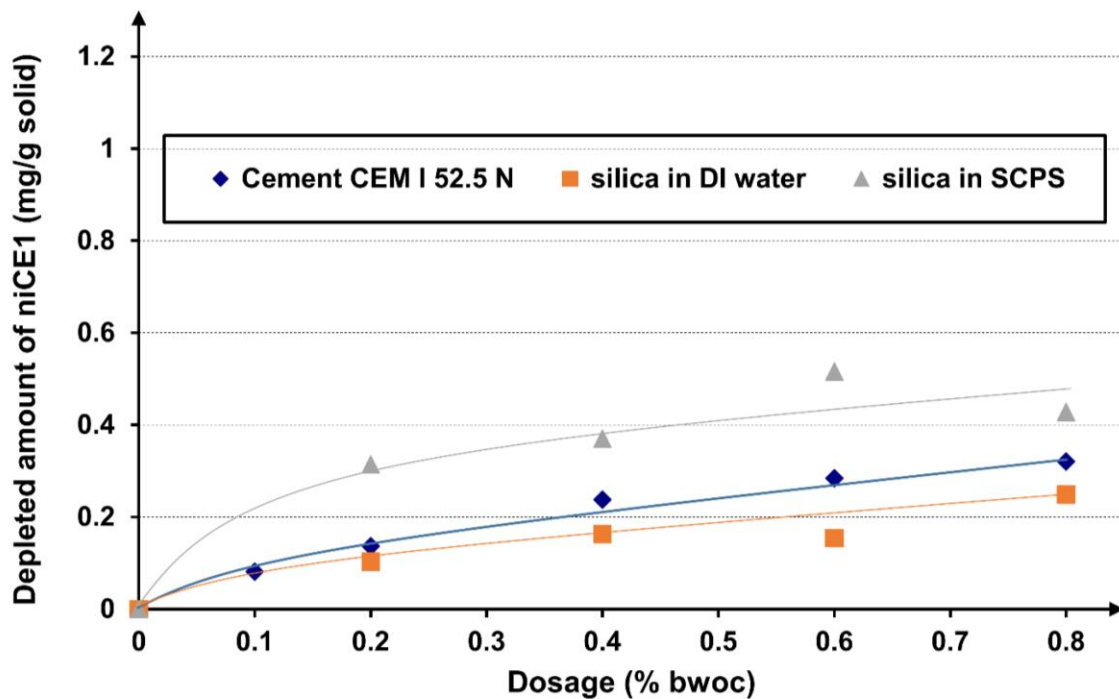
In cement, silica develops a positive surface charge and has been shown to adsorb anionic admixtures such as e.g. polycarboxylate (PCE) superplasticizers.<sup>[37]</sup> Compared to cement, the advantage of silica is that it presents an inert solid which however exhibits a similar surface charge than the very early cement hydrate ettringite. For this reason, adsorption of niCEs on silica as a model system was investigated.

The adsorption of niCEs on silica has been studied previously by quartz crystal microbalance, ellipsometry and atomic force microscopy. According to those studies, niCE can only adsorb on silica which has been hydrophobized, while no adsorption on non-modified silica surfaces was detected.<sup>[38]</sup> To further probe into the interaction of niCEs and silica, we performed depletion measurements by admixing D-glucose (which represents the repeating monomeric unit of cellulose) to silica flour (Millisil® W12) at pH ~ 7 in DI water and at pH ~ 12.8 in SCPS (results see **Figure 6**). There, it became obvious that D-glucose which in comparison to niCEs represents a small molecule, is not retained by silica, neither in DI water nor in SCPS. Apparently, this molecule is small enough to slip through between the silica particles.

Next, experiments employing the same silica flour (Millisil® W12) suspended in DI water or SCPS (water-to-solids ratio = 2.0) and now admixed with niCE1, the macromolecular “cousin” of D-glucose, were conducted. The results are displayed in **Figure 7**. Contrary to D-glucose, here retention of niCE1 by silica was observed, both in DI water and SCPS. The experiment confirms that the sheer size of the macromolecules plays a key role in the retention of niCEs by any solids particles, be it cement or silica.



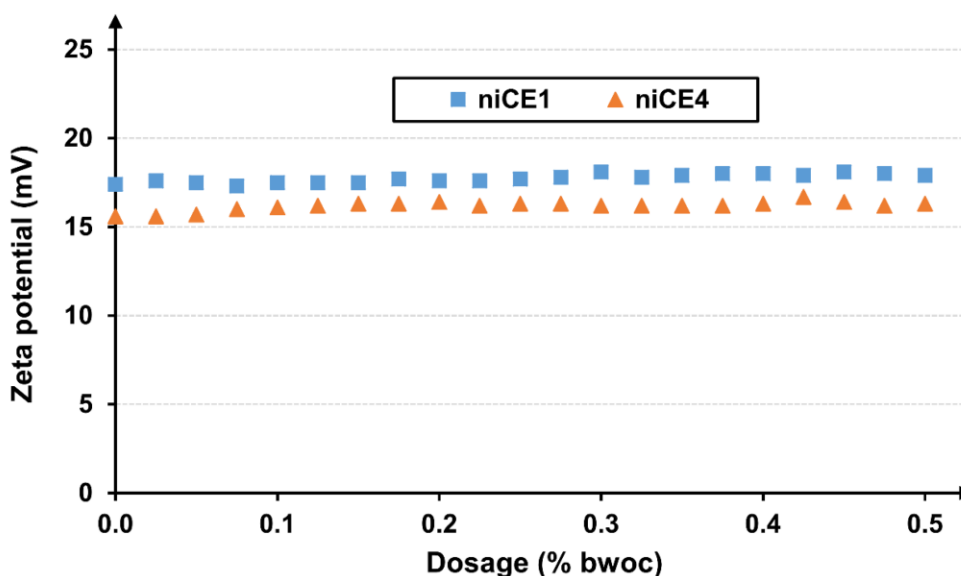
**Figure 6:** Amounts of D-glucose retained by silica flour (Millisil® W12) in DI water or SCPS (w/solids ratio = 2.0).



**Figure 7:** Depleted amounts of niCE1 on silica flour (Millisil® W12) suspended in DI water or SCPS, and on CEM I 52.5 N; w/s ratio = 2.0.



A common method to identify polymer-particle interactions comprises zeta potential measurement. To probe whether such interaction occurs with silica, niCE1 nor niCE4 were titrated to silica (Millisil® W12) in SCPS and the corresponding zeta potential curves were recorded. Initially, the silica flour suspension revealed a positive zeta potential of  $\sim +17$  mV owed to the adsorption of calcium cations on the negatively charged silica surface containing silanolate groups. However, the addition of neither niCE1 nor niCE4 to the suspension produced any detectable effect on the zeta potential, as is illustrated in **Figure 8**.

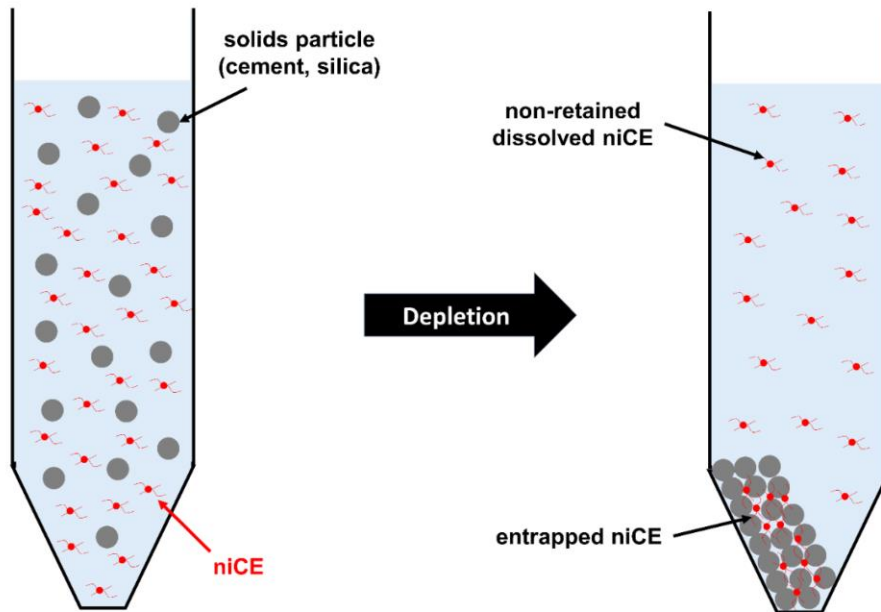


**Figure 8:** Zeta potential of silica flour (Millisil® W12) suspended in SCPS and admixed with niCE1 or niCE4; w/s ratio = 2.0.

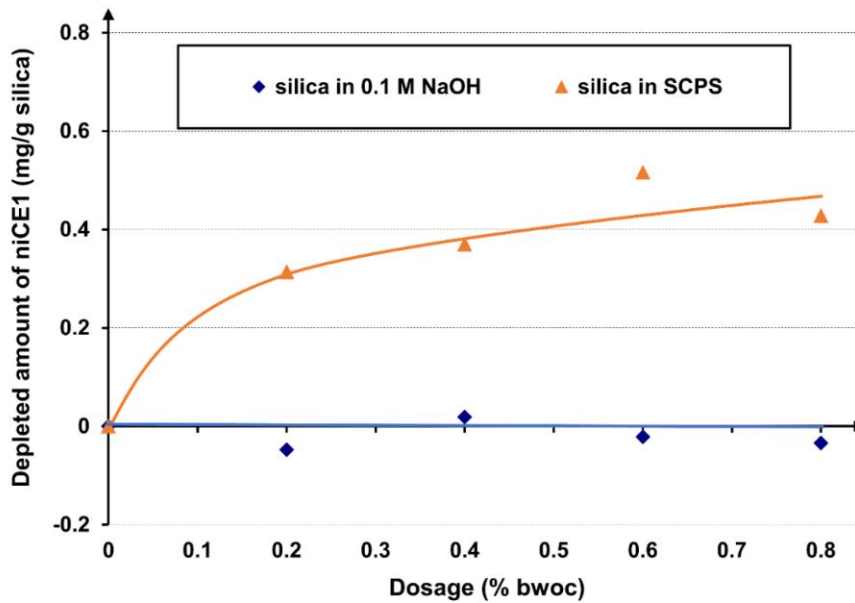
This experiment suggests that no electrostatic interaction between the niCEs and the surface of silica exists. Secondly, it also disproves occurrence of niCE adsorption, because in such case the shear plane where the zeta potential is measured would have moved to a greater distance from the particle surface, due to the large hydrodynamic radius of the niCEs (see **Table 1**).<sup>[39,40]</sup> This effect results in a decrease of the zeta potential and is well documented for large adsorbed polymer molecules.<sup>[41]</sup> However, no such effect was detected here.

### 3.4 Impact of electrolytes

The results from above strongly suggest that in the separation (centrifugation) step which is typically performed to quantify the adsorption of niCEs, some polymer fractions – especially the large polymeric associates – might be retained only physically, as is shown in **Figure 9**. In order to probe further into this screening effect, the role of electrolytes and in particular of  $\text{Ca}^{2+}$  was investigated. For 16  $\mu\text{m}$  silica (Millisil® W12) it was found that in sodium hydroxide solution exhibiting the same pH as SCPS ( $\sim 13$ ), niCE1 was not retained (see **Figure 10**). However, in SCPS which contains  $\sim 0.4$  g/L of  $\text{Ca}^{2+}$  ions, a noticeable depletion ( $\sim 6$  % of niCE dosage added) was recorded (**Figure 10**). As for the characteristic molecular properties of the niCEs, in particular the hydrodynamic radius, no differences were found between 0.1 M NaOH and SCPS, we attribute this effect to the different surface charge of the silica particles in both fluids. To be specific, in sodium hydroxide solution the silica particles reveal a zeta potential of  $-33$  mV, while in synthetic cement pore solution a positive potential of  $+17$  mV was recorded which derives from adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions onto this surface.<sup>[42]</sup> The highly negative zeta potential of the silica particles in NaOH induces strong electrostatic repulsion and enhances the distance between the particles. This effect might reduce entrapment during the centrifugation step. Whereas in SCPS, the silica particles are less charged and thus more densely packed which makes it more difficult for the colloidal niCEs to slip through in between the particles. This concept is supported by the observation that when suspended in SCPS, the silica particle undergo fast sedimentation while in 0.1 M NaOH, they settle much slower at the bottom which indicates higher stability of the colloidal suspension resulting from electrostatic repulsion.



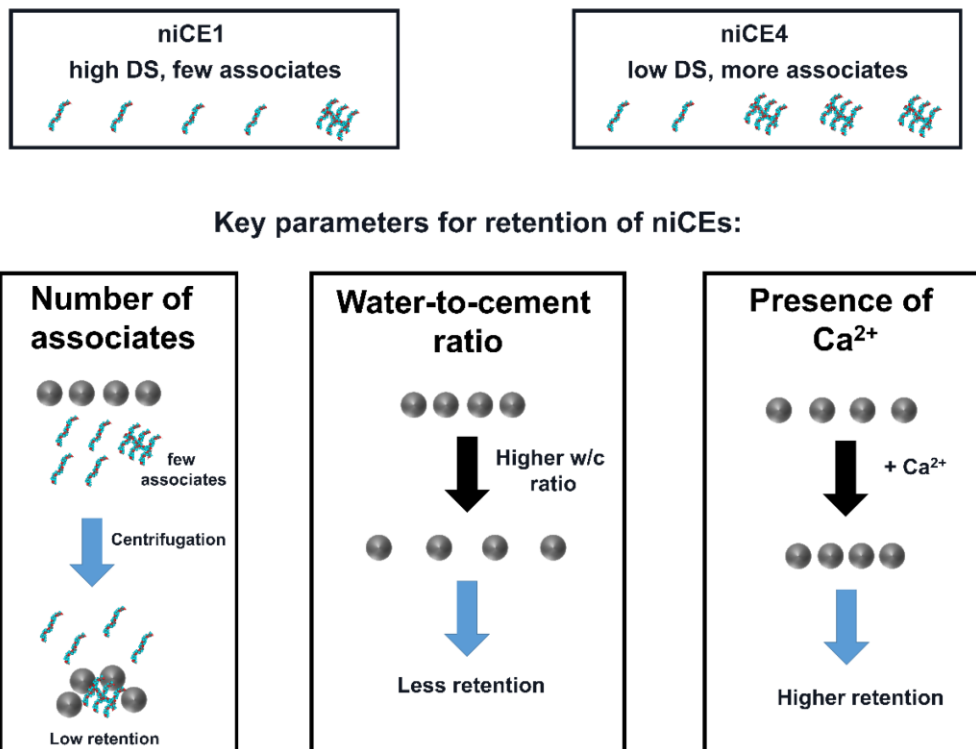
**Figure 9:** Conceptual sketch of niCE entrapment during centrifugation by solid particles such as cement or silica.



**Figure 10:** Amounts of niCE1 depleted from a suspension of silica flour (Millisil® W12) in SCPS or 0.1 M NaOH, respectively; w/s ratio = 2.0.

### 3.5 Proposed model for interaction niCE/cement

Our experiments allow to conclude that in the separation step conducted during the adsorption experiments the niCEs are removed physically and not *via* a physico-chemical interaction with cement. There, the parts of the niCE possessing a low degree of substitution which form large associates accumulate in the interstitial space between the cement particles and become entrapped in the centrifugation step. NiCEs exhibiting lower DS values show higher polydispersity and thus more associates which leads to a higher entrapment. Furthermore, a higher w/c ratio as well as a more negative zeta potential increase the distance between the particles and thus reduces the screening off effect. A summary of all relevant parameters and processes involved in the retention of niCE molecules by cement or silica is presented in **Figure 11**.



**Figure 11:** Summary of the parameters impacting the retention of niCEs by cement or silica when using centrifugation to determine the depleted amount.

### 4. Conclusions

Based on these results we conclude that when using the centrifugation method to determine adsorption of niCEs these large macromolecules are partly depleted from solution *via* entrapment between the solids particles. The result is a screening off effect similar to a sieving process. No evidence for electrostatically mediated adsorption such as is well known for superplasticizers nor hydrogen bonding as a mechanism of interaction between cement and niCEs was found. It is therefore suggested to avoid the term “adsorption” when describing the interaction between non-ionic cellulose ethers and cement.

Consequently, the mechanism proposed to explain the retardation of cement by niCEs through a poisoning of early C-S-H nucleation as a consequence of adsorption needs to be reconsidered. Instead, our study supports the concept of *Coussot et al.*<sup>[18]</sup>, *Bülichen et al.*<sup>[8]</sup> and *Del Buffa et al.*<sup>[43]</sup> who present that the retardation arises from a reduced water and ion access to cement while water retention is achieved by niCEs associates, and not CE adsorption.

In view of the results gained for CEs it seems appropriate to study other related non-ionic polysaccharides such as e.g. hydroxypropyl guar and hydroxypropyl starch with respect to their potential interaction / adsorption on cement. These findings could help to gain a more comprehensive understanding of the behavior of such hydrocolloids in cement.

### Acknowledgment

The authors are grateful to Heiner Klehr from SE Tylose GmbH & Co. KG for providing the cellulose ether samples.

### Literature

- [1] J. Plank, Applications of Biopolymers in Construction Engineering, in: Biopolymers, Vol. 10, General Aspects and Special Applications (Editor: A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim (2003), 29-95.
- [2] H. Thielking, M. Schmidt, Cellulose ethers, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim (2006), 1-18.
- [3] R. Dönges, Non-ionic cellulose ethers, *Br. Polym. J.* **1990**, 23, 315–326
- [4] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh, Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35, 35-50.
- [5] H. Dreyfus, Procédé pour la fabrication d'éthers cellulosiques et de leurs produits de transformation, FR patent 462,274, **1912**.
- [6] L. Lilienfeld, Alkyl ethers of cellulose and process of making the same, US patent 1,188,376, **1916**.
- [7] O. Leuchs, Verfahren zur Darstellung von Cellulosederivaten, DE patent 322,586, **1912**.
- [8] D. Bülichen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* **2012**, 42, 953-959.
- [9] K. Thuresson, B. Lindman, Association in nonionic cellulose ether solutions due to microcrystallites?, *Colloid. Surface A* **1999**, 159, 219-226.
- [10] P. L. Nasatto, F. Pignon, J. L. M. Silveira, M. E. R. Duarte, M. D. Nosedá, M. Rinaudo, Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications, *Polymers* **2015**, 7, 777-803.
- [11] J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, B. Guilhot, R. Guyonnet, F. Vallee, HPMC and HEMC influence on cement hydration, *Cem. Concr. Res.* **2006**, 36, 288-294.
- [12] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès, Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars, *Cem. Concr. Res.* **2010**, 41, 46-55.

- [13] 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, *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 242-252.
- [14] D. D. Nguyen, L. P. Devlin, P. Koshy, C. C. Sorrell, Impact of water-soluble cellulose ethers on polymer-modified mortars, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 923-951.
- [15] T. Poinot, M.-C. Bartholin, A. Govin, P. Grosseau, Influence of the polysaccharide addition method on the properties of fresh mortars, *Cem. Concr. Res.* **2015**, *70*, 50-59.
- [16] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and yield stress of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* **2014**, *55*, 14-21.
- [17] O. Z. Hua, M. B. Guo, J. S. Wei, Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages, *Constr. Build. Mater.* **2012**, *33*, 78-83.
- [18] C. Marlière, P. Faure, P. Coussot, D. Vlassopoulos, A. Larsen, B. Loppinet, Jamming of cellulose ether solutions in porous medium, *AIChE J.* **2015**, *61*, 3923-3935.
- [19] C. Marlière, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 1501-1512.
- [20] D. Schweizer, G. Dewald, Rheological evaluation of mortars containing cellulose ethers, C.A. Finch (Ed.), *Industrial Water Soluble Polymers*, Royal Society of Chemistry, Manchester (1996), 42-51.
- [21] A. Jenni, M. Herwegh, R. Zurbruggen, T. Aberle, L. Holzer, Quantitative microstructure analysis of polymer-modified mortars, *J. Microsc.* **2003**, *212*, 186-196.
- [22] A. Jenni, R. Zurbruggen, M. Herwegh, L. Holzer, Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage, *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36*, 79-90.
- [23] L. Picton, L. Merle, G. Muller, Solution Behavior of Hydrophobically Associating Cellulosic Derivatives, *Int. J. Polym. Anal. Ch.* **1996**, *2*, 103-113.
- [24] L. B. McCusker, R. B. VonDreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 36-50.
- [25] B. Franke, Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1941**, *247*, 180-184.

- [26] A. L. Kelzenberg, S. L. Tracy, B. J. Christiansen, J. J. Thomas, M. E. Clarage, S. Hodson, H. M. Jennings, Chemistry of the Aqueous Phase of Ordinary Portland Cement Pastes at Early Reaction Times, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2349-59.
- [27] W. Rechenberg, S. Sprung, Composition of the Solution in the Hydration of Cement, *Cem. Concr. Res.* **1983**, *13*, 119-26.
- [28] T. Funami, Y. Kataoka, M. Hiroe, I. Asai, R. Takahashi, K. Nishinari, Thermal aggregation of methylcellulose with different molecular weights, *Food Hydrocolloids* **2007**, *21*, 46-58.
- [29] J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 537-542.
- [30] S. M. Burkinshaw, Physico-chemical Aspects of Textile Coloration, Wiley-VCH, Weinheim (2016).
- [31] W. Burchard, Solubility and Solution Structure of Cellulose Derivatives, *Cellulose* **2003**, *10*, 213-225.
- [32] K. Kobayashi, C. Huang, T. P. Lodge, Thermoreversible Gelation of Aqueous Methylcellulose Solutions, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7070-7077.
- [33] D. Bülichen, J. Plank, Role of Colloidal Polymer Associates for the Effectiveness of Hydroxyethyl Cellulose as a Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 25-34.
- [34] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochem.*, **2007**, *22*, 249-275.
- [35] A. Habbaba, J. Plank, Interaction Between Polycarboxylate Superplasticizers and Amorphous Ground Granulated Blast Furnace Slag, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2857-2863.
- [36] L. Lei, J. Plank, Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete, *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 118-123.
- [37] C. Schröfl, M. Gruber, J. Plank, Preferential Adsorption of Polycarboxylate Superplasticizers on Cement and Silica Fume in Ultra-High Performance Concrete (UHPC), *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 1401-1408.



- [38] R. Bodvik, E. Thormann, L. Karlson, P. M. Claesson, Temperature-dependent adsorption of cellulose ethers on silica and hydrophobized silica immersed in aqueous polymer solution, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 305-314.
- [39] B. Vincent, The effect of adsorbed polymers on dispersion stability, *Adv. Colloid. Interf.* **1974**, *4*, 193-277.
- [40] I. Ostolska, M. Wiśniewska, Application of the zeta potential measurements to explanation of colloidal Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stability mechanism in the presence of the ionic polyamino acids, *Colloid Polym Sci.* **2014**, *292*, 2453-2464.
- [41] S. Ng, J. Plank J., Effect of Side Chain Length of Methacrylate Ester Based PCE Superplasticizers on Their Interactions with Na-montmorillonite Clay, 18. ibausil, Bauhaus-Universität Weimar, 12-15 Sep. **2012**, Weimar, Tagungsband 1, 376-383.
- [42] J. Plank, C. Schröfl, M. Gruber, M. Lesti, R. Sieber, Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: the Importance of PCE Compatibility with Microsilica, *J. Adv. Concr. Technol.* **2009**, *7*, 5-12.
- [43] S. D. Buffa, E. Fratini, F. Ridi, A. Faraone, P. Baglioni, State of Water in Hydrating Tricalcium Silicate Pastes: The Effect of a Cellulose Ether, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7612-7620.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Mechanismus der Vernetzung von Guar Gum und dessen Derivat Hydroxypropylguar mittels Zr(IV)- und Ti(IV)-Komplexen erforscht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die üblicherweise verwendeten Metallkomplexe der 4. Nebengruppe wie zum Beispiel Zr(IV)-laktat bei Zugabe zu einer wässrigen Guar-Lösung anhand von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen Metalloxid-Nanopartikel ( $\text{MO}_2$ ) mit einer Größe von 2 – 10 nm ausbilden. TEM- und DLS-Untersuchungen zeigten, dass diese Nanopartikel in direktem Zusammenhang mit der Viskositätssteigerung stehen. Durch Beobachtung einer vergleichbaren Erhöhung der Viskosität bei Zugabe von *ex situ* synthetisierten  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikeln im Größenbereich zwischen 3 und 15 nm konnte schließlich ein direkter Beweis für die Nanopartikel als Reaktionspartner bei der Vernetzung erbracht werden.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass die bei der Hydrolyse und Kondensation freigesetzten Chelatliganden teilweise auf der Oberfläche der Partikel adsorbieren und diese elektrostatisch über einen breiten pH-Bereich gegenüber einem weiteren Wachstum bzw. Agglomeration innerhalb der Guar-Lösung stabilisieren. Guar-Moleküle verdrängen diese Liganden und interagieren mit den OH-Funktionalitäten auf der Oberfläche der Nanopartikel über Wasserstoffbrückenbindungen. In Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration kann dieser Prozess deutlich verzögert werden. Prinzipiell binden auf 6 nm großen Partikeln 3 bis 4 Guar-Moleküle, was die Bildung eines 3D-Netzwerkes induziert.

ITC-Untersuchungen der thermodynamischen Parameter dieser Interaktion verdeutlichten, dass die Interaktion über Wasserstoffbrückenbindungen entropisch begünstigt ist. Demnach führt die Annäherung der beiden Bindungspartner zu einer Freisetzung gebundener Gegenionen und Wassermoleküle, was in einem hohen Entropiegewinn resultiert. Der damit verbundene Enthalpieverlust, z.B. durch die Überwindung von elektrostatischen Abstoßungen, ist teilweise so signifikant, dass der durch die vereinzelt ausgebildeten Wasserstoffbrücken-

bindungen resultierende negative Enthalpiebeitrag überkompensiert wird. Auch konnte durch Variation der Oxidpartikel festgestellt werden, dass neben der Größe der Partikel auch deren Metallcharakter entscheidend für die Vernetzung ist. Speziell nimmt die Stärke der Vernetzung mit dem elektropositiven Charakter des Elements ( $Ti > Sn \gg Si$ ) sowie mit abnehmender Größe zu.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann daher ein direkter Einsatz von *ex situ* synthetisierten Nanopartikeln für Frac-Flüssigkeiten in Betracht gezogen werden. Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Vernetzung mit diesen Partikeln ist ein ausgeprägter metallischer Charakter des Elements sowie eine entsprechend geringe Partikelgröße im Bereich von 1 – 15 nm. Bezogen auf eine effektive Aufarbeitung des flowbacks beim Fracking könnten Magnetit-Nanopartikel eine innovative Lösung darstellen. Diese würden eine Abtrennung von im flowback verbliebenen, vernetzten Gelresten über ein externes Magnetfeld ermöglichen. Auch muss erwähnt werden, dass Metallkomplexe häufig mit Borsäure kombiniert werden, um ein temperatur- und scherstabiles Gel über einen breiten pH-Bereich herzustellen. Um mögliche kompetitive Interaktionen beider Vernetzer zu vermeiden, wäre die gezielte partielle Dotierung der Metalloxidnanopartikel mit Borsäuremolekülen ein denkbarer Ansatz. Für die zur Reduzierung des Frischwasserverbrauchs angestrebte Wiederverwendung von flowback und produced water als Frac-Fluid ist gemäß obigem Mechanismus die Bildung und Stabilisierung der Nanopartikel wichtig. So müssen die bei der Vernetzung gebildeten Nanopartikel vor allem gegenüber den hohen Elektrolytkonzentrationen im flowback/produced water stabilisiert werden, da diese eine Agglomeration und damit die Ineffektivität der Nanopartikel bewirken könnten. Eine Erhöhung der Ligandenkonzentration oder aber auch der Zusatz von sterisch stabilisierenden Makromolekülen wäre als Lösungsansatz denkbar.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit der für Hydraulic Fracturing Operationen notwendigen Tiefbohrzementierung. Hierbei konnte die Leistung eines ATBS-co-NNDMA-Wasserretentionsmittels durch den Einbau von Phosphatgruppen deutlich verbessert werden.

Im Speziellen führte die Phosphatierung zu einer besseren Wasserretentionswirkung des Polymers in frisch- und meereswasserbasierten Zementschlämmen, bei hohen Temperaturen sowie in Anwesenheit anderer anionischer Zementadditive. Als Grund hierfür konnte eine bessere für die Wirkung notwendige Verstopfung der Filterkuchenporen mittels Adsorption ausgemacht werden. Während übliche ATBS-co-NNDMA-FLAs bei hohen Temperaturen sowie in Anwesenheit anderer anionischer Additive wie zum Beispiel Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Fließmittel von der Zementpartikeloberfläche verdrängt werden, bewirken die Phosphatgruppen des neu synthetisierten FLA eine robustere und stärkere Verankerung auf den positiven Zementpartikeloberflächen. Somit zeigt diese Studie, dass die Phosphatierung einen vielversprechenden Ansatz darstellt, um zukünftig auf Adsorption beruhende Kompatibilitätsprobleme sowohl in der Tiefbohrzementierung als auch im Baubereich zu umgehen. Beispielsweise könnte eine Phosphatierung die Adsorption und Wirkung eines PCE-Fließmittels in Anwesenheit von anionischen Additiven wie z.B. eines Zitronensäure-Verzögerers verbessern.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Interaktion zwischen MHECs (nichtionischen Celluloseethern, niCEs), welche ebenfalls zur Klasse der Wasserretentionsmittel zählen, mit Zement untersucht. Demnach adsorbieren niCEs, entgegen der in der wissenschaftlichen Literatur verbreiteten Darstellung, nicht auf Zement. Zentral für diese Erkenntnis war die nähere Betrachtung der sog. solution depletion method. Hierbei wird die Konzentration einer niCE-Lösung vor und nach dem Kontakt mit Zement ermittelt. Zur Bestimmung der Konzentration an niCE nach Zugabe von Zement wird die resultierende Zementschlämme zentrifugiert und der Überstand analysiert. Die dabei zu beobachtenden Konzentrationsdifferenzen wurden in der wissenschaftlichen Literatur als Beweis für eine Adsorption aufgeführt. Durch Variation der Parameter konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings festgestellt werden, dass die zurückgehaltenen Mengen gemäß dieser Methode nicht auf einen Adsorptionsprozess beruhen. Stattdessen neigen niCEs zur Bildung großer polydisperser Assoziate über Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Interaktionen.

Die Assoziante werden innerhalb des Zentrifugationsschrittes mechanisch abgetrennt und täuschen somit lediglich eine Adsorption vor. Die Wasserretentionswirkung, Verzögerung sowie die Modifikation der Rheologie von Zementschlämmen kann daher nicht auf einen Adsorptionsprozess zurückgeführt werden. Entsprechende frühere Studien, welche eine Adsorption postulieren, müssen daher kritisch hinterfragt werden.

### 7. Summary and Outlook

This research work aimed to study the cross-linking mechanism of guar gum and its derivative hydroxypropyl guar with zirconium and titanium ligand complexes. It was observed that when added to an aqueous guar solution, commonly used cross-linkers such as Zr(IV)-lactate hydrolyse and condensate to metal oxide nanoparticles with a size of 2 – 10 nm. TEM and DLS measurements illustrated that occurrence of these nanoparticles correlates with the cross-linking effect. A direct proof for the cross-linking mechanism initiated by nanoparticles was provided from TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> particles synthesized with a particle size of 3 – 15 nm. These *ex situ* prepared nanoparticles provide a similar cross-linking effect as the commonly used complexes.

Moreover, it was observed that chelating ligands present in the complexes stabilize the nanoparticles. Specifically, they induce electrostatic repulsion between the particles over a broad pH range, thus preventing agglomeration. For successful cross-linking, guar needs to displace the ligands from the surface. Increasing amounts of ligand can retard this displacement and thus the cross-linking between guar and the nanoparticles. When guar approaches the particle's surface, hydrogen bonds form between the OH functionalities present in guar and the MO<sub>2</sub> nanoparticle. Typically 3 – 4 guar molecules bind to one nanoparticle exhibiting a diameter of 6 nm. This interaction results in the formation of a 3D network.

ITC measurements suggest that the hydrogen bonding interaction is driven by a huge gain in entropy, whereas the enthalpic contribution is even unfavourable due to the disruption of existing hydrogen bonds, displacement of complexed ions or water molecules and surmounting of electrostatic repulsive forces. Furthermore, the cross-linking efficacy increases with ascending electropositive character of the element in MO<sub>2</sub> (Ti > Sn >> Si) and decreases with growing size (smaller surface area) of the nanoparticles.

The results indicate that *ex situ* synthesized nanoparticles can present a new class of cross-linkers. However, they need to possess a high base character as well as small particle sizes in the range of 1 – 15 nm. On this basis, magnetite nanoparticles may represent an innovative solution to recycle the flowback because the remaining parts of the cross-linked gel can be separated from the flowback by a magnet. The industry already combines metal complexes with boric acid in order to produce cross-linked gels over a broad pH range with a high temperature stability and reduced shear degradation. Possible competitive interactions between the two cross-linkers may be reduced by employing metal oxide nanoparticles which are partially doped with boric acid molecules at the particle's surface. The reuse of the flowback or produced water to prepare fracturing fluids in order to reduce the fresh water demand requires sufficient stabilization of the nanoparticles. Specifically, the high electrolyte concentrations in the flowback/produced water may induce agglomeration of the particles prior to their interaction with guar resulting in reduced cross-linking. To avoid this, the results from this dissertation suggest an increase of the amount of ligand or the application of macromolecules which can create a steric repulsion.

The second part of this thesis dealt with oil well cementing which is also required for a successful hydraulic fracturing operation. It was found that the presence of phosphate anchor groups along the ATBS-co-NNDMA polymer backbone enhances the FLA's performance in both fresh and sea water based cement slurries, its high temperature stability and its compatibility with other cement additives such as dispersants or retarders. Mechanistic investigations revealed that the phosphatization induces a stronger adsorption of the FLA onto the positively charged surfaces of cement hydration products. This renders the FLA more robust towards competitive adsorption with other anionic additives such as e.g. acetone–formaldehyde–sulfite dispersant and allows efficient fluid loss control *via* adsorptive plugging of the filtercake pores. This concept might also be useful to mitigate competitive adsorption from other additives and can be applied to formulations commonly used in the construction

industry. For example, phosphatization of PCE superplasticizers may improve their adsorption and thus performance in the presence of highly anionic additives such as a citrate retarder.

In the last part of this dissertation, the interaction between non-ionic cellulose ethers as another class of cement fluid loss additive with cement was scrutinized. The experiments allow to conclude that niCEs do not adsorb on cement. A thorough investigation of the solution depletion method was the key for this finding. There, a cement slurry is mixed with the corresponding niCE and is then centrifuged. From the amount of niCE still present in the supernatant, the retained amount of niCE is commonly determined. Several research papers considered these retained amounts as proof of niCE's adsorption on cement. However, varying parameters such as cement particle size, solid content, type of solid or niCE, respectively, clearly showed that the retention of niCEs observed in the solution depletion method is not based on adsorption. Instead, niCEs tend to form associates through hydrogen bonding or hydrophobic interactions which are simply screened off from the liquid during the separation process. Consequently, studies claiming adsorption as reason for the fluid loss performance or retardation of niCEs need to be revisited.



## 8. Literaturliste

- [1] S. Fletcher, *Another oil price spike predicted*, Oil & Gas Journal, August 18, **2008**, 84.
- [2] C. Xu, T. Dunnahoe, M. T. Slocum, L. Bell, *Reserves grow modestly as crude oil production climbs*, Oil & Gas Journal, December 7, **2015**, 20-21.
- [3] Newsletter, Oil & Gas Journal, June 16, **2008**, 5-11.
- [4] Newsletter, Oil & Gas Journal, September 5, **2016**, 6-14.
- [5] *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**.
- [6] E. Donaldson, W. Alam, N. Begum, *Hydraulic Fracturing Explained: Evaluation, Implementation, and Challenges*, Gulf publishing Company: Houston, Texas, **2013**.
- [7] *Shale plays revolutionize U.S. production*, World Oil, June, **2016**, 34.
- [8] M. J. Economides, T. Martin, *Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production*, ET Publishing Inc.: Houston, Texas, **2008**.
- [9] J. Plank, T. Echt, *Chemikalien für Fracking*, Nachrichten aus der Chemie, 62, **2014**, 607-611.
- [10] O. Okon, *Hydraulic Fracturing (Fracking) - Procedures, Issues, and Benefits*, Petroleum zones: Houston, Texas, **2013**.
- [11] K. M. Reinicke, *Towards Future Technological Developments/Potential of Shale Gas*, In: Prospects for Shale Gas in the European Union, European Parliament: Brussels, **2011**.
- [12] D.B. Stewart, *George P. Mitchell and the Barnett Shale*, Journal of Petroleum Technology, November **2013**, 58-68.
- [13] M. Zborowski, *BHI: Another double-digit decline for US rig count*, Oil & Gas Journal, April 4, **2016**, 29-30.
- [14] S. P. A. Brown, M. K. Yücel, *The shale gas and tight oil boom: US states' economic gains and vulnerabilities*, Council on Foreign Relations, **2013**.
- [15] J. Donnelly, *Surviving the Downturn*, Journal of Petroleum Technology, April **2016**, 12.
- [16] N. Meehan, *The Case of Hydraulic Fracturing*, Journal of Petroleum Technology, February **2016**, 10-13.

- [17] *Assessment of the Potential Impacts of Hydraulic Fracturing for Oil and Gas on Drinking Water Resources*, EPA/600/R-15/047, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, **2015**.
- [18] *Hydraulic Fracturing – Eine Technologie in der Diskussion*, acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften: München, **2015**.
- [19] S. Jenner, A. J. Lamadrid, *Shale gas vs. coal: Policy implications from environmental impact comparisons of shale gas, conventional gas, and coal on air, water, and land in the United States*, Energy Policy, 53, **2013**, 442-453.
- [20] G. T. Llewellyn, F. Dormann, J. L. Westland, D. Yoxheimer, P. Grieve, T. Sowers, W. Humston-Fulmer, S. L. Brantley, *Evaluating a groundwater supply contamination incident attributed to Marcellus Shale gas development*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 112, **2015**, 6325-6330.
- [21] B. R. Scanlon, R. C. Reedy, F. Male, M. Hove, *Managing the Increasing Water Footprint of Hydraulic Fracturing in the Bakken Play, United States*, Environmental Science and Technology, 50, **2016**, 10273-10281.
- [22] A. Kondash, A. Vengosh, *Water Footprint of Hydraulic Fracturing*, Environmental Science & Technology Letters, 2, **2015**, 276-280.
- [23] M. Kidder, T. Palmgren, A. Ovalle, M. Kapila, *Treatment Options for Reuse of Frac Flowback and Produced Water From Shale*, World Oil, July, **2011**, 95-99.
- [24] P. Boschee, *Produced and Flowback Water Recycling and Reuse: Economics, Limitations, and Technology*, Oil and Gas Facilities, 3, **2014**, 16-21.
- [25] R. Barati, J.-T. Liang, *A review of fracturing fluid systems used for hydraulic fracturing of oil and gas wells*, Journal of Applied Polymer Science, 131, **2014**.
- [26] F. Huang, R. S. Gundewar, B. W. Loughridge, D. L. Steed, *Feasibility of Using Produced Water for Crosslinked Gel-Based Hydraulic Fracturing*, SPE Production Operations Symposium, Paper No. SPE-94320-MS, **2005**, Oklahoma City, Oklahoma.
- [27] L. Li, G. A. Al-Muntasheri, F. Liang, *A review of crosslinked fracturing fluids prepared with produced water*, Petroleum, 2, **2016**, 313-323.
- [28] R. Moorhouse, D. N. Harry, L. Matthews, U. Merchant, *Inter-relationships between Polymer/Crosslinker Chemistry and Performance in Fracturing Fluids*, SPE India Oil and Gas Conference and Exhibition, Paper No. SPE-39531-MS, **1998**, New Delhi, India.
- [29] E. B. Nelson, D. Guillot, *Well Cementing*, Schlumberger: Sugar Land, Texas, **2006**.

- [30] J. G. Speight, *Handbook of Hydraulic Fracturing*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2016**.
- [31] D. K. Smith, *Cementing*, Society of Petroleum Engineers, New York, **1990**.
- [32] N. P. Cheremisinoff, A. R. Davletshin, *Hydraulic Fracturing Operations: Handbook of Environmental Management Practices*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2015**.
- [33] C. T. Montgomery, M. B. Smith, *Hydraulic fracturing: history of an enduring technology*, Journal of Petroleum Technology, December **2010**, 26-40.
- [34] R. Caenn, H. C. H. Darley, G. R. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Elsevier Science and Technology: Amsterdam, **2016**.
- [35] C. Brufatto, J. Cochran, L. Conn, D. Power, S. Z. A. A. El-Zeghaty, B. Fraboulet, T. Griffin, S. James, T. Munk, F. Justus, J. R. Levine, C. Montgomery, D. Murphy, J. Pfeiffer, T. Pornpoch, L. Rishmani, *From mud to cement—building gas wells*, Oilfield Review, 15, **2003**, 62-76.
- [36] J. McClure, I. Khalfallah, S. Taoutaou, J. A. V. Bermea, S. Kefi, *New Cement Spacer Chemistry Enhances Removal of Nonaqueous Drilling Fluid*, Journal of Petroleum Technology, October **2014**, 32-35.
- [37] R. J. Crook, G. Bengé, R. Faul, R. R. Jones, *Eight steps ensure successful cement jobs*, Oil & Gas Journal, July 2, **2001**, 37-43.
- [38] K. L. Scrivener, A. Nonat, *Hydration of cementitious materials, present and future*, Cement and Concrete Research, 41, **2011**, 651-665.
- [39] M. N. de Noirfontaine, S. Tusseau-Nenez, C. Girod-Labianca, V. Pontikis, *CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases*, Journal of Materials Science, 47, **2012**, 1471-1479.
- [40] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford: London, **1997**.
- [41] P. C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science and Technology: Amsterdam, **1997**.
- [42] J. Plank, D. Stephan, C. Hirsch, *Bauchemie*, In: Winnacker-Küchler, Chemische Technik – Prozesse und Produkte: Industrieprodukte, Hrsg. A. Oberholz, Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- [43] *Infrared line scanner for rotary kiln shell temperature monitoring*, Cement Lime Gypsum International, November **2014**, 22-23.
- [44] H.-M. Ludwig, W. Zhang, *Research review of cement clinker chemistry*, Cement and Concrete Research, 78, **2015**, 24-37.

- [45] L. Nicoleau, A. Nonat, D. Perrey, *The di- and tricalcium silicate dissolutions*, Cement and Concrete Research, 47, **2013**, 14-30.
- [46] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas, *Mechanisms of cement hydration*, Cement and Concrete Research, 41, **2011**, 1208-1223.
- [47] G. Möschner, B. Lothenbach, F. Winnefeld, A. Ulrich, R. Figi, R. Kretzschmar, *Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ( $Ca_6[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ )*, Cement and Concrete Research, 39, **2009**, 482-489.
- [48] B. Z. Dilnesa, E. Wieland, B. Lothenbach, R. Dähn, K. L. Scrivener, *Fe-containing phases in hydrated cements*, Cement and Concrete Research, 58, **2014**, 45-55.
- [49] B. Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, D. Kulik, *Synthesis and characterization of hydrogarnet  $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$* , Cement and Concrete Research, 59, **2014**, 96-111.
- [50] *API Specification 10A: Specification for Cements and Materials for Well Cementing*, American Petroleum Institute: Washington, **2009**.
- [51] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, C.J. Haecker, O.M. Jensen, *Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials*, Cement and Concrete Research, 29, **1999**, 1663-1671.
- [52] W. Michaelis, *Cementbacillus*, Tonindustrie-Zeitung, 16, **1892**, 105-106.
- [53] H. T. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian, *The effect of cement composition and pH of environment on sulphate resistance of Portland cements and blended cements*, Cement and Concrete Research, 19, **1997**, 161-171.
- [54] R. Benedix, *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure*, Teubner: Wiesbaden, **2005**.
- [55] F. D. Patchen, *Reactions and Properties of Silica Portland Cement Mixtures Cured at Elevated Temperatures*, Journal of the Society of Petroleum Engineers, 219, **1960**, 281-287.
- [56] L. H. Eilers, R. L. Root, *Long-Term Effects of High Temperature on Strength Retrogression of Cements*, SPE California Regional Meeting, Paper No. SPE-5871-MS, **1976**, Long Beach, California.
- [57] K. Yanagisawa, X. Hu, A. Onda, K. Kajiyoshi, *Hydration of  $\beta$ -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions*, Cement and Concrete Research, 36, **2006**, 810-816.
- [58] M. A. Swayze, *Effect of High Temperatures on Strength of Oil-Well Cements*, Drilling and Production Practice, Paper No. API-54-072, **1954**, Dallas, Texas.

- [59] J. J. Beaudoin, *Calcium hydroxide in cement matrices: physico-mechanical and physico-chemical contributions*, Materials Science of Concrete, special volume: calcium hydroxide in concrete, **2001**, 131-142.
- [60] 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.
- [61] G. L. Kalousek, A. F. Prebus, *Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: III, Morphology and other properties of tobermorite and related phases*, Journal of the American Ceramic Society, 41, **1958**, 124-132.
- [62] G. L. Kalousek, S. Y. Chaw, *Research on cements for geothermal and deep oil wells*, Journal of the Society of Petroleum Engineers, 16, **1976**, 307-309.
- [63] S. Shaw, C. M. B. Henderson, S. M. Clark, *Hydrothermal formation of hydrated calcium silicates: an in-situ synchrotron study*, American Mineralogist, 62A, **1998**, 1337-1378.
- [64] K. Garbev, B. Gasharova, P. Stemmermann, *A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH*, Journal of the American Ceramic Society, 97, **2014**, 2286-2297.
- [65] Q. Zhou, E. E. Lachowski, F. P. Glasser, *Metaettringite, a decomposition product of ettringite*, Cement and Concrete Research, 34, **2004**, 703-710.
- [66] J. K. Fink, *Oil Field Chemicals*, Gulf Professional Publishing: Burlington/MA, **2003**.
- [67] J. Plank, *Polymere für die Tiefbohrzementierung*, Nachrichten aus der Chemie, 59, **2011**, 510-515.
- [68] 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, **1996**, 831-841.
- [69] N. L. Thomas, J. D. Birchall, *The Retarding Action of Sugars on Cement Hydration*, Cement and Concrete Research, 13, **1983**, 830-842.
- [70] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, *Experimental Investigation of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Nucleation*, Journal of Crystal Growth, 200, **1999**, 565-574.
- [71] N. R. Lummer, J. Plank, *Combination of lignosulfonate and AMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA water retention agent - An example for dual synergistic interaction between admixtures in cement*, Cement and Concrete Research, 42, **2012**, 728-735.
- [72] C. Tiemeyer, J. Plank, *Working mechanism of a high temperature (200°C) synthetic cement retarder and its interaction with an AMPS<sup>®</sup>-based fluid loss polymer in oil well cement*, Journal of Applied Polymer Science, 124, **2012**, 4772-4781.

- [73] J. Plank, A. Aignesberger, *Co-Kondensationsprodukte von Keton-Aldehyd-Harzen*, EP patent 0126320, **1984**.
- [74] J. Plank, F. Dugonjic-Bilic, N. R. Lummer, *Modification of the molar anionic charge density of acetone-formaldehyde-sulfite dispersant to improve adsorption behavior and effectiveness in presence of CaAMPS-co-NNDMA cement fluid loss polymer*, Journal of Applied Polymer Science, 111, **2009**, 2018-2024.
- [75] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Bülischen, N. R. Lummer, *A Review of Synergistic and Antagonistic Effects Between Oilwell-Cement Additives*, SPE Drilling & Completion, 28, **2013**, 398-404.
- [76] M. Moumin, J. Plank, *Effectiveness of polycarboxylate dispersants in enhancing the fluid loss performance of cellulose ethers*, SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-184542-MS, **2017**, Montgomery, Texas.
- [77] J. Plank, E. Sakai, C. W. Miao, C. Yu, J. X. Hong, *Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability*, Cement and Concrete Research, 78, **2015**, 81-99.
- [78] L. Lopes, C. T. Andrade, M. Milas, M. Rinaudo, *Influence of aggregates on the sedimentation properties of welan gum*, Polymer Bulletin, 34, **1995**, 655-662.
- [79] G. P. Funkhouser, L. Leotaud, J. Bratcher, *Delayed-Release Suspending Aid Provides Cement-Slurry Stability in High-Temperature, Horizontal Wells*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173725-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- [80] *Testing of Mortars Containing Mineral Binders, Part 7: Determination of Water Retentivity of Freshly Mixed Mortar by the Filter Plate Method*, Standard DIN 18555-7, Deutsches Institut für Normung, **2000**.
- [81] *Building lime - Part 2: Test methods*, EN 459-2, European Committee for Standardization, **2010**.
- [82] D. Bülischen, *Wirkmechanismus verschiedener Celluloseether als Wasserretentionsmittel in der Tiefbohrzementierung und in Trockenmörtelsystemen*, Dissertation: Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, **2013**.
- [83] J. Desbrières, *Cement Cake Properties in Static Filtration. Influence of Polymeric Additives on Cement Filter Cake Permeability*, Cement and Concrete Research, 23, **1993**, 347-358.
- [84] J. Desbrières, *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.

- [85] S. Abend, G. Lagaly, *Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions*, Applied Clay Science, 16, **2000**, 201-227.
- [86] J. Plank, *Applications of Biopolymers in Construction Engineering*, In: Biopolymers, Hrsg. A. Steinbüchel, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**, 29-95.
- [87] B. Dao, P. Vijn, *Environmentally Acceptable Cement Fluid Loss Additive*, SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Paper No. SPE-74088-MS, **2002**, Kuala Lumpur, Malaysia.
- [88] H.T. Harrison, *Aqueous Cementing Composition Adaptable to High Turbulent Flow and Method of Cementing a Well Using Same*, US patent 3,409,080, **1968**.
- [89] J. Plank, F. Dugonic-Bilic, N.R. Lummer, O. T. Salami, *Working Mechanism of Poly(vinyl alcohol) Cement Fluid Loss Additive*, Journal of Applied Polymer Science, 117, **2010**, 2290-2298.
- [90] P. Ogden, L. Cookson, *Chemicals in the Oil Industry: Recent Developments*, Royal Society of Chemistry: London, **1998**.
- [91] J.F. Eberhard, A. Park, *Portland Cement - Vinylidene Chloride Polymer Composition, Method of Making, and Method of Using*, US patent 2,819,239, **1958**.
- [92] G.W. Woodard, G.H. Merkle, *Composition of Hydraulic Cement and Polyvinyl Acetate and Use Thereof*, US patent 3,058,520, **1962**.
- [93] A. Shahvali, R. Azin, A. Zamani, *Cement design for underground gas storage well completion*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 18, **2014**, 149-154.
- [94] J. Plank, *Anwendung synthetischer Retentionsmittel in der Tiefbohrzementierung*, In: Chemanager Spezial, Kunststoff-Forschung Bauchemie, Hrsg. M. Reubold und C. K. Schemel-Trumpfheller, GIT: Darmstadt, **2000**, 34-36.
- [95] R. Audebert, J. Janca, P. Maroy, H. Hendriks, *Cement composition containing chemically crosslinked polyvinyl alcohol (PVA)*, US patent 5,594,050, **1997**.
- [96] L.F. McKenzie, *Polyamine Fluid Loss Additive for Oil Well Cements*, US patent 4,482,383, **1984**.
- [97] 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.
- [98] 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 patent 4,587,283, **1986**.

- 
- [99] S. P. Rao, J. F. Burkhalter, *Hydrolytically stable polymers for use in oil field cementing methods and compositions*, US patent 4,555,269, **1985**.
- [100] 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.
- [101] G. Albrecht, C. Huber, M. Schuhbeck, J. Weichmann, A. Kern, *Water-soluble or water-swelling copolymers containing sulfonic groups and methods of preparation*, US patent 6,187,887 B1, **2001**.
- [102] D. A. Huddleston, C. D. Williamson, *Vinyl grafted lignite fluid loss additives*, US patent 4,938,803, **1990**.
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] O. T. Salami, J. Plank, *Influence of Electrolytes on the Performance of a Graft Copolymer Used as Fluid Loss Additive in Oil Well Cement*, Journal of Petroleum Science and Engineering, 143, **2016**, 86-94.
- [106] M. Stephens, *Fluid Loss Additives for Well Cementing Compositions*, US patent 5,294,651, **1994**.
- [107] C. Tiemeyer, J. Plank, *Synthesis, Characterisation and Working Mechanism of a Synthetic High Temperature (200 °C) Fluid Loss Polymer For Oil Well Cementing Containing Allyloxy-2-hydroxy Propane Sulfonic Acid Monomer*, Journal of Applied Polymer Science, 128, **2013**, 851-860.
- [108] 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.
- [109] Y. F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J. F. Le Meins, 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.



- [110] M. J. Garvey, T. F. Tadros, B. Vincent, *A comparison of the volume occupied by macromolecules in the adsorbed state and in bulk solution: Adsorption of narrow molecular weight fractions of poly(vinyl alcohol) at the polystyrene/water interface*, Journal of Colloid and Interface Science, 49, **1974**, 57-68.
- [111] 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.
- [112] C. Tiemeyer, A. Lange, J. Plank, *Determination of the adsorbed layer thickness of functional anionic polymers utilizing chemically modified polystyrene nano particles*, Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 456, **2014**, 139-145.
- [113] 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.
- [114] T. Echt, O. T. Salami, T. Hurnaus, J. Plank, *Salt Cementing Systems: Effect of Specific Ions on the Performance of High Temperature Cement Fluid Loss Polymers*, SPE – International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173764-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- [115] N. R. Lummer, F. Dugonjic-Bilic, J. Plank, *Effect of High Temperature and the Role of Sulfate on Adsorption Behavior and Effectiveness of AMPS®-based Cement Fluid Loss Polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 121, **2011**, 1086-1095.
- [116] R. Reichenbach-Klinke, M. Wohlfahrt, *Use of terpolymers as fluid loss additives in well cementing*, US patent 20,150,007,992, **2015**.
- [117] J. Plank, A. Brandl, N. R. Lummer, *Effect of different anchor groups on adsorption behavior 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.
- [118] A. Cadix, J. Wilson, C. Barthet, C. Phan, C. Poix, P. Dupuis, S. Harrisson, *Diblock Copolymers: A New Class of Fluid Loss Control Additive for Oilfield Cementing*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173758-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- [119] Z. Amjad, *The Influence of Polyphosphates, Phosphonates, and Poly(carboxylic acids) on the Crystal Growth of Hydroxyapatite*, Langmuir, 3, **1987**, 1063-1069.
- [120] A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, Springer: Heidelberg, **2012**.
- [121] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.

- [122] T. Alfrey, G. Goldfinger, *The mechanism of copolymerization*, Journal of Chemical Physics, 12, **1944**, 205-209.
- [123] G. Odian, *Principles of polymerization*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **1991**.
- [124] T. Alfrey, C. C. Price, *Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization*, Journal of Polymer Science, 2, **1947**, 101-106.
- [125] R. Z. Greenley, *Q and e values for Free Radical Copolymerization of Vinyl Monomers and Telogens*, In: Polymer Handbook, Hrsg. J. Brandrup und E. H. Immergut, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **1989**, 267-275.
- [126] Copolymerisationsdiagramm auf der Grundlage von [121], entnommen aus der Vorlesung „*Polymerisationstechnik*“ (WS **2012/13**) Prof. Dr. Bernhard Rieger, Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München.
- [127] C. Tiemeyer, J. Plank, *Impact of Temperature on the Solved Conformation and Performance of AMPS<sup>®</sup>- and AHPS-Based Fluid Loss Polymers in Oil Well Cement*, Zeitschrift für Naturforschung B, 69b, **2014**, 1131-1140.
- [128] C. Tiemeyer, *Sulfonierte Copolymere als Additive für Tiefbohrzement: Synthese, Wirkung und kolloidchemisches Verhalten*, Dissertation: Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, **2014**.
- [129] L. Lilienfeld, *Alkyl ethers of cellulose and process of making the same*, US patent 1,188,376, **1916**.
- [130] O. Leuchs, *Verfahren zur Darstellung von Cellulosederivaten*, DE patent 322,586, **1912**.
- [131] H. Dreyfus, *Procédé pour la fabrication d'éthers cellulosiques et de leurs produits de transformation*, FR patent 462,274, **1912**.
- [132] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*, Angewandte Chemie International Edition, 44, **2005**, 3358-3393.
- [133] C. Zhou, Q. Wu, *Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies*, In: Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications, Hrsg. S. Neralla, InTech, **2012**, DOI: 10.5772/48727.
- [134] T. Wüstenberg, *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
- [135] R. Dönges, *Entwicklung in der Herstellung und Anwendung von Celluloseethern*, Das Papier, 51, **1997**, 653-660.

- [136] A. Williamson, *Über die Theorie der Aetherbildung*, Liebigs Annalen der Chemie, 77, **1851**, 37-49.
- [137] M. G. Wirick, *Study of the substitution pattern of hydroxyethylcellulose and its relationship to enzymic degradation*, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 6, **1968**, 1705-1718.
- [138] K. Engelskirchen, *Umwandlung von Cellulose*, In: Methoden der organischen Chemie, Hrsg. H. Bartel und J. Falbe, Thieme: Stuttgart, **1987**, 2051-2058.
- [139] R. Dönges, *Non-Ionic Cellulose Ethers*, British Polymer Journal, 23, **1990**, 315-326.
- [140] A. B. Savage, A. E. Young, A. T. Maasberg, *Cellulose and Cellulose Derivates*, In: High Polymers, Hrsg. E. Ott, H. M. Spurlin und M. W. Grafflin, Interscience: New York, **1954**.
- [141] H. Thielking, M. Schmidt, *Cellulose Ethers*, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, **2006**, 1-18.
- [142] S.-I. Takahashi, T. Fujimoto, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Relationship between distribution of substituents and water solubility of O-methyl cellulose*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25, **1987**, 987-994.
- [143] W. Burchard, *Solubility and Solution Structure of Cellulose Derivatives*, Cellulose, 10, **2003**, 213-225.
- [144] K. Kobayashi, C. Huang, T. P. Lodge, *Thermoreversible Gelation of Aqueous Methylcellulose Solutions*, Macromolecules, 32, **1999**, 7070-7077.
- [145] C. Clasen, W.-M. Kulicke, *Determination of Viscoelastic and Rheo-Optical Material Functions of Water-Soluble Cellulose Derivates*, Progress in Polymer Science, 26, **2001**, 1839-1919.
- [146] K. Thuresson, B. Lindman, *Association in nonionic cellulose ether solutions due to microcrystallites?*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 159, **1999**, 219-226.
- [147] D. Bülchen, 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**, 25-34.
- [148] O. Z. Hua, M. B. Guo, J. S. Wei, *Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages*, Construction and Building Materials, 33, **2012**, 78-83.
- [149] J. Pourchez, 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.

- 
- [150] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès, *Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars*, Cement and Concrete Research, 41, **2011**, 46-55.
- [151] J. Pourchez, P. Grosseau, R. Bertrand, *Changes in C<sub>3</sub>S hydration in presence of cellulose ethers*, Cement and Concrete Research, 40, **2010**, 179-188.
- [152] T. Poinot, M.-C. Bartholin, A. Govin, P. Grosseau, *Influence of the polysaccharide addition method on the properties of fresh mortars*, Cement and Concrete Research, 70, **2015**, 50-59.
- [153] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, *Cellulose ethers and yield stress of cement pastes*, Cement and Concrete Research, 55, **2014**, 14-21.
- [154] D. D. Nguyen, L. P. Devlin, P. Koshy, C. C. Sorrell, *Impact of water-soluble cellulose ethers on polymer-modified mortars*, Journal of Materials Science, 49, **2014**, 923-951.
- [155] C. Marlière, P. Faure, P. Coussot, D. Vlassopoulos, A. Larsen, B. Loppinet, *Jamming of cellulose ether solutions in porous medium*, AIChE Journal, 61, **2015**, 3923-3935.
- [156] C. Marlière, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, *How water retention in porous media with cellulose ethers works*, Cement and Concrete Research, 42, **2012**, 1501-1512.
- [157] 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.
- [158] D. Schweizer, G. Dewald, *Rheological evaluation of mortars containing cellulose ethers*, In: Industrial Water Soluble Polymers, Hrsg. C. A. Finch, Royal Society of Chemistry: Manchester, **1996**, 42-51.
- [159] D. Schweizer, *The role of cellulose ethers in gypsum machine plaster*, ConChem International Exhibition & Conference — Conference Proceedings, Verlag für chemische Industrie: Düsseldorf, **1997**, 277-284
- [160] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh, *Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars*, Cement and Concrete Research, 35, **2005**, 35-50.
- [161] A. Jenni, M. Herwegh, R. Zurbriggen, T. Aberle, L. Holzer, *Quantitative microstructure analysis of polymer-modified mortars*, Journal of Microscopy, 212, **2003**, 186-196.
- [162] F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe: Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte*, Springer: Berlin, **2014**.
- [163] B. P. Tissot, D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, Springer: Berlin, **1978**.

- 
- [164] S. Bernard, B. Horsfield, *Thermal Maturation of Gas Shale Systems*, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 42, **2014**, 635-651.
- [165] D. Tiab, E. C. Donaldson, *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*, Gulf Professional Publishing: Waltham/MA, **2015**.
- [166] S. B Gaswirth, K. R. Marra, *Bakken, Three Forks largest continuous US oil accumulation*, Oil & Gas Journal, January 6, **2014**, 48-53.
- [167] R. Sandrea, *Evaluating production potential of mature US oil, gas shale plays*, Oil & Gas Journal, December 3, **2012**, 58-67.
- [168] J. Fink, *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids*, Gulf Professional Publishing: Waltham/MA, **2015**.
- [169] Q. A. Riyami, A. Briner, S. Nadezhdin, P. Plus, N. Gurmen, S. Kelkar, *Accelerated Learning Curve Through Industry Collaboration: Case Studies from Large Tight Gas Project Executed in an International Marketplace*, SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Paper No. SPE-182957-MS, **2016**, Abu Dhabi, United Arab Emirates.
- [170] A. Mahmoudkhani, B. O'Neil, J. J. Wylde, S. Kakadjian, M. Bauer, *Microemulsions as Flowback Aids for Enhanced Oil and Gas Recovery after Fracturing, Myth or Reality: A Turnkey Study to Determine the Features and Benefits*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173729-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- [171] P. Liu, L. Zhao, Z. Luo, N. Li, M. Xu, *Predicting Productivity of Hydraulic Fracturing with Pre-Pad Acid*, 47<sup>th</sup> U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Paper No. ARMA-2013-500, **2013**, San Francisco, California.
- [172] R. E. Rozo, J. Paez, A. M. Rojas, A. W. Milne, D. F. Soler, *Combining Acid- and Hydraulic Fracturing Technologies is the Key to Successfully Stimulating the Orito Formation*, SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, Paper No. SPE-104610-MS, **2007**, College Station, Texas.
- [173] C. Montgomery, *Fracturing Fluids*, In: Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing, Hrsg. Dr. Rob Jeffrey, InTech, **2013**, DOI: 10.5772/56192.
- [174] B. T. Hlidek, R. K. Meyer, K. D. Yule, J. Wittenberg, *A Case for Oil-Based Fracturing Fluids in Canadian Montney Unconventional Gas Development*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Paper No. SPE-159952-MS, **2012**, San Antonio, Texas.
- [175] V. G. Reidenbach, P. C. Harris, Y. N. Lee, D. L. Lord, *Rheological Study of Foam Fracturing Fluids Using Nitrogen and Carbon Dioxide*, SPE Production Engineering, 1, **1986**, 31-41.

- 
- [176] A. Rogala, J. Krzysiek, M. Bernaciak, *Non-aqueous fracturing technologies for shale gas recovery*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49, **2013**, 313-322.
- [177] A. Baruah, G. Chauhan, K. Ojha, A. K. Pathak, *Phase Behavior and Thermodynamic and Rheological Properties of Single- (SDS) and Mixed-Surfactant (SDS + CAPB)-Based Fluids with 3-Methylbutan-1-ol as the Cosurfactant and Pine Oil as the Organic Phase*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, **2014**, 19765-19774.
- [178] K. Trickett, J. Eastoe, *Surfactant-based gels*, Advances in Colloid and Interface Science, 144, **2008**, 66-74.
- [179] S. Kefi, J. Lee, T. L. Pope, P. Sullivan, E. Nelson, A. N. Hernandez, T. Olsen, M. Parlar, B. Powers, A. Roy, A. Wilson, A. Twynam, *Expanding applications for viscoelastic surfactants*, Oilfield Review, 16, **2004**, 10-23.
- [180] R. Kumar, G. C. Kalur, L. Ziserman, D. Danino, S. R. Raghavan, *Wormlike Micelles of a C22-Tailed Zwitterionic Betaine Surfactant: From Viscoelastic to Elastic Gels*, Langmuir, 23, **2007**, 12849-12856.
- [181] J. B. Crews, A. M. Goma, *Nanoparticle Associated Surfactant Micellar Fluids: An Alternative to Crosslinked Polymer Systems*, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Paper No. SPE-157055-MS, **2012**, Noordwijk, Netherlands.
- [182] C. Yang, Z. Hu, Z. Song, J. Bai, Y. Zhang, J. Q. Luo, Y. Du, Q. Jiang, *Self-assembly properties of ultra-long-chain gemini surfactant with high performance in a fracturing fluid application*, Journal of Applied Polymer Science, 134, **2017**, doi: 10.1002/app.44602.
- [183] Malvern, *Characterization of Worm-Like Micelles Based on Rheology*, News Medical Life Sciences, **2016**.
- [184] C. E. Cohen, C. Abad, X. Weng, K. England, A. Phatak, O. Kresse, O. Neuvonen, V. Lafitte, P. Abivin, *Analysis on the Impact of Fracturing Treatment Design and Reservoir Properties on Production from Shale Gas Reservoirs*, International Petroleum Technology Conference, IPTC paper 16400, **2013**, Beijing, China.
- [185] Z. Rahim, H. Al-Anazi, A. A. Al-Kanaan, *Selecting Optimal Fracture Fluids, Breaker System and Proppant Type for Successful Hydraulic Fracturing and Enhanced Gas Production – Case Studies*. SPE Unconventional Gas Conference and Exhibition, Paper No. SPE-163976-MS, **2013**, Muscat, Oman.
- [186] Consol Energy, *Water Management and Hydraulic Fracturing*, <http://www.consolenergy.com/operations/natural-gas/oil-gas-development-at-pit.aspx>, abgerufen am 25.11.2016.
- [187] J. Fink, *Hydraulic Fracturing Chemicals and Fluids Technology*, Gulf Professional Publishing: Waltham/MA, **2013**.

- 
- [188] M. L. Nehdi, *Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art*, Construction and Building Materials, 51, **2014**, 372-382.
- [189] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Series in the Geological Sciences, McGraw-Hill: New York, **1953**.
- [190] X.-D. Liu, X.-C. Lu, *A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions*, Angewandte Chemie International Edition, 45, **2006**, 6300-6303.
- [191] A. Ubowska, *Montmorillonite as a Polyurethane Foams Flame Retardant*, Archivum Combustionis, 30, **2010**, 459-462.
- [192] C. Montgomery, *Fracturing Fluid Components*, In: Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing, Hrsg. Dr. Rob Jeffrey, InTech, **2013**, DOI: 10.5772/56422.
- [193] J. Gulbis, M. T. King, G. W. Hawkins, H. D. Brannon, *Encapsulated breaker for aqueous polymeric fluids*, SPE production engineering, 7, **1992**, 9-14.
- [194] H. D. Brannon, *Biotechnological Breakthrough Improves Performance of Moderate to High-Temperature Fracturing Applications*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Paper No. SPE-28513-MS, **1994**, New Orleans, Louisiana.
- [195] C. M. McCutchen, G. D. Duffaud, P. Leduc, A. R. Petersen, A. Tayal, S. A. Khan, R. M. Kelly, *Characterization of extremely thermostable enzymatic breakers ( $\alpha$ -1,6-galactosidase and  $\beta$ -1,4-mannanase) from the hyperthermophilic bacterium *Thermotoga neapolitana* 5068 for hydrolysis of guar gum*, Biotechnology and Bioengineering, 52, **1996**, 332-339.
- [196] S. Bottero, C. Picioreanu, M. Enzien, M. C. Van Loosdrecht, H. Bruining, T. Heimovaara, *Formation damage and impact on gas flow caused by biofilms growing within proppant packing used in hydraulic fracturing*, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Paper No. SPE-128066-MS, **2010**, Lafayette, Louisiana.
- [197] M. A. Cluff, A. Hartsock, J. D. MacRae, K. Carter, P. J. Mouser, *Temporal changes in microbial ecology and geochemistry in produced water from hydraulically fractured Marcellus Shale gas wells*, Environmental Science & Technology, 48, **2014**, 6508-6517.
- [198] G. A. Kahrilas, J. Blotevogel, P. S. Stewart, T. Borch, *Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity*, Environmental Science & Technology, 49, **2015**, 16-32.
- [199] M. A. Ashraf, S. Ullah, I. Ahmad, A. K. Qureshi, K. S. Balkhair, M. A. Rehman, *Green biocides, a promising technology: current and future applications to industry and industrial processes*, Journal of the Science of Food and Agriculture, 94, **2014**, 388-403.

- [200] A. Hulsmans, K. Joris, N. Lambert, H. Rediers, P. Declerck, Y. Deleadt, F. Ollevier, S. Liers, *Evaluation of process parameters of ultrasonic treatment of bacterial suspensions in a pilot scale water disinfection system*, Ultrasonics Sonochemistry, 17, **2010**, 1004-1009.
- [201] I. R. Leite, J. R. Faria, L. D. S. Marquez, M. H. M. Reis, M. M. de Resende, E. J. Ribeiro, V. L. Cardoso, *Evaluation of hop extract as a natural antibacterial agent in contaminated fuel ethanol fermentations*, Fuel Processing Technology, 106, **2013**, 611-618.
- [202] T. Hurnaus, M. Theobald, J. Plank, unveröffentlichte Ergebnisse, **2016**.
- [203] R. Beckwith, *Depending on Guar – For Shale Oil and Gas Development*, Journal of Petroleum Technology, December **2012**, 44-55.
- [204] G. P. Funkhouser, L. R. Norman, *Synthetic Polymer Fracturing Fluid for High-Temperature Applications*, International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-80236-MS, **2003**, Houston, Texas.
- [205] D. V. S. Gupta, P. Carman, *Fracturing Fluid for Extreme Temperature Conditions is Just as Easy as the Rest*, SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, Paper No. SPE-140176-MS, **2012**, The Woodlands, Texas.
- [206] J. A. Duke, *Handbook of Legumes of World Economic Importance*, Springer: New York, **2012**.
- [207] D. Mudgil, S. Barak, B. S. Khatkar, *Guar gum: processing, properties and food applications – A Review*, Journal of Food Science and Technology, 51, **2014**, 409-418.
- [208] H. Gong, M. Liu, J. Chen, F. Han, C. Gao, B. Zhang, *Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions*, Carbohydrate Polymers, 88, **2012**, 1015-1022.
- [209] J. Weaver, E. Schmelzl, M. Jamieson, G. Schiffner, *New Fluid Technology Allows Fracturing Without Internal Breakers*, SPE Gas Technology Symposium, Paper No. SPE-75690-MS, **2002**, Alberta, Canada.
- [210] B. R. Vijayendran, T. Bone, *Absolute molecular weight and molecular weight distribution of guar by size exclusion chromatography and low-angle laser light scattering*, Carbohydrate Polymers, 4, **1984**, 299-313.
- [211] F. M. Goycoolea, E. R. Morris, M. J. Gidley, *Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution*, Carbohydrate Polymers, 27, **1995**, 69-71.
- [212] Y. Cheng, K. M. Brown, R. K. Prud'homme, *Characterization and Intermolecular Interactions of Hydroxypropyl Guar Solutions*, Biomacromolecules, 3, **2002**, 456-461.



- [213] K. W. England, M. D. Parris, *The Unexpected Rheological Behavior of Borate-Crosslinked Gels*, SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, Paper No. SPE-140400-MS, **2011**, The Woodlands, Texas.
- [214] G. DeBruijn, C. Skeates, R. Greenaway, D. Harrison, M. Parris, S. James, F. Mueller, S. Ray, M. Riding, L. Temple, K. Wutherich, *High-pressure, high-temperature technologies*, Oilfield Review, 20, **2008**, 46-60.
- [215] L. R. Kern, *Method and composition for formation fracturing*, US patent 3,058,909, **1962**.
- [216] S. Kesavan, R. K. Prud'homme, *Rheology of Guar and HPG Cross-Linked by Borate*, Macromolecules, 25, **1992**, 2026-2032.
- [217] M. Bishop, N. Shahid, J. Yang, A. R. Barron, *Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS  $^{11}\text{B}$  NMR of borate cross-linked guar in combination with solution  $^{11}\text{B}$  NMR of model systems*, Dalton Transactions, 7, **2004**, 2621-2634.
- [218] T. C. Mondshine, *Crosslinked fracturing fluids*, US patent 4,619,776, **1986**.
- [219] J. C. Dawson, *Method and composition for delaying the gellation of borated galactomannans*, US patent 5,082,579, **1992**.
- [220] D. L. Free, *Fracturing subterranean formation*, US patent 3,974,077, **1976**.
- [221] E. B. Nelson, K. E. Cawiezel, V. G. Constien, *Delayed borate crosslinked fracturing fluid having increased temperature range*, US patent 5,445,223, **1995**.
- [222] M. Legemah, M. Guerin, H. Sun, Q. Qu, *Novel High-Efficiency Boron Crosslinkers for Low-Polymer-Loading Fracturing Fluids*, SPE Journal, 19, **2014**, 737-743.
- [223] M. Legemah, Q. Qu, H. Sun, M. Vo, L. Li, P. Carman, *Unusual High-Pressure Tolerance of Polyboronic Crosslinked Gel Under High-Temperature Rheology Condition*, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper No. SPE-173708-MS, **2015**, The Woodlands, Texas.
- [224] W. T. Stringfellow, J. K. Domen, M. K. Camarillo, W. L. Sandelin, S. Borglin, *Physical, chemical, and biological characteristics of compounds used in hydraulic fracturing*, Journal of Hazardous Materials, 275, **2014**, 37-54.
- [225] Dorf Ketel, Sicherheitsdatenblatt für das Produkt Tyzor TE, **2016**.
- [226] Merck, Sicherheitsdatenblatt für das Produkt Natriumchlorid, **2015**.
- [227] P. C. Harris, A. Sabhapondit, *Chemistry Applied to Fracture Stimulation of Petroleum Wells*, SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Paper No. SPE-120029-MS, **2009**, Manama, Bahrain.

- 
- [228] J. D. Chrisp, *Gelled compositions containing galactomannan gums*, US patent 3,301,723, **1967**.
- [229] P. E. Clark, O. Barkat, *Hydraulic Fracturing Fluids: The Crosslinking of Hydroxypropyl Guar With Titanium Chelates*, SPE Eastern Regional Meeting, Paper No. SPE-19331-MS, **1989**, Morgantown, West Virginia.
- [230] J. Kramer, R. K. Prud'homme, P. Wiltzius, P. Mirau, S. Knoll, *Comparison of galactomannan crosslinking with organotitanates and borates*, Colloid and Polymer Science, 266, **1988**, 145-155.
- [231] S. W. Almond, *High temperature stable crosslinked gel fracturing fluid*, US patent 4,488,975, **1984**.
- [232] D. E. Putzig, J. D. St.Clair, *A New Delay Additive for Hydraulic Fracturing Fluids*, SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, Paper No. SPE-105066-MS, **2007**, College Station, Texas.
- [233] D. E. Putzig, *Process to prepare zirconium-based cross-linker compositions and their use in oil field applications*, US patent 7,754,660, **2010**.
- [234] M. Dessinges, J.-L. Pessin, *Dry blend fracturing fluid additives*, US patent 20,060,058,198, **2006**.
- [235] G. A. Seisenbaeva, G. Daniel, J.-M. Nedelec, V. G. Kessler, *Solution equilibrium behind the room-temperature synthesis of nanocrystalline titanium dioxide*, Nanoscale, 5, **2013**, 3330-3336.
- [236] D. E. Putzig, *Process for stabilized zirconium triethanolamine complex and uses in oil field applications*, US patent 7,732,383, **2010**.
- [237] W. J. Parak, F. C. Simmel, A. W. Holleitner, *Top-Down Versus Bottom-Up*, Nanotechnology, 1, **2010**, 41-71.
- [238] P. Iqbal, J. A. Preece, P. M. Mendes, *Nanotechnology: The "Top-Down" and "Bottom-Up" Approaches*, In: Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, Hrsg. J. W. Steed und P. A. Gale, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2012**, 3587-3603.
- [239] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, Journal of Colloid and Interface Science, 26, **1968**, 62-69.
- [240] V. K. LaMer, R. H. Dinigar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, Journal of the American Chemical Society, 72, **1950**, 4847-4854.

- [241] K. D. Kim, T. J. Lee, H. T. Kim, *Optimal conditions for synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in semi-batch reactor*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 224, **2003**, 1-9.
- [242] S. Engberg, Z. Li, J. Y. Lek, Y. M. Lam, J. Schou, *Synthesis of large CZTSe nanoparticles through a two-step hot-injection method*, RSC Advances, 5, **2015**, 96593-96600.
- [243] G. H. Bogush, C.F. Zukoski, *Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model*, Journal of Colloid and Interface Science, 142, **1991**, 19-34.
- [244] H. Boukari, J. S. Lin, M. T. Harris, *Probing the Dynamics of the Silica Nanostructure Formation and Growth by SAXS*, Chemistry of Materials, 9, **1997**, 2376-2384.
- [245] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth*, Chemistry of Materials, 26, **2014**, 5-21.
- [246] D. R. Hristov, E. Mahon, K. A. Dawson, *Controlling aqueous silica nanoparticle synthesis in the 10-100 nm range*, Chemical Communications, 51, **2015**, 17420-17423.
- [247] H. Helmholtz, *Über einige Gesetze der Verteilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die tierisch-elektrischen Versuche*, Annalen der Physik, 165, **1853**, 211-233.
- [248] M. Gouy, *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*, Journal de Physique Théorique et Appliquée, 9, **1910**, 457-468.
- [249] D. L. Chapman, *A contribution to the theory of electrocapillarity*, Philosophical Magazine Series, 6, 25, **1913**, 475-481.
- [250] O. Stern, *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 30, **1924**, 508-516.
- [251] D. C. Grahame, *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*, Chemical Reviews, 41, **1947**, 441-501.
- [252] J. O Bockris, M. A. Devanathan, K. Muller, *On the Structure of Charged Interfaces*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 274, **1963**, 55-79.
- [253] R. Greenwood, *Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics*, Advances in Colloid and Interface Science, 106, **2003**, 55-81.
- [254] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena*, Pure and Applied Chemistry - The Scientific Journal of IUPAC, 77, **2005**, 1753-1805.

- [255] Modell der elektrochemischen Doppelschicht auf der Grundlage von [251], entnommen aus der Vorlesung „*Nanomaterialien*“ (WS **2016/17**) Prof. Dr. Johann Plank, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München.
- [256] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier: Amsterdam, **2011**.
- [257] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme*, Springer: Berlin, **2002**.
- [258] 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, 70, **1974**, 917-926.
- [259] P. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, **1997**.
- [260] C. J. Cadman, A. Pucci, F. Cellesi, N. Tirelli, *Water-Dispersible, Ligand-Free, and Extra-Small (<10 nm) Titania Nanoparticles: Control Over primary, Secondary, and Tertiary Agglomeration Through a Modified “Non-Aqueous” Route*, Advanced Functional Materials, 24, **2014**, 993-1003.
- [261] T. Kida, A. Nishiyama, Z. Hua, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimano, *WO<sub>3</sub> Nanolamella Gas Sensor: Porosity Control Using SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for Enhanced NO<sub>2</sub> Sensing*, Langmuir, 30, **2014**, 2571-2579.
- [262] S.-H. Wang, Y.-S. Sun, A. S.-T. Chiang, H.-F. Hung, M.-C. Chen, K. Wood, *Carboxylic Acid-Directed Clustering and Dispersion of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles in Organic Solvents: A Study by Small-Angle X-ray/Neutron Scattering and NMR*, The Journal of Physical Chemistry C, 115, **2011**, 11941-11950.
- [263] J. Guo, X. Liu, Y. Cheng, Y. Li, G. Xu, P. Cui, *Size-controllable synthesis of monodispersed colloidal silica nanoparticles via hydrolysis of elemental silicon*, Journal of Colloid and Interface Science, 326, **2008**, 138-142.
- [264] C. Ladaviere, M.-C. Averlant-Petit, O. Fabre, A. Durand, E. Dellacherie, E. Marie, *Preparation of polysaccharide-coated nanoparticles by emulsion polymerization of styrene*, Colloid and Polymer Science, 285, **2007**, 621-630.
- [265] Y. M. Mohan, K. M. Raju, K. Sambasivudu, S. Singh, B. Sreedhar, *Preparation of acacia-stabilized silver nanoparticles: A green approach*, Journal of Applied Polymer Science, 106, **2007**, 3375-3381.
- [266] P. R. Chang, J. Yu, X. Ma, D. P. Anderson, *Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles*, Carbohydrate Polymers, 83, **2011**, 640-644.
- [267] T. Wiseman, S. Williston, J. F. Brandts, L.-N. Lin, *Rapid measurement of binding constants and heats of binding using a new titration calorimeter*, Analytical Biochemistry, 179, **1989**, 131-137.

- [268] H. H. Herrklotz, H. Binder, R. M. Epand, A "Release" Protocol for Isothermal Titration Calorimetry, *Biophysical Journal*, 76, **1999**, 2606-2613.
- [269] M. W. Freyer, E. A. Lewis, *Isothermal Titration Calorimetry: Experimental Design, Data Analysis, and Probing Macromolecule/Ligand Binding and Kinetic Interactions*, *Methods in Cell Biology*, 84, **2008**, 79-113.
- [270] I. Jelesarov, H. R. Bosshard, *Isothermal titration calorimetry and differential scanning calorimetry as complementary tools to investigate the energetics of biomolecular recognition*, *Journal of Molecular Recognition*, 12, **1999**, 3-18.
- [271] R. O'Brien, I. Haq, *Applications of Biocalorimetry: Binding, Stability and Enzyme Kinetics*, In: *Biocalorimetry 2: Applications of Calorimetry in the Biological Sciences*, Hrsg. J. E. Ladbury und M. L. Doyle, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2004**.
- [272] X. Zhou, R. M. Kini, J. Sivaraman, *Application of isothermal titration calorimetry and column chromatography for identification of biomolecular targets*, *Nature Protocols*, 6, **2011**, 158-165.
- [273] A. I. Dragan, J. Klass, C. Read, M. E. A. Churchill, C. Crane-Robinson, P. L. Privalov, *DNA Binding of Non-sequence-specific HMG-D Protein is Entropy Driven with a Substantial Non-electrostatic Contribution*, *Journal of Molecular Biology*, 331, **2001**, 795-813.
- [274] H. Joshi, P. S. Shirude, V. Bansal, K. N. Ganesh, M. Sastry, *Isothermal Titration Calorimetry Studies on the Binding of Amino Acids to Gold Nanoparticles*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, **2004**, 11535-11540.
- [275] Z. Zeng, J. Patel, S.-H. Lee, M. McCallum, A. Tyagi, M. Yan, K. J. Shea, *Synthetic Polymer Nanoparticle–Polysaccharide Interactions: A Systematic Study*, *Journal of the American Chemical Society*, 134, **2012**, 2681-2690.
- [276] F. Loosli, L. Vitorazi, J. F. Berret, S. Stoll, *Towards a better understanding on agglomeration mechanisms and thermodynamic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles interacting with natural organic matter*, *Water Research*, 80, **2015**, 139-148.
- [277] R. Bodvik, E. Thormann, L. Karlson, P. M. Claesson, *Temperature-dependent adsorption of cellulose ethers on silica and hydrophobized silica immersed in aqueous polymer solution*, *RSC Advances*, 1, **2011**, 305-314.
- [278] S. D. Buffa, E. Fratini, F. Ridi, A. Faraone, P. Baglioni, *State of Water in Hydrating Tricalcium Silicate Pastes: The Effect of a Cellulose Ether*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, **2016**, 7612-7620.

## **9. Anhang**

Die nachfolgenden Publikationen wurden ebenfalls im Zeitraum während der Doktorarbeit erstellt.

Da zu diesen Arbeiten lediglich ein Teil beigetragen wurde und deshalb nur Zweit- oder Drittautorenschaft vorliegt, wird in der Dissertation nicht näher auf sie eingegangen.

Thematisch erweitern sie das bearbeitete Gebiet um die Felder Tiefbohrzementierung und Trockenmörtelformulierungen.

**Veröffentlichung #6**

***Salt Cementing Systems: Effect of Specific Ions on the  
Performance of High Temperature Cement Fluid Loss  
Polymers***

**T. Echt, O. T. Salami, T. Hurnaus, J. Plank**

**SPE International Symposium on Oilfield Chemistry,  
Paper No. SPE-173764-MS, 2015, The Woodlands, Texas.**

**SPE-173764-MS**

## **Salt Cementing Systems: Effect of Specific Ions on the Performance of High Temperature Cement Fluid Loss Polymers**

T. Echt, O. T. Salami, T. Hurnaus, and J. Plank, Technische Universität München

Copyright 2015, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA, 13–15 April 2015.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

---

### **Abstract**

The impact of electrolytes contained in sea water and 20 wt.% NaCl solution on three chemically different fluid loss additives was investigated. As fluid loss additives, a synthetic copolymer of 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid (ATBS) and N, N-dimethyl acrylamide (NNDMA) and two graft copolymers, one based on humic acid- $\{ATBS-co-NNDMA-co-acrylic\}$  acid and another based on lignite- $\{ATBS-co-NNDMA\}$  were studied. Rheology and fluid loss of cement slurries prepared from fresh water, synthetic sea water and 20 % NaCl were measured at 27 °C and 150 °C. Significant differences were found between the admixtures with respect to their salt tolerance. Both graft copolymers are particularly tolerant to NaCl, but highly sensitive to sea water. Whereas the ATBS-co-NNDMA polymer performs well in sea water while it fails at higher NaCl contents.

A mechanistic investigation revealed that higher NaCl concentrations decrease adsorption of the ATBS-co-NNDMA copolymer on cement and thus reduce its plugging effect on the pores of the cement filter cake. Whereas, sensitivity of the two graft copolymers towards sea water is caused by the presence of  $Mg^{2+}$ . In the highly alkaline pore solution of cement this cation is precipitated as voluminous  $Mg(OH)_2$  which can entrap and thus remove a significant amount of the graft copolymer. Such co-precipitation effect does not occur with ATBS-co-NNDMA. The pronounced effect of  $Mg^{2+}$  is extremely surprising, because of its low concentration in sea water ( $\sim 1.3$  g/L only).

The study suggests that in order to detect potential incompatibilities of oil well cement additives with salts, their behavior towards individual electrolytes instead of fully formulated salt brines should be tested. Such insight can prevent failures in the field and allows developing novel additives possessing enhanced salt tolerance.

### **Introduction**

When cementing a well, pressure and temperature are not the only variable conditions. For example, in halite formations, addition of considerable amounts of NaCl is required to reduce the dissolution of salt from the formation into the cement slurry (Griffin 1997, Heathman 2006). However, the presence of sodium chloride in a cement slurry can severely impact its properties such as thickening time and fluid loss (Whisonant, 1988). Some formations including Brazil's presalt contain a significant amount of



magnesium salts, such as carnalite ( $\text{KMgCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ ) and tachyhydrite ( $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \bullet 12\text{H}_2\text{O}$ ) which can cause significant problems such as premature gelation of the cement slurry (Campos 2014).

Additionally, many of the newly discovered giant oilfields are offshore. In this case it is more economical to use sea water for slurry preparation instead of transporting freshwater to the offshore rig. In sea water, in addition to sodium chloride, large concentrations of divalent ions such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are present which can impact the cement slurry more strongly than is expected from the salinity (Smith 1975). However, while this problem is well known to applicators formulating such slurries, the reason behind the diminished performance of specific admixtures in salt cement slurries still remains unknown and thus requires investigation.

In this study we describe the influence of salt (20 % NaCl) as well as of sea water on the performance of three different cement fluid loss additives; a synthesized humic acid- $\{\text{ATBS-co-NNDMA-co-acrylic acid}\}$  graft copolymer, a commercial lignite- $\{\text{ATBS-co-NNDMA}\}$  graft copolymer and a commercial copolymer consisting of ATBS-co-NNDMA. Their fluid loss performance was studied at high temperature (150 °C) under the influence of the different electrolyte systems (DI water, 20 % bwow NaCl and synthetic sea water). Additionally, a mechanistic investigation was conducted to understand why the graft copolymers showed significantly reduced performances in the presence of synthetic sea water.

## Experimental Section

### Materials

**Oil Well Cement** An API Class G oil well cement sample according to American Petroleum Institute (API) specification was used (Specification 10A 2002). Its characteristic properties are presented in Table 1.

Table 1—Phase composition (XRD, Rietveld), specific density, specific surface area (Blaine) and  $d_{50}$  value of API Class G oil well cement sample used in the study

$\text{C}_3\text{S}$ <sup>1</sup> (wt%)	$\text{C}_2\text{S}$ <sup>2</sup> (wt%)	$\text{C}_3\text{A}_c$ <sup>3</sup> (wt%)	$\text{C}_4\text{AF}$ <sup>4</sup> (wt%)	free CaO (wt%)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (wt%)	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (wt%)	$\text{CaSO}_4$ (wt%)	specific density (kg/L)	specific surface area, Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	$d_{50}$ value ( $\mu\text{m}$ )
59.6	22.8	1.2	13.0	<0.3	2.7 <sup>5</sup>	0.0 <sup>5</sup>	0.7	3.18	3,058	11

<sup>1</sup>  $\text{C}_3\text{S}$ : tricalcium silicate ( $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ );

<sup>2</sup>  $\text{C}_2\text{S}$ : dicalcium silicate ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ );

<sup>3</sup>  $\text{C}_3\text{A}_c$ : cubic modification of tricalcium aluminate ( $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ );

<sup>4</sup>  $\text{C}_4\text{AF}$ : tetra calcium aluminate ferrite ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ );

<sup>5</sup> measured by thermogravimetry

**Silica Flour** A commercial sample containing (wt. %) quartz 97.60, CaO 0.57, MgO 0.18,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.17,  $\text{TiO}_2$  0.06 (determined by X-ray fluorescence analysis), and 1.40 loss on ignition was used. Its specific surface area (Blaine method) was  $1,857 \text{ cm}^2/\text{g}$  while its average particle size ( $d_{50}$  value) was  $32.7 \mu\text{m}$ . Specific density of the silica flour was found at  $2.65 \text{ kg/L}$ .

**Humic acid-ATBS-NNDMA-AA graft copolymer** The humic acid graft copolymer was synthesized by grafting lateral chains of 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid, N, N-dimethylacrylamide and acrylic acid onto a backbone of humic acid using aqueous free radical copolymerization as described in literature (Salami 2013). Its proposed chemical structure is shown in Fig. 1 and its characteristic properties are listed in Table 2.

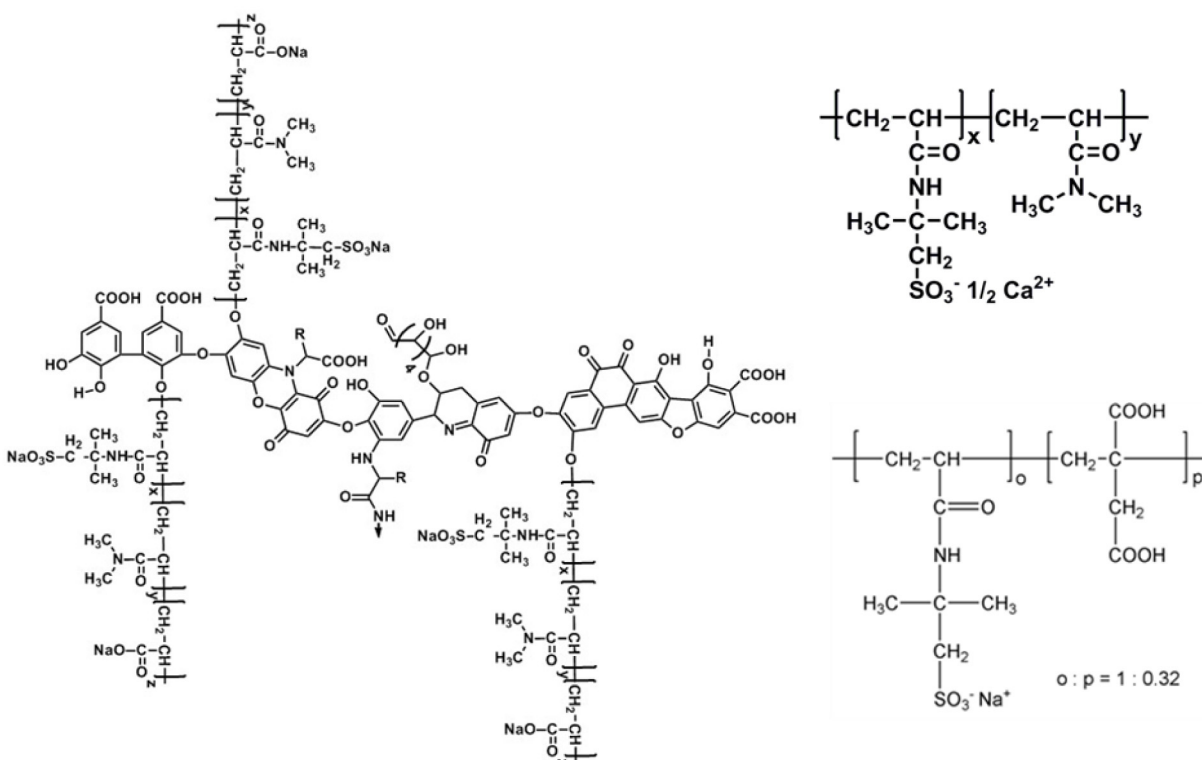


Figure 1—Chemical structures of the humic acid-ATBS-NNDMA-AA graft copolymer FLA, the ATBS-co-NNDMA copolymer and the ATBS-Itaconic acid copolymer retarder (bottom right).

Table 2—Characteristic properties (anionic charge, molar mass) of the polymers used in this study

Polymer	Specific anionic charge amount (C/g)*	Molar mass $M_w$ (g/mol)
Humic acid graft copolymer FLA	- 353	260,000
Lignite graft copolymer FLA	- 309	390,000
CaATBS-NNDMA FLA	- 370	610,000
ATBS-co-Itaconic Acid retarder	- 528	176,000

\* determined in cement pore solution

**CaATBS-co-NNDMA copolymer** A commercial sample of 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid-co-*N, N*-dimethylacrylamide (CaATBS-co-NNDMA) was used. The chemical structure of the copolymer is shown in Fig. 1. Its characteristic properties are listed in Table 2.

**Lignite based ATBS-NNDMA graft copolymer** A commercial lignite based graft copolymer consisting of a lignite backbone and graft chains from 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid and *N, N*-dimethylacrylamide was used. Its characteristic properties are listed in Table 2.

**Retarder system** A combination of two retarders was used for high temperature (150 °C) retardation of the cement slurries. Commercial natural tartaric acid was combined with a synthesized ATBS-co-itaconic acid copolymer (molar ratio 1 : 0.32). The copolymer was synthesized by free radical polymerization as is described in the literature (Tiemeyer 2012). Its chemical structure is shown in Fig. 1 and its characteristic properties are listed in Table 2.

**Sea water** Synthetic sea water was prepared according to a description from the American Standard for Testing Materials (ASTM D1141). It contains the ion concentrations as presented in Table 3.

Table 3—Ion concentrations contained in the synthetic sea water

Ions	Concentration (mg/L)	Salinity (%)
Chloride Cl <sup>-</sup>	19,800	55.2
Sodium Na <sup>+</sup>	10,900	30.4
Sulfate, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,800	7.8
Magnesium, Mg <sup>2+</sup>	1,300	3.6
Calcium, Ca <sup>2+</sup>	418	1.2
Potassium, K <sup>+</sup>	403	1.1
Bicarbonate, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	152	0.4
Bromide, Br <sup>-</sup>	67	0.2
Total ions	35,840	-

## Instruments and Procedures

**Cement characterization** Phase composition of the cement sample was obtained by X-ray powder diffraction using a diffractometer with Bragg-Brentano geometry. Specific density of cement was measured on a He ultracycrometer. Average particle size ( $d_{50}$  value) was determined using a laser-based particle size analyzer. The specific surface area of the sample was determined with a *Blaine* instrument.

**Polymer characterization** Size exclusion chromatography comprising a RI detector and an 18 angle dynamic light scattering detector was used to determine the molar mass ( $M_w$ ) of the polymers. The specific anionic charge amounts of all polymers were determined in cement pore solution at room temperature using a potentiometer. Charge titration was carried out with laboratory grade 0.001 N poly(diallyl dimethyl ammoniumchloride) as cationic polyelectrolyte (Plank 2009). The hydrodynamic radius (size) of the polymers was measured using a dynamic light scattering particle size analyzer. There, the solution was filtered through a 5  $\mu$ m filter to eliminate residues and impurities.

**Slurry testing** Preparation of cement slurries (water / cement ratio = 0.44) was carried out in accordance with the test procedure set forth in *Recommended Practice for Testing Well Cements*, API Recommended Practice 10 B-2, issued by the American Petroleum Institute (RP 10B-2 2005). Fluid loss tests were carried out at a differential pressure of 70 bar N<sub>2</sub> and at the respective temperatures using a 500 mL HP/HT filter press. For the tests performed at 150 °C, after homogenization of the slurry at 95 °C, the slurry was then placed into a HT/HP cell preheated to 90 °C, a condenser was attached to the filtrate collecting valve and a differential pressure of 70 bar N<sub>2</sub> was applied at the top of the cell. Within 20 min, the desired temperature was reached and the test started.

**Rheology** The rheology of the homogenized cement slurries was measured at 95 °C using a Couette-type coaxial cylinder rotational viscometer, equipped with R1 rotor sleeve (rotor radius: 18.415 mm), B1 bob (bob radius: 17.245 mm, bob height: 3.80 cm) and F1 torsion spring was used. The calculation of yield point (YP) and plastic viscosity (PV) is described in the API norm (RP 10B-2 2005).

**Ion Analysis** The concentration of sulfate ions present in the cement pore solutions was determined using ion chromatography (ICS-2000 apparatus, Dionex, Idstein/Germany). Likewise, concentrations of cations present in the pore solutions were obtained from an atomic absorption spectroscope Model 1100B (Perkin Elmer, Überlingen, Germany). Prior to measurement, all cement pore solutions were diluted and acidified with 0.1 M HCl in order to prevent the formation of CaCO<sub>3</sub> precipitate.

## Results and Discussion

**Effect of mixing water on the graft copolymer performance** The influence of electrolytes present in the mixing water on the fluid loss performance of the humic acid graft copolymer in the cement /

microsilica blend was tested at 150 °C in the presence of 0.5 % bwoc each of both retarders (tartaric acid and ATBS-co-itaconic acid). The graft copolymer showed excellent fluid loss performance in fresh water and – surprisingly – also in 20 % NaCl water. At a dosage of 0.2 % bwoc only, fluid loss values of < 50 mL were achieved (Fig. 2). These values are remarkable, considering the test temperature of 150 °C. However, a large drop in performance occurred when the graft copolymer was applied to sea water. Significantly higher dosages (1.2 % bwoc) were required to achieve a fluid loss of ~ 50 mL. The results signify that sea water is extremely harmful to the performance of the humic acid graft copolymer.

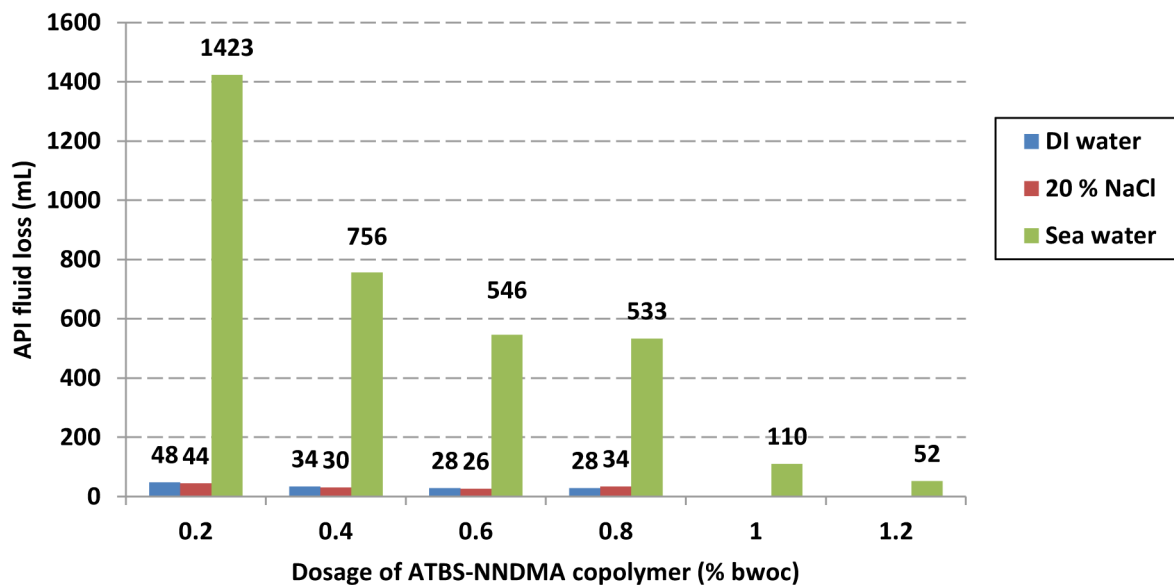


Figure 2—API fluid loss of Class G cement/silica (65:35 % wt./wt.) slurries prepared from DI water, 20 % NaCl and sea water containing increased dosages of graft copolymer and 0.5 % bwoc of each retarder, measured at 150 °C

The strong influence of the sea water is also observable when looking at the rheology of cement slurries at 95 °C (Table 4). The addition of 0.2 % of the humic acid graft copolymer led to a slight increase of the slurry rheology when DI water or 20 % NaCl was used as the mixing water. However, when sea water was used as the mixing water, the slurry viscosity increased significantly. For example, the shear stress determined at 300 rpm almost quadrupled in value when sea water was used instead of DI water. This indicated that a very strong influence between the additives and one or more of the ion species present in the sea water was occurring.

Table 4—Rheology of API Class G cement/silica slurries prepared from DI water, 20 % NaCl and sea water holding varying dosages of graft copolymer and 0.5 % bwoc of each retarder, measured at 95 °C

Copolymer dosage (% bwoc)	Shear stress (lbs/100 ft <sup>2</sup> ) at shear rate (rpm)					
	300	200	100	6	3	600
DI water cement slurry						
0.0	18	14	6	1	0	49
0.2	45	30	12	1	0	90
20 % NaCl cement slurry						
0.0	24	19	10	2	1	53
0.2	40	27	13	2	1	94
Sea water cement slurry						
0.0	155	115	88	55	41	271
0.2	151	116	90	60	41	269

To confirm whether the observed effect presents a general phenomenon or is specific to the humic acid graft copolymer, the fluid loss performance of another fluid loss additive, a commercial lignite based graft copolymer, was studied (Fig. 3). When using 20 % NaCl as mixing water, the fluid loss values of the lignite based graft copolymer at 150 °C were low. A dosage of 0.8 % bwoc only was required to achieve a fluid loss value of 40 mL. However, when sea water was used, no fluid loss control could be achieved. Even a dosage of 1.2 % bwoc of the lignite graft copolymer resulted in complete dehydration of the cement slurry within less than 30 minutes.

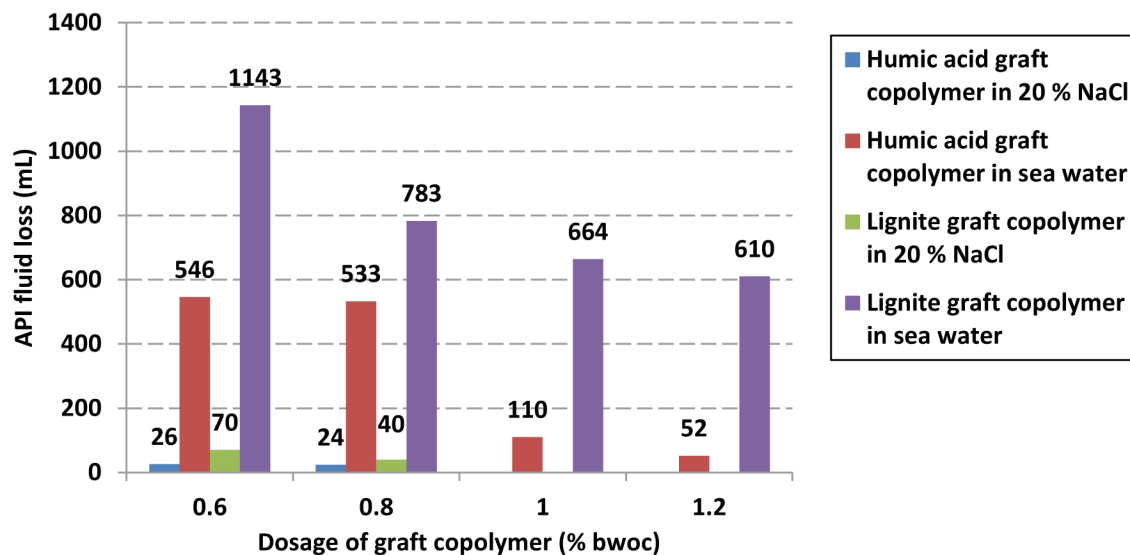


Figure 3—API fluid loss of Class G cement/silica (65:35 % wt./wt.) slurries prepared from 20 % NaCl and sea water containing increased dosages of both graft copolymer and 0.5 % bwoc of each retarder, measured at 150 °C

In order to determine whether non-grafted fluid loss additives also show higher fluid loss values in the presence of sea water, an ATBS-NNDMA copolymer was used. It was tested at room temperature so as not to require the use of retarders. Its fluid loss performance is shown in Fig. 4. When DI water is used, a dosage of 0.4 % bwoc of is required to achieve a fluid loss value below 50 mL. However, when 20 % NaCl is used, then fluid loss performance becomes significantly worse. Even at 0.8 % bwoc, the fluid loss value was still 150 mL only. Whereas in the presence of sea water, the performance was only slightly less than in DI water, requiring a dosage of 0.6 % bwoc (vs. 0.4 % before) to achieve a fluid loss value of 50 mL. The decrease in fluid loss performance can probably be attributed to the 3 % of NaCl present in the synthetic sea water.

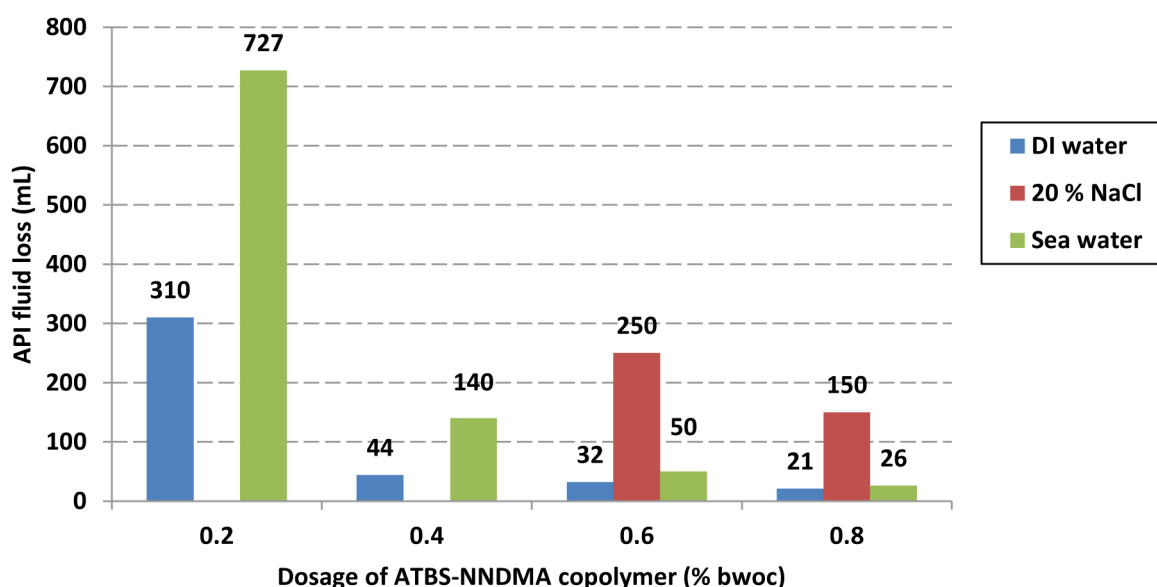


Figure 4—API fluid loss of Class G cement slurries prepared from DI water, 20 % NaCl and sea water containing increased dosages of ATBS-co-NNDMA copolymer, measured at 27 °C

**Mechanistic study** To understand why sea water has such a strong perturbing effect on both graft copolymers, the contribution of each bivalent ionic species present in the synthetic sea water was studied by selectively removing one such species,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{SO}_4^{2-}$ , and looking at the impact on fluid loss performance of the humic acid graft copolymer (Table 5). No significant change in fluid loss performance was observed until the  $\text{Mg}^{2+}$  was removed from the sea water. The API fluid loss value dropped from 1423 mL down to 32 mL when magnesium was removed. Relative to slurry rheology, only when sea water without magnesium was used did the rheology decrease to similar values as was observed for DI water (Table 4).

Table 5—Rheology (measured at 95 °C) and API fluid loss (150 °C / 70 bar) of Class G cement/silica slurries prepared from sea water and different brines holding 0.2 % bwoc of graft copolymer and 0.5 % bwoc of each retarder, measured at 95 °C

Brines	API fluid loss (mL)	Shear stress (lbs/100 ft <sup>2</sup> ) at shear rate (rpm)					
		300	200	100	6	3	600
Sea water	1,423	151	116	90	60	41	269
w/o NaCl	1,207	161	117	82	58	50	285
w/o $\text{CaCl}_2$	1,250	224	161	110	66	49	>300
w/o $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,449	281	198	128	65	55	>300
w/o $\text{MgCl}_2$	32	55	31	14	2	1	112
20 % NaCl with $\text{MgCl}_2^*$	1,120	>300	252	136	23	16	>300

\*  $\text{MgCl}_2$  concentration as present in sea water composition (see Table 3); w/o = without

To further confirm that the  $\text{Mg}^{2+}$  ions presented the root cause for negatively impacting the performance of the humic acid graft copolymer,  $\text{MgCl}_2$  was added to the 20 % NaCl mixing water in the same concentration as present in synthetic sea water (Table 3). This addition of  $\text{Mg}^{2+}$  to the mixing water immediately led to a strong increase in the fluid loss value as well as in the observed viscosity of the slurry, indicating that  $\text{Mg}^{2+}$  is indeed responsible for the change in performance.

In order to understand how  $\text{Mg}^{2+}$  cations perturb the performance of the fluid loss polymers, the concentration of the different ions present in the 3 different mixing water systems as well as in the cement

pore solution was looked at (Table 6). There, the most significant observation is the low  $Mg^{2+}$  concentration in the sea water system. While a  $Mg^{2+}$  concentration of  $\sim 1,300$  mg/L was expected, only 28 mg  $Mg^{2+}$ /L were found in the pore solution of the sea water cement slurry. This represents a reduction of 98 % compared with the initial concentration. Obviously,  $Mg^{2+}$  ions are depleted from the aqueous system. This removal also appears to be the reason behind the poor performance of the humic acid graft copolymer in the presence of  $Mg^{2+}$ . Hence, as a next step the interaction between  $Mg^{2+}$  and the graft copolymer was studied.

**Table 6—Ion concentrations found in the pore solutions of the cement slurry prepared from sea water (SW), DI water (DI) and 20 % NaCl**

Fluid system	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
Ion contents in mixing fluid					
DI	1	0	2	0	0
SW	894	7,213	11,316	1,302	3,446
NaCl	476	6,810	79,048	2	646
Ion contents found in cement pore solution					
DI slurry	476	6,810	416	2	646
SW slurry	1,016	7,620	10,460	28	643
NaCl slurry	830	6,050	61,400	2	958

One of the characteristics of oil well cement is the high pH value of the slurry (pH  $\sim 12.5$ ). To simulate the behavior of  $Mg^{2+}$  towards the humic acid graft copolymer under those pH conditions, the portion of  $MgCl_2$  equivalent to that present in sea water (116 mmol) was added to DI water under stirring. This produced a clear solution of pH = 6. Subsequently, through addition of 50 wt.% aqueous sodium hydroxide, the pH value was increased to 12.5 which is comparable to that of the cement slurry. Immediately after addition of NaOH, instant precipitation of a white solid was observed which was identified via XRD as  $Mg(OH)_2$  (brucite) (Fig. 5). Next, an aqueous solution of the graft copolymer holding the same amount of  $MgCl_2$  as before was adjusted to pH = 12.5. Again, precipitation of a brown solid was observed (Fig. 5). Such precipitate did not occur when a solution of the graft copolymer only (no  $MgCl_2$  present) was adjusted to alkaline pH. A similar precipitation test was performed where  $MgCl_2$  was replaced by the amount of  $CaCl_2$  (14 mmol) present in the sea water. There, no precipitate was found, both in the absence and in the presence of the humic acid graft copolymer. This can be attributed to the fact that  $Mg(OH)_2$  has a significantly lower solubility than  $Ca(OH)_2$ . Apparently, in the alkaline cement slurry only magnesium hydroxide is precipitated while calcium hydroxide remains in solution. Consequently, this experiment allows to conclude that precipitating  $Mg(OH)_2$  might remove some of the graft copolymer from the cement slurry via coprecipitation.

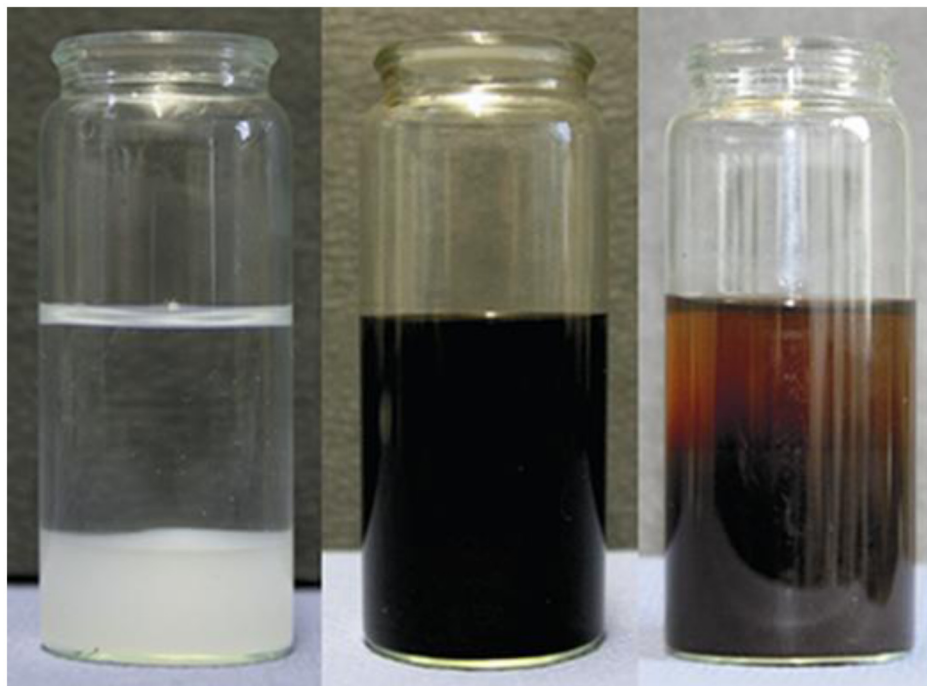


Figure 5—Left:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  precipitate from  $\text{MgCl}_2$  solution at pH 12.5; middle: graft copolymer dissolved in  $\text{MgCl}_2$  solution at pH = 6; right: graft copolymer solved in  $\text{MgCl}_2$  solution, pH adjusted to 12.5 and subsequent co-precipitation with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

To confirm that the precipitation of brucite from sea water indeed is behind the removal of the humic acid graft copolymer from solution, the concentration of the graft copolymer before and after coprecipitation with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  was quantified by measuring the total organic carbon content of the supernatant. There, a significant reduction of the polymer concentration by 45 % was found (from 3.03 to 1.67 g/L). Elemental analysis of the precipitate revealed that it indeed presented a co-precipitate of the graft copolymer with magnesium hydroxide. The X-ray diffraction spectrum of the precipitate (not shown here) also identified  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in the coprecipitate.

**Delayed addition** As the increase in pH of the cement happens immediately after addition of the cement to water, it is expected that the precipitation of the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  would also take place during mixing in the Waring blender and thus coprecipitate with the humic acid graft copolymer, thereby leading to increased fluid loss values. To confirm this hypothesis, all additives, fluid loss and retarders, were added after the cement/silica slurry has been mixed in the blender (delayed addition mode). A comparison of the results for early addition (graft copolymer present in the mixing water, API procedure) versus delayed addition (copolymer added to the cement slurry) in sea water is shown in Table 7. At delayed addition, the performance of the graft copolymer is comparable to that in fresh water and in 20 % NaCl. The API fluid loss obtained at a dosage of 0.2 % bwoc at delayed addition is 50 mL whereas at early addition, practically no fluid loss control is achieved (API fluid loss is 1,423 mL). This experiment confirms that the performance of the graft copolymer is not perturbed when co-precipitation with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  is avoided.



**Table 7—Influence of delayed addition on API fluid loss (150 °C / 70 bar) and rheology (95 °C) of API Class G cement/silica slurries prepared from sea water holding 0.2 % bwoc of the humic acid graft copolymers and 0.5 % bwoc of each retarder, measured at 95 °C**

API fluid loss (mL)	Shear stress (lbs/100 ft <sup>2</sup> ) at shear rate (rpm)					
	300	200	100	6	3	600
1423	Early addition*					
	151	116	90	60	41	269
50	Delayed addition**					
	50	30	13	2	1	95

\* Addition of graft copolymer into mixing water

\*\* Addition of graft copolymer after mixing of cement slurry

Another observation from Table 7 is that at delayed addition, rheology of the cement slurry is considerably lower. This indicates that when the additives are present during the mixing, then a substantial portion of them is removed by co-precipitation and thus cannot exercise their full potential for dispersion.

## Conclusion

Three different fluid loss additives were tested regarding their performance in three different electrolyte systems. While both graft copolymers showed excellent fluid loss values at 150 °C using DI water and 20 % NaCl as mixing water, their performance was perturbed significantly when sea water was used instead. In the case of the humic acid- $\{\text{ATBS-NNDMA-AA}\}$  graft copolymer, the dosage required to achieve a fluid loss value of below 50 mL was more than five-fold when sea water was used instead of the other electrolyte systems. Interestingly, however, the ATBS-NNDMA copolymer showed opposite behavior, it worked better in sea water than in 20 % NaCl mixing water.

According to our studies, this adverse effect can be attributed to entrapment of the graft copolymer into a voluminous  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  precipitate which is formed from  $\text{Mg}^{2+}$  present in sea water under the highly alkaline pH conditions of cement. Whereas, other electrolytes present in sea water such as e.g.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or  $\text{Ca}^{2+}$  do not perturb effectiveness of the graft copolymer. The results suggest that the humic acid- $\{\text{ATBS-NNDMA-AA}\}$  graft copolymer as well as the lignite-based ATBS-NNDMA graft copolymer present economical admixtures for cementing systems based on fresh water or NaCl brines. However, caution is required when offshore wells are cemented using sea water as mixing water. There, delayed addition of the admixture to the cement slurry presents a viable remedy. Alternatively, different fluid loss polymers possessing high  $\text{Mg}^{2+}$  tolerance should be applied, such as the ATBS-NNDMA copolymer which works well under those conditions. The results signify that relatively minor concentrations of specific ions (here:  $\sim 1,300$  mg/L of  $\text{Mg}^{2+}$ ) can severely impact the effectiveness of oil well cement additives. To uncover such specific ion sensitivities it is thus recommended to first test the behavior of admixtures against individual ions rather than using fully formulated salt brines which is common practice at present.

## References

- American Society for Testing and Materials, *D1141-98 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*, Conshohocken, USA, 2008.
- Campos, G., Alex Simao, C., Richard de Miranda, C., Patil, S., Deshpande, A., Patil, R. C., Ravi, K. 2014. *Salt Tolerant Cement Systems to Mitigate Gelling Effect*. Paper SPE-170477-MS.
- Griffin, Jr., T. J., Oakley, D. J., Stiles, D. A. 1997. Deep water subsalt presents extra cementing challenge. *Offshore* 57: 78.

- Heathman, J., Vargo, R. 2006. Salt vs. Non-Salt Cement Slurries—A Holistic Review. Paper AADE-06-DF-HO-36.
- Plank, J., Brandl, A., Zhai, Y. N., Franke, A. 2006. Adsorption behavior 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. *J. Appl Polym Sci* **102**: 4341.
- Plank, J., Sachsenhauser, B. 2009. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cem Concr Res* **39**: 1.
- RP 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, First edition. 2005. Washington, DC: American Petroleum Institute (API).
- Salami, O. T., Plank, J. 2013. Preparation and Properties of a Dispersing Fluid Loss Additive Based on Humic Acid Graft Copolymer Suitable For Cementing High Temperature (200 °C) Oil Wells. *J. Appl Polym Sci* **129**: 2544.
- Smith, R. C., Calvert, D. G. 1975. The Use of Sea Water in Well Cementing. *J. Pet Tech* **27**: 759. *Specification 10A, Specification for Cements and Materials for Well Cementing*, Twenty-third edition. 2002. Washington, DC: American Petroleum Institute (API).
- Tiemeyer, C., Plank, J. 2012. 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. *J. Appl Polym Sci* **124**: 4772.
- Whisonant, B.J., Rae, P.J. and Ramsey, L.K. 1988. *New Materials Improve the Cementation of Salt Formations in the Williston Basin*. Paper SPE-17512.

**Veröffentlichung #7**

***Temperature-Induced Changes in the Solved  
Conformation of Cement Fluid Loss Polymers and the  
Consequences for Their Performance***

**J. Plank, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, T. Echt**

**SPE International Symposium on Oilfield Chemistry,  
Paper No. SPE-173796-MS, 2015, The Woodlands, Texas.**

**SPE-173796-MS**

## **Temperature-Induced Changes in the Solved Conformation of Cement Fluid Loss Polymers and the Consequences for Their Performance**

J. Plank, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, and T. Echt, Technische Universität München

Copyright 2015, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA, 13–15 April 2015.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

---

### **Abstract**

On deep and ultra-deep wells, high temperature stable additives are applied to control the properties of cement slurries. For fluid loss control, polymers based on 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid (ATBS) are commonly used. However, at elevated temperatures the performance of such polymers can decrease. The mechanism behind this change is mostly attributed to temperature-induced decomposition of the polymer, e.g. via oxidation.

In our study, we investigated the effect of high temperature on four synthetic fluid loss additives (FLAs) containing ATBS monomer. All FLAs were dissolved in cement pore solution and exposed to 100 – 220 °C for 8 hours. The heat-treated polymer solutions were then added to cement slurries, and the respective fluid loss of these slurries was determined.

At increased ageing temperatures, a decrease in fluid loss performance was observed for the ATBS-NNDMA copolymer while two others, a humic acid-ATBS-NNDMA-AA graft copolymer and an ATBS-NNDMA-AHPS-AA forpolymer showed consistent performance over the entire temperature range of 100 – 220 °C. The performance of the fourth polymer, a lignite based ATBS-NNDMA graft copolymer, was most surprising: it decreased gradually until 200 °C, but improved very strongly after ageing at 220 °C.

To understand these different behaviors, all polymer samples were characterized regarding their molecular weight, anionic charge, radius of gyration, hydrodynamic radius and adsorbed conformation on cationic polystyrene nanoparticles as a model system for cement particles. For the ATBS-NNDMA copolymer significant coiling occurred, thus reducing its ability to plug the pores of the cement filter cake. Opposite to this, the ATBS-NNDMA-AHPS-AA forpolymer and the humic acid graft copolymer resisted to such coiling. Interestingly, the lignite based graft copolymer undergoes gradual temperature induced coiling up to 200 °C, but expands significantly after ageing at 220 °C. This effect greatly improves its fluid loss performance.

The results can help to better understand the high temperature behavior of FLAs and other polymeric additives in cement, drilling or completion fluids.

## Introduction

Downhole conditions at and above 150 °C and 10,000 psi are considered to be high temperature high pressure conditions (HTHP). In oil and gas drilling these conditions are routinely exceeded during drilling and cementing and the use of specialized materials and equipment is required.

From the cementing point of view, fulfilling the required slurry properties such as fluid loss, rheology and free water can present a major challenge. This challenge is solved through the addition of a variety of different additives, mainly synthetic ones, which still work well under those harsh conditions (Nelson 2006).

One important group of admixtures includes fluid loss additives (FLAs). Through the formation of a tight filtercake which reduces the leak off rate, they prevent the uncontrolled migration of water from the cement slurry to the formation. According to earlier work by Desbrières, anionic or non-ionic FLAs can reduce the filtercake permeability of cement slurries via three potential mechanisms: (1) through adsorption of large polymers on cement thereby reducing the effective pore diameter of the filtercake; (2) through large polymer particles (e.g. hydrocolloids or agglomerates) or polymer films which plug and constrict the pores in a filtercake; and (3) through modification of the filtercake structure by the FLA (Desbrières 1993).

Nonionic or slightly negatively charged cellulose ethers such as hydroxyethyl cellulose (HEC) represent a large group of FLAs (Vijn 2004). Recent studies demonstrated that the working mechanism of HEC relies on a dual effect, namely on intramolecular water sorption and the formation of hydrocolloidal associated polymer networks which physically obstruct the filtercake pores, thus reducing the effective pore diameter (Bülichen 2012). Another example for a non-ionic FLA is unmodified or cross-linked polyvinyl alcohol (PVA) which reduces filtercake permeability by forming a polymer film within the cement filtercake (Plank 2010).

As the aforementioned polymers do not perform as well at elevated temperature or cease functioning altogether, non-retarding FLAs, co- or terpolymers derived from acrylamide, N-vinyl acetamide and/or 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid (ATBS) were therefore developed (Engelhardt 1982, Rao 1985). From this group, the most commonly used additive is a high molecular weight copolymer of ATBS and N, N-dimethyl acrylamide (NNDMA) which exhibits considerable temperature stability (up to ~ 150 °C) and is stable against hydrolysis under the highly alkaline pH conditions of aqueous cement dispersions (pH ~ 13). Recent work has shown that the water retention effect of ATBS-NNDMA copolymers is achieved by polymer adsorption onto the cement surface, thus decreasing the effective pore diameter of the filtercake (Plank 2006). A major drawback of this copolymer is its continuous loss of performance above 150 °C. As bottomhole temperatures routinely exceed such conditions (temperatures can reach up to 250 °C (Pilisi 2012)), other polymers were developed. To overcome this gap, recently a graft copolymer composed of humic acid, ATBS, NNDMA and acrylic acid (AA) exhibiting high effectiveness at and above 150 °C was proposed (Salami 2012). Even higher temperature stability (up to 200 °C) was achieved with a forpolymer synthesized from ATBS, AHPS, NNDMA and acrylic acid utilizing N, N-methylene bisacrylamide (NNMBA) as crosslinking agent (Tiemeyer 2013).

The aim of this work was to compare the effect of high temperature on the performance and molecular properties of four different ATBS based fluid loss polymers used in oil well cementing. For this purpose, a copolymer composed of ATBS and NNDMA, a forpolymer containing ATBS, AHPS, NNDMA and AA, and a humic acid-ATBS-NNDMA graft copolymer were synthesized, dissolved in cement pore solution and aged at temperatures between 100 and 220 °C under 35 bar N<sub>2</sub> pressure. For comparison, a commercial lignite based ATBS-NNDMA graft copolymer was tested as well. Performance of the thermally treated polymer samples was tested utilizing static fluid loss experiments at room temperature. The performance data were correlated with the values on polymer retention assessed via total organic carbon (TOC) method and zeta potential experiments. Additionally, the molecular properties and polymer

radii (hydrodynamic radius,  $R_{h(z)}$ , and radius of gyration,  $R_{g(z)}$ ) of the aged polymer samples were determined via anionic charge titration and gel permeation chromatography (GPC) and the layer thickness of the adsorbed lignite graft copolymer was determined through dynamic light scattering measurements using cationic polystyrene nanoparticles as a model for cement particles. Based on those results, an explanation for the different behaviors of the four polymers after thermal ageing will be offered.

## Experimental Section

### Materials

**Oil well cement** An API Class G oil well cement sample according to American Petroleum Institute (API) specification was used (Specification 10A 2002). Its characteristic properties are presented in Table 1.

**Table 1—Phase composition (XRD, Rietveld), specific density, specific surface area (Blaine) and  $d_{50}$  value of API Class G oil well cement sample used in the study**

$C_3S$ <sup>1</sup> (wt%)	$C_2S$ <sup>2</sup> (wt%)	$C_3A_c$ <sup>3</sup> (wt%)	$C_4AF$ <sup>4</sup> (wt%)	free CaO (wt%)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (wt%)	$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ (wt%)	$CaSO_4$ (wt%)	specific density (kg/L)	specific surface area, Blaine ( $cm^2/g$ )	$d_{50}$ value ( $\mu m$ )
59.6	22.8	1.2	13.0	<0.3	2.7 <sup>5</sup>	0.0 <sup>5</sup>	0.7	3.18	3,058	11

<sup>1</sup>  $C_3S$ : tricalcium silicate ( $Ca_3(SiO_4)O$ );

<sup>2</sup>  $C_2S$ : dicalcium silicate ( $Ca_2SiO_4$ );

<sup>3</sup>  $C_3A_c$ : cubic modification of tricalcium aluminate ( $Ca_9Al_6O_{18}$ );

<sup>4</sup>  $C_4AF$ : tetra calcium aluminate ferrite ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ );

<sup>5</sup> measured by thermogravimetry

**CaATBS-co-NNDMA copolymer** 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid-co-*N*, *N*-dimethylacrylamide (CaATBS-co-NNDMA) was synthesized by aqueous free radical copolymerization according to a method described in the literature (Plank 2006). The chemical structure of the copolymer is shown in Fig. 1. Its characteristic properties are listed in Table 2.

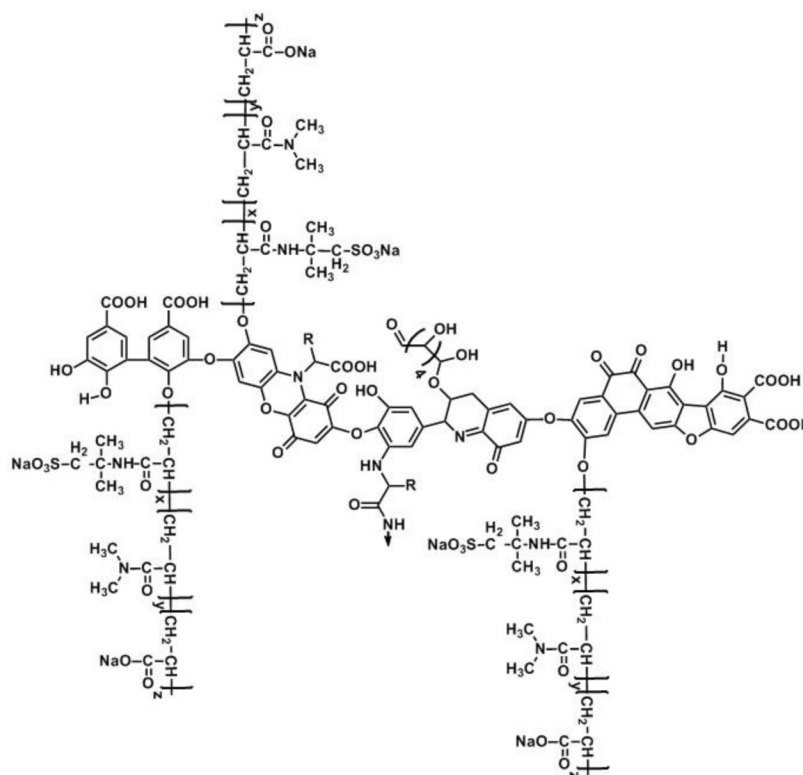
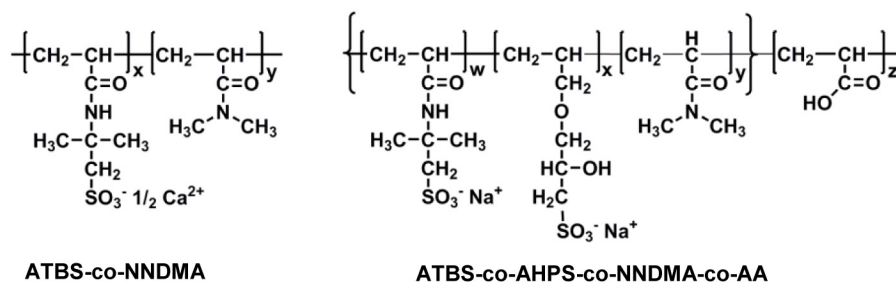


Figure 1—Chemical structures of the fluid loss additives ATBS-co-NNDMA, ATBS-NNDMA-AHPS-AA forpolymer and humic acid-ATBS-NNDMA-AA graft copolymer.

Table 2—Characteristic properties (anionic charge, molar mass) of the polymers used in this study

Polymer	Specific anionic charge amount (C/g)*	Molar mass $M_w$ (g/mol)
CaATBS-NNDMA	- 360	790,000
AHPS-forpolymer	- 447	230,000
Humic acid graft copolymer	- 353	260,000
Lignite graft copolymer	- 309	390,000

\* determined in cement pore solution

**ATBS-AHPS-NNDMA-AA forpolymer** The forpolymer of 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid, allyloxy-2-hydroxy propane sulfonic acid (AHPS), N, N-dimethylacrylamide and acrylic acid (AA) was synthesized via aqueous free radical copolymerization according to a method described in the literature (Tiemeyer 2013). The chemical structure of the forpolymer is shown in Fig. 1. Its characteristic properties are listed in Table 2.

**Humic acid-ATBS-NNDM-AA graft copolymer** The humic acid graft copolymer was synthesized by grafting lateral chains of 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid, N, N-dimethylacrylamide and acrylic acid onto a backbone of humic acid using aqueous free radical copolymerization as described in literature (Salami 2013). The proposed chemical structure is shown in Fig. 1 and its characteristic properties are listed in Table 2.

**Lignite based ATBS-NNDMA graft copolymer** A commercial lignite based graft copolymer consisting of a lignite backbone and graft chains from 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid and N, N-dimethylacrylamide was used. Its characteristic properties are listed in Table 2.

## Instruments and Procedures

**Cement characterization** Phase composition of the cement sample was obtained by X-ray powder diffraction using a diffractometer with Bragg-Brentano geometry. Specific density of cement was measured on a He ultrapycnometer. Average particle size ( $d_{50}$  value) was determined using a laser-based particle size analyzer. The specific surface area of the sample was determined with a *Blaine* instrument.

**Polymer characterization** Size exclusion chromatography comprising a RI detector and an 18 angle dynamic light scattering detector was used to determine the molar mass ( $M_w$ ) of the polymers. The specific anionic charge amounts of all polymers were determined in cement pore solution at room temperature using a potentiometer. Charge titration was carried out with laboratory grade 0.001 N poly(diallyl dimethyl ammoniumchloride) as cationic polyelectrolyte (Plank 2009). The hydrodynamic radius (size) of the polymers was measured using a dynamic light scattering particle size analyzer. There, the solution was filtered through a 5  $\mu\text{m}$  filter to eliminate residues and impurities.

**Temperature exposure of polymers** Thermal ageing of the FLAs was conducted in a roller oven. For this purpose, 20 g of the respective polymer were dissolved in 230 g of cement pore solution (resulting polymer concentration: 8 wt. %) and poured into a 500 mL Teflon liner which was transferred into a stainless steel ageing cell and sealed. A  $\text{N}_2$  pressure of 35 bar was applied to the cell which was rotated at 25 rpm in the roller oven. The sample was then heated up to the desired temperature (100, 120, 140, 160, 180, 200 and 220  $^\circ\text{C}$ ) and left rotating for 8 hours. Thereafter, the cells were removed from the oven, first cooled on air and then in a water bath to room temperature before further analysis was performed.

**Slurry testing** Preparation of cement slurries (water / cement ratio = 0.44) was carried out in accordance with the test procedure set forth in *Recommended Practice for Testing Well Cements*, API Recommended Practice 10 B-2, issued by the American Petroleum Institute (RP 10B-2 2005). Fluid loss tests were carried out at a differential pressure of 70 bar  $\text{N}_2$  and at 27  $^\circ\text{C}$  using a 500 mL HP/HT filter press. Moreover, pore solutions of cement slurries prepared at 27  $^\circ\text{C}$  were produced by vacuum filtration (12 mbar) using a diaphragm vacuum pump.

**Retained amounts** Amounts of polymers retained on cement were determined from the filtrates collected during the respective fluid loss test. The amount of polymer in the filtrate was determined by measuring the total organic carbon content. From the difference of polymer concentrations in the initial solution (no cement present) and after contact with cement the amount of polymer retained was calculated.

**Zeta potential** The zeta potential of cement slurries was measured at room temperature with an electro acoustic spectrometer as described in literature (Dukhin 2010). Because the zeta potentials were determined as a function of time (here 30 min), the cement slurries were poured immediately after mixing into the cup of the spectrometer and measured without homogenization in the atmospheric consistometer.

**Adsorbed layer thickness** The adsorbed layer thickness of the aged polymers was determined using dynamic light scattering. For this purpose, monodisperse polystyrene nanoparticles ( $d \sim 77$  nm) were modified with zinc palmitate to attain a positive surface charge and the size of the nanoparticles with



polymers adsorbed on their surface was determined as a function of polymer concentration until value reached a stable plateau (Tiemeyer 2014).

## Results and Discussion

### Fluid loss performance of aged fluid loss additives

To study the potential effect of high temperatures on the effectiveness of the ATBS fluid loss additives, solutions of the corresponding polymer were solved in cement pore solution (polymer concentration 8 wt.-%) and heat treated at temperatures between 100 and 220 °C for 8 hours. Afterwards, static fluid loss tests at a dosage of 0.5 % bwoc were conducted at room temperature. The fluid loss performance was measured at room temperature in order to eliminate the effects of different cement hydrates which form at rising temperature and which can significantly affect cement-additive interaction and filtercake porosity and thus make comparisons at different temperatures impossible. Furthermore, fluid loss tests at temperatures higher than 100 °C would necessitate the incorporation of retarders into the cement slurry which can strongly impact the performance of the investigated fluid loss additives.

Fig. 2 illustrates the fluid loss performance of the four investigated fluid loss additives within the temperature range of 100 and 220 °C. There, it becomes evident that the ageing process results in different behavior of the fluid loss additives. While the humic acid-ATBS-NNDMA graft copolymer exhibits an almost constant fluid loss performance with increasing ageing temperature, the three other FLAs (lignite based ATBS-NNDMA graft copolymer, ATBS-NNDMA copolymer and ATBS-NNDMA-AHPS-AA) reveal an influence of ageing on the fluid loss performance.

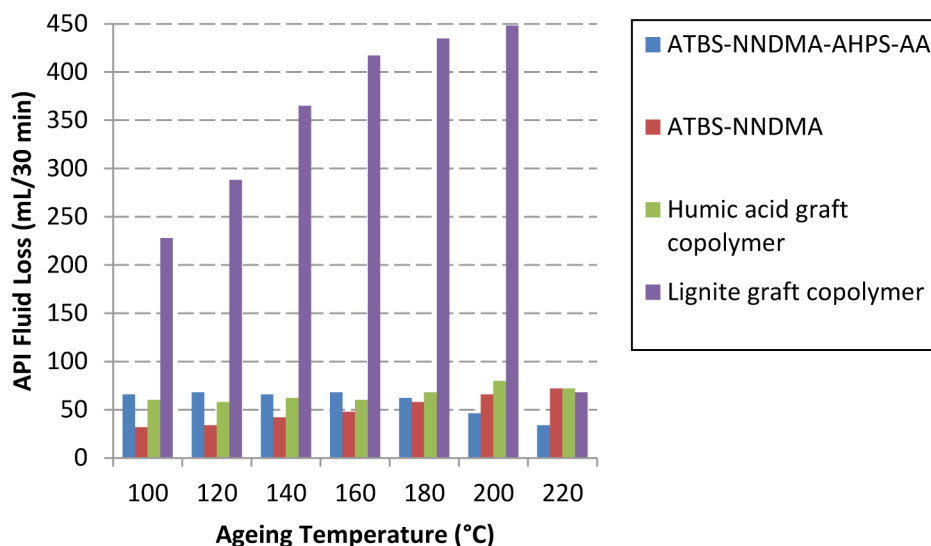


Figure 2—API fluid loss values of API Class G cement slurry ( $w/c = 0.44$ ) containing 0.5 % bwoc of the respective FLAs polymer aged at temperatures between 100 and 220 °C, measured at room temperature

At ageing temperatures between 100 and 120 °C, the fluid loss remained nearly constant at a filtrate volume of 33 mL for the ATBS-NNDMA copolymer. Beginning at 140 °C, however, API fluid loss increased. A further rise in temperature accelerated this trend. Thus, after exposure to 220 °C, a fluid loss volume of 72 mL was observed.

For the lignite based ATBS-NNDMA graft copolymer, the ageing effect is even more significant. Within the temperature range of 100 to 200 °C the fluid loss performance of the corresponding fluid loss additive decreased – represented by an increase of the API fluid loss from 228 mL to 448 mL. It has to

be noted that from 120 to 200 °C, dehydration of the cement slurry occurred within less than 30 minutes. After ageing at 220 °C, however, surprisingly the fluid loss decreased significantly to 68 mL only.

The ATBS-NNDMA-AHPS-AA forpolymer revealed a constant performance up to a temperature of 180 °C (values 62 – 66 mL). Surprisingly, ageing at 200 and 220 °C causes an improvement of the fluid loss performance. This effect, however, is owed to beginning instability and disintegration of the cement suspension containing the forpolymer. The instability of the corresponding cement slurries causes sedimentation of the fine cement particles which plug pores of the filtercake leading to a so called “faked fluid loss”.

### Retention and Zeta potential of aged FLAs

The fluid loss mechanism for the ATBS-NNDMA copolymer is believed to be based on the adsorption of the copolymer on the surface of hydrating cement particles and subsequently reducing the permeability of the pores (Plank 2006). Here two independent methods were used to determine cement – additive interaction. The amounts of all polymers retained by cement were determined by analyzing the filtrate from the fluid loss tests. The results are shown in Fig. 3. It has to be noted that the different fluid loss additives adsorb in different amounts while providing similar fluid loss control. For example, the AHPS forpolymer achieved an API fluid loss of 66 mL after ageing at 100 °C with a retained amount of 2.7 mg/g cement while the ATBS-NNDMA copolymer achieved the same fluid loss after ageing at 200 °C, but with a retained amount of 3.5 mg/g cement.

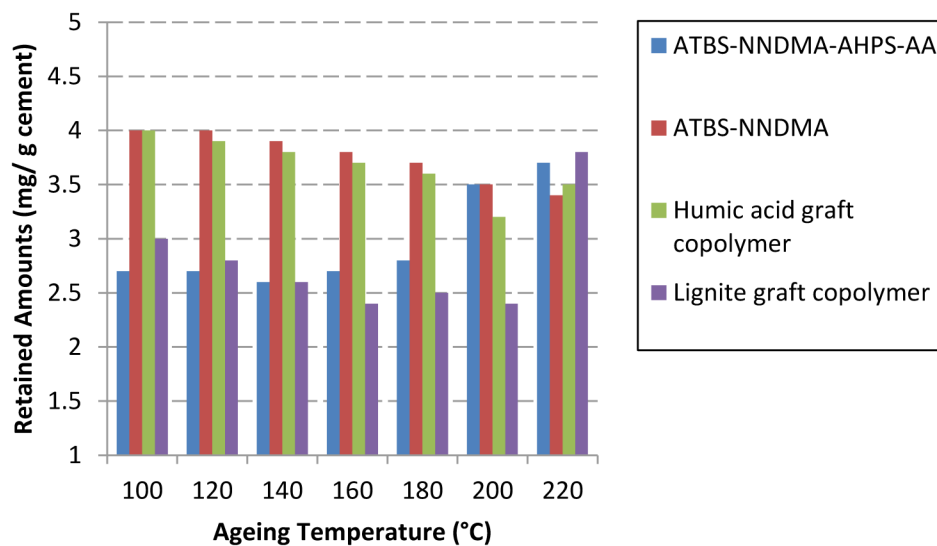


Figure 3—Retained amounts of the respective polymers in cement slurry (w/c = 0.44) containing 0.5 % bwoc FLA aged at temperatures between 100 and 220 °C, measured at room temperature

The humic acid graft copolymer showed a slight trend of decreased retained amounts which correlates well with the minor drop in fluid loss performance observed in Fig. 2. The retained amount of the AHPS forpolymer remained stable up to 180 °C. Above 180 °C, the retained amounts increased which relates to the progressive instability of the cement slurry. As more of the polymer adsorbs onto the surface, the slurry becomes too dispersed.

The ATBS-NNDMA copolymer showed a steady increase in fluid loss above 120 °C and the retained amounts steadily decreased above this point, meaning that more polymer is present in the filtrate, thus less polymer is available to plug the filtercake pores. The retained amounts for the lignite based graft copolymer reflect its fluid loss performance as well. They decrease up to 200 °C where the highest fluid

loss was observed and subsequently sharply increase after ageing at 220 °C, whereby excellent fluid loss performance is observed (448 mL at 200 °C compared to 68 mL at 220 °C).

The results were confirmed by zeta potential analysis of the hydrating cement slurry under ambient conditions (Fig. 4). The zeta potential of the humic acid graft copolymer remained stable at - 15 mV, compared to - 5 mV for the neat slurry. The same behavior was observed for the AHPS forpolymer. Its zeta potential remained constant at - 17 mV and dropped to - 18 mV after thermal conditioning at 200 °C and above, as was also observed for the retained amounts which increased as well (Fig.3).

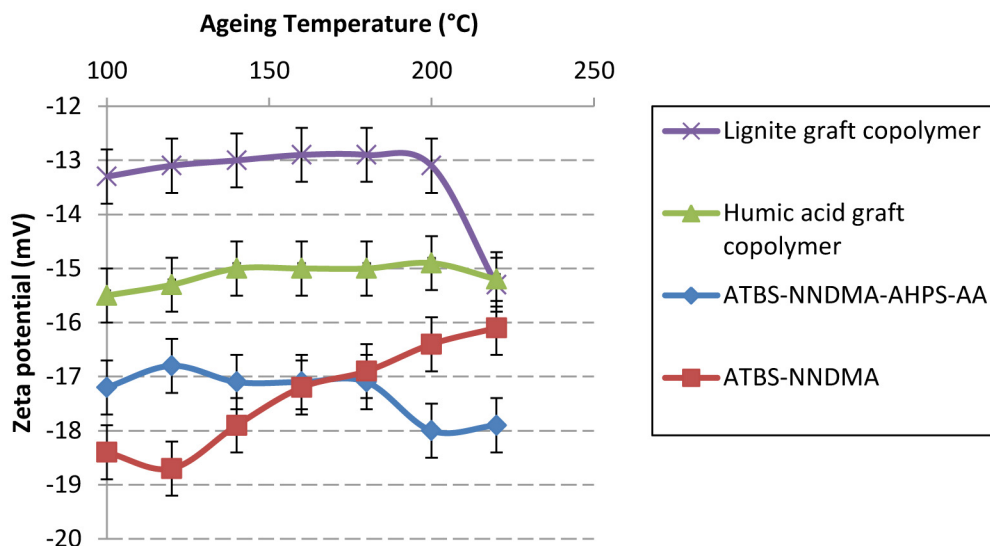


Figure 4—Zeta potential of API Class G oil well cement slurry (w/c = 0.44) holding 0.5 % bwoc of the respective FLAs aged at temperatures between 100 and 220 °C, measured at room temperature

The strong increase in retention for the lignite based graft copolymer after ageing at 220 °C was confirmed by a strong drop in the zeta potential from - 13 mV to - 15 mV, signifying that increased adsorption of the graft copolymer on the cement hydrates is responsible for the strong improvement observed in fluid loss control. For the ATBS-NNDMA copolymer, a steady decrease in the retained amounts was also confirmed by zeta potential, namely from - 18 mV after ageing at 100 °C and 120 °C to - 16 mV after thermal conditioning at 220 °C where fluid loss performance was worst.

The trends observed for the fluid loss performance of the four different ATBS copolymers were supported by results from the zeta potential measurements and retention measurements. Decreased fluid loss was always caused by less adsorption of the polymers. As the reason for this different polymer adsorption was unclear, the polymers were looked at more closely.

### Polymer characterization

The effects of thermal conditioning on the size (hydrodynamic radius), molecular weight and anionic charge of the different polymers were determined by GPC and anionic charge titration. For the ATBS-NNDMA copolymer, these properties are shown in Table 3. First, the anionic charge of the polymer was determined via charge titration to check whether a decrease in the charge of the polymer occurred which could have led to a decreased retention and thus a higher fluid loss. This was not the case and therefore the polymer was analyzed via GPC. The molecular weights ( $M_w$  and  $M_n$ ) of the thermally conditioned copolymer samples remained relatively stable up to 180 °C at an  $M_w$  of ~ 870,000 g/mol. At 200 °C and above, however,  $M_w$  strongly decreased to about 520,000 g/mol. Because the decline in fluid loss performance and retention already begins at 140 °C, this was not considered to be the reason for the reduction in fluid loss performance. Thus, the solved conformation of the polymer was studied by

determining the polymer radii ( $R_{g(z)}$  and  $R_{h(z)}$ ). While the hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ) remained constant at 18 – 20 nm, the radius of gyration ( $R_{g(z)}$ ) decreased strongly from ~ 53 nm at 100 – 120 °C to 21 nm after conditioning at 220 °C. This suggests that beginning at 140 °C, the ATBS-NNDMA copolymer starts to coil. This behavior is confirmed by determining the Burchard parameter which is calculated from the quotient of  $R_{g(z)}$  to  $R_{h(z)}$  (Burchard 1983). The initial Burchard parameter of ~ 2.7 corresponds to a stiff polymer chain, while at 220 °C a value of 1.0 is reached, representing a statistical coil. The change in conformation from a stiff chain to a coil decreases the ability of the ATBS-NNDMA copolymer to effectively plug the pores of the filtercake.

**Table 3—Molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI), radius of gyration ( $R_{g(z)}$ ), hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ), Burchard parameter and anionic charge amount in cement pore solution (CPS) for the ATBS-NNDMA copolymer fluid loss additive after 8 h of ageing**

Ageing temperature (°C)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI	$R_{g(z)}$ (nm)	$R_{h(z)}$ (nm)	Burchard parameter $R_{g(z)}/R_{h(z)}$	Anionic charge amount in CPS (C/g)
100	638,600	919,600	1.4	52.1	20.0	2.6	– 406
120	587,100	874,900	1.5	54.8	19.7	2.8	– 429
140	598,700	857,400	1.4	44.3	20.0	2.2	– 426
160	606,000	840,300	1.4	37.1	19.5	1.9	– 411
180	651,200	868,600	1.3	34.6	18.8	1.8	– 402
200	384,400	588,100	1.5	26.6	18.0	1.5	– 398
220	330,300	516,300	1.6	20.8	21.6	1.0	– 412

**Table 4—Molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI), radius of gyration ( $R_{g(z)}$ ), hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ), Burchard parameter and anionic charge amount in cement pore solution (CPS) for the AHPS-based fluid loss additive after 8 h of ageing**

Ageing temperature (°C)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI	$R_{g(z)}$ (nm)	$R_{h(z)}$ (nm)	Burchard parameter $R_{g(z)}/R_{h(z)}$	Anionic charge amount in CPS (C/g)
100	94,500	202,700	2.1	23.8	15.1	1.6	– 489
120	88,300	196,500	2.2	24.0	15.0	1.6	– 488
140	88,000	191,100	2.2	22.8	14.0	1.6	– 482
160	88,200	190,300	2.2	23.6	14.7	1.6	– 486
180	88,600	185,200	2.1	23.1	14.5	1.6	– 490
200	86,700	177,200	2.0	23.2	14.0	1.7	– 447
220	70,100	179,100	2.6	25.0	17.6	1.5	– 467

**Table 5—Molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI), hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ), and anionic charge amount in cement pore solution (CPS) for the humic acid graft copolymer fluid loss additive after 8 h of ageing**

Ageing temperature (°C)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI	$R_{h(z)}$ (nm)	Anionic charge amount in CPS (C/g)
100	126,500	215,500	1.7	13.1	– 332
120	118,400	205,900	1.8	10.1	– 330
140	114,100	193,000	1.7	10.7	– 339
160	110,500	189,400	1.7	9.4	– 340
180	107,600	179,500	1.7	7.5	– 340
200	102,600	172,400	1.7	13.3	– 338
220	87,000	126,800	1.5	10.0	– 323

**Table 6—Molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI), hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ), and anionic charge amount in cement pore solution (CPS) for the lignite based graft copolymer fluid loss additive after 8 h of ageing**

Ageing temperature (°C)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI	$R_{h(z)}$ (nm)	Anionic charge amount in CPS (C/g)
100	230,400	366,500	1.6	17.8	– 303
120	234,300	361,800	1.6	19.2	– 304
140	224,100	349,200	1.6	16.4	– 308
160	211,300	335,300	1.6	17.7	– 310
180	212,500	329,400	1.6	17.0	– 312
200	204,500	318,800	1.6	17.1	– 315
220	195,300	290,100	1.5	18.0	– 316

The AHPS forpolymer which produced a stable fluid loss before improving after ageing at 180 °C and above, showed a constant anionic charge of – 480 C/g, though there appears to be a drop at 200 and 220 °C. The  $M_w$  showed only a slight drop (from ~ 200,000 after conditioning at 100 °C to 180,000 g/mol after ageing at 200 °C), signifying that no fragmentation of the polymer took place. Unlike the ATBS-NNDMA copolymer, both the  $R_{h(z)}$  (~ 14 – 17 nm) as well as the  $R_{g(z)}$  (~ 23 – 25 nm) values remained constant, meaning that the conformation of the polymer did not change due to thermal conditioning. Interestingly, a Burchard parameter of 1.6 indicates that the AHPS forpolymer exhibits the solved conformation of a linear statistic coil which is not considered to be the ideal for high adsorption; however, the high anionic charge is sufficient to ensure high adsorption and plug the pores. No significant changes in the polymer after ageing were found which correlates well with the constant fluid loss performance up to 180 °C. The increase in fluid loss performance was owed to the settling of slurry which presumably occurred due to the decrease in polymer size which makes the slurry unstable.

The same analysis was performed for the humic acid graft copolymer which showed only a small decrease in performance with increasing temperature. The anionic charge of the polymer did not change, remaining constant at – 330 C/g despite thermal conditioning. Small decreases in the molecular weights were observed up to 200 °C before they dropped strongly ( $M_w$  from ~ 180,000 to 130,000 g/mol). The hydrodynamic radius remained constant, while the radius of gyration could not be determined due to the intense coloring of the humic acid backbone. The small drop in fluid loss performance was presumably owed to the drop in molecular weight of the polymer. It still adsorbed in similar amounts after ageing, but the slightly smaller size led to a decreased fluid loss performance.

For the lignite graft copolymer, no change in the anionic charge could be determined after ageing. As for the other polymers, the molecular weights of the polymer decreased after conditioning, though the decrease was small ( $M_w$  from ~ 370,000 to 290,000 g/mol). The hydrodynamic radius remained constant at 17 – 18 nm. Similar to the humic acid graft copolymer, the  $R_{g(z)}$  could not be determined.

As none of the aforementioned results explain the strong increase in retention and fluid loss performance observed after ageing at 220 °C, the adsorbed layer thickness of the polymer on positively charged monodisperse polystyrene nanoparticles was determined. There it was observed that the adsorbed layer thickness of the graft copolymer remained constant within the temperature range of 100 to 200 °C. At an ageing temperature of 220 °C, however, the adsorbed layer thickness became significantly less (5.7 nm), compared to lower temperatures (> 8 nm) as is illustrated in Fig. 5. The decreased layer thickness can be attributed to a different adsorption conformation. Obviously, when aged at 220 °C the graft copolymer adsorbs in a more flat and thus stronger adsorbed conformation onto the polystyrene nanoparticles. By contrast, at lower temperatures the adsorbed layer thickness was about 8 nm indicating a more loosely bonded graft copolymer.

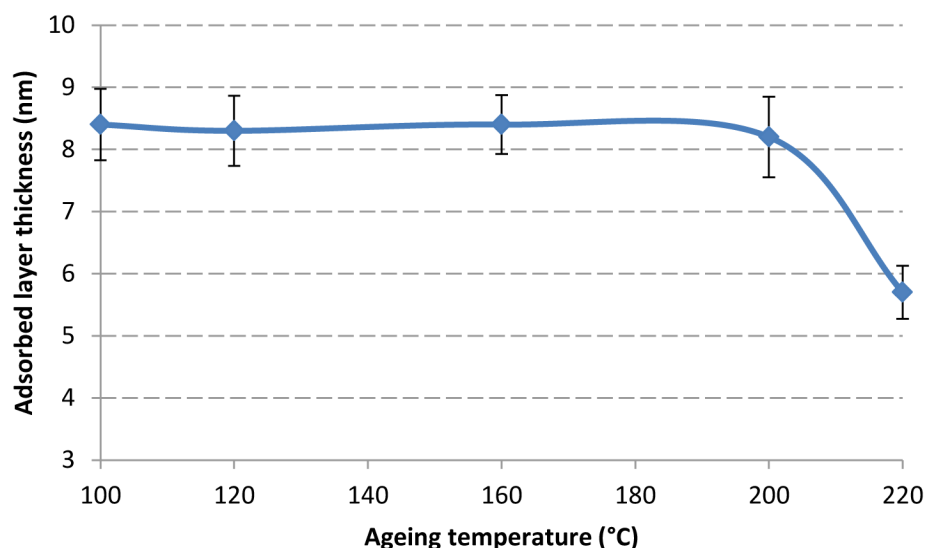


Figure 5—Temperature dependent adsorbed layer thickness of the lignite graft copolymer on cationic polystyrene nanoparticles

Thus, the ageing process seems to alter the adsorption conformation of the lignite based graft copolymer. Due to different adsorbed conformations the adsorption of the graft copolymer and thus its fluid loss performance is influenced. Aged at 220 °C, the graft copolymer adsorbs stronger on the cement particles in a more flat adsorbed conformation, as indicated by the higher retained amounts and zeta potential. The increased ability to adsorb onto the cement particles improved the effectiveness of the fluid loss additive.

## Conclusion

The fluid loss performances of four different ATBS based polymers as well as the molecular properties of the polymers were studied after thermal conditioning of their solutions at different temperatures (100 °C to 220 °C). The four fluid loss polymers showed different effects depending on the thermal ageing conditions. For the ATBS-NNDMA copolymer, the initially low fluid loss value decreased steadily due to increased coiling of the originally stiff polymer chains above 120 °C. The AHPS polymer which showed no conformational change showed constant to improving fluid loss performance. The lignite based graft copolymer initially showed high fluid loss values, however, after conditioning at 220 °C, its performance improved significantly. This effect was due to a change in the adsorbed conformation of the polymer which correlates as was evidenced by zeta potential measurements and the retained amounts. Though all of the polymers showed a decreasing molecular weight, this loss of weight was not the reason for the observed fluctuations in fluid loss performance; instead these were due to changes in their conformation.

This study indicates that at elevated temperatures, conformational changes of fluid loss polymers can occur and provide stronger effects than the thermal degradation of the polymer chains. This change can be beneficial, as is the case of the lignite graft copolymer, or detrimental as was found for the ATBS-NNDMA copolymer. The latter initially exhibits very stiff polymer chains which seem to be disadvantageous at elevated temperature, as they are more prone to coiling and therefore the fluid loss performance can change. Fluid loss additives such as the AHPS forpolymer which exists already in a more coiled conformation is less susceptible to such changes and therefore is more suited for high temperature application. This also applies for the graft copolymers. Such coiled polymers can produce a more stable fluid loss performance at elevated temperatures, however, at the cost of increased dosages as coiled polymers tend to be less effective in controlling fluid loss.

It remains still unclear why the coiling occurs, whether this is due to H-bridging between the ATBS and NNDMA or whether there is change in the chemical structure of one of the monomers such as a partial hydrolysis of the NNDMA building block to a carboxylic acid group. Further analysis of the degradation products from the hydrolysis might offer more insight into the processes involved in the hydrothermal ageing, as it is also unclear where the decrease in molecular weight comes from.

## References

- Bülichen, D., Plank, J. 2012. Role of Colloidal Polymer Associates for the Effectiveness of Hydroxyethyl Cellulose as a Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement. *J. Appl Polym Sci* **126**: E25.
- Burchard, W. 1983. Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers. *Adv Polym Sci* **48**: 1.
- Desbrières, J. 1993/1. Cement cake properties in static filtration: Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability. *Cem Concr Res* **23**: 347.
- Desbrières, J. 1993/2. Cement cake properties in static filtration: On the role of fluid loss control additives on the cake porosity. *Cem Concr Res* **23**: 1431.
- Dukhin, A. S., Goetz, P. J. ed 2010, *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound*, Amsterdam, Elsevier.
- Engelhardt, F., Riegel, U., Hille, M., Wittkus, H. 1982. *Water-soluble copolymer of acrylamido-methylpropanesulfonic acids salts*. US patent 4 309 523.
- Nelson, E. B. ed 2006, *Well Cementing*, Sugar Land, TX: Schlumberger Dowell.
- Pilisi, N., Whitney, B., Kawamura, Y. 2012. *Designing the World's Deepest Offshore Well To Drill and Core the Earth's Mantle*. Paper SPE-23202.
- Plank, J., Brandl, A., Zhai, Y. N., Franke, A. 2006. Adsorption behavior 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. *J. Appl Polym Sci* **102**: 4341.
- Plank, J., Dugonjić-Bilić, F., Lummer, N. R., Salami, O. T. 2010. Working mechanism of polyvinyl alcohol cement fluid loss additive. *J. Appl Polym Sci* **117**: 2290.
- Plank, J., Sachsenhauser, B. 2009. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cem Concr Res* **39**: 1.
- Rao, P. S., Burkhalter, J. F. 1985. *Hydrolytically stable polymers for use in oil field cementing methods and compositions*. US patent 4 555 269.
- RP 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, First edition. 2005. Washington, DC: American Petroleum Institute (API).
- Salami, O. T., Plank, J. 2012. 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. *J. Appl Polym Sci* **126**: 1449.
- Salami, O. T., Plank, J. 2013. Preparation and Properties of a Dispersing Fluid Loss Additive Based on Humic Acid Graft Copolymer Suitable For Cementing High Temperature (200 °C) Oil Wells. *J. Appl Polym Sci* **129**: 2544.
- Specification 10A, Specification for Cements and Materials for Well Cementing*, Twenty-third edition. 2002. Washington, DC: American Petroleum Institute (API).
- Tiemeyer, C., Lange, A., Plank, J. 2014. Determination of the adsorbed layer thickness of functional anionic polymers utilizing chemically modified polystyrene nano particles. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **456**: 139.
- Tiemeyer, C., Plank, J. 2013. Synthesis, Characterisation and Working Mechanism of a Synthetic High Temperature (200 °C) Fluid Loss Polymer For Oil Well Cementing Containing Allyloxy-2-hydroxy Propane Sulfonic Acid Monomer. *J. Appl Polym Sci* **128**: 851.

---

Vijn, J. P., Dao, B., Melbouci, M. 2004. *Environmentally acceptable well cement fluid loss control additives, compositions and methods*. US patent 6 730 636.



## **Veröffentlichung #8**

### ***Synergistische und Antagonistische Wechselwirkungen zwischen Zusatzmitteln im Tiefbohrzement***

**T. Echt, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, J. Plank**

**DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2014 – Fachbereich Aufsuchung  
und Gewinnung, DGMK-Tagungsbericht, 1, 2014, 637-646.**

## **Synergistische und Antagonistische Wechselwirkungen zwischen Zusatzmitteln im Tiefbohrzement**

T. Echt, T. Hurnaus, C. Tiemeyer, J. Plank  
Lehrstuhl für Bauchemie, TU München

### **Kurzfassung**

Tiefbohrzementschlämmen enthalten häufig mehrere Zusatzmittel. Zwischen diesen Additiven können Wechselwirkungen auftreten, welche ihre Wirkung beeinträchtigen oder – in selteneren Fällen – auch verbessern können. In diesem Artikel wird ein Überblick über einige antagonistische und synergistische Einflüsse zwischen ausgewählten Zementzusatzmitteln gegeben.

Zunächst wird die Wechselwirkung zwischen einem Fluid Loss-Additiv (FLA) auf Basis CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und einem Verzögerer NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure sowie von Welan Gum betrachtet. Es zeigte sich, dass der stark anionische Verzögerer die Wirksamkeit des FLAs herabsetzt, da er die am Zement adsorbierte Menge an FLA verringert. In gleicher Weise reduziert das anionische Biopolymer Welan Gum die Fluid Loss-Wirkung des FLAs durch kompetitive Adsorption. Dabei verhindert das Biopolymer eine ausreichende hohe Adsorption des FLAs auf der Zementoberfläche.

Des Weiteren wurde die Verträglichkeit eines Na-Lignosulfonat-Verzögerers mit dem CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA FLA untersucht. Dabei wurde ein zweifach synergistischer Effekt festgestellt. Die verstärkte FLA-Wirkung beruht zum einen auf Co-Präzipitation der beiden Polymere, wodurch die Adsorption des FLAs auf der Zementoberfläche erhöht und die Fluid Loss-Wirkung verbessert wird. Gleichzeitig wird aufgrund der dickeren Polymerschicht um das Zementkorn das Auflösen der Zementklinkerphasen behindert, wodurch die Zementhydratation verzögert wird.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass eine Kombination aus Hydroxyethylcellulose (HEC) und Polykondensat-basierten Fließmitteln wie z.B. Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MFS) oder Aceton-Formaldehyd-Sulfit (AFS) synergistisch wirkt. Die Kombination beider Zusatzmittel zeigt eine verbesserte Wasserretention. Lichtstreuungsmessungen ergaben, dass das Fließmittel die Fähigkeit von HEC, große hydrokolloidale Assoziate zu bilden, verstärkt. Diese Polymerassoziate verstopfen die Poren des Zementfilterkuchens und verringern dadurch den Wasserverlust.

Die Studie belegt, dass in Tiefbohrzementschlämmen verschiedene Additiv-Additiv-Wechselwirkungen auftreten können. Kenntnis der den Wechselwirkungen zu Grunde liegenden Mechanismen kann dazu beitragen, Unverträglichkeiten zu vermeiden und Strategien zu ihrer Vermeidung zu entwickeln.

### **Einleitung**

Die zuverlässige Abdichtung gegen gas- und wasserführende Schichten (sog. „zonal isolation“) ist die Hauptaufgabe einer Zementierung von Öl- und Gasbohrung. Um eine Zementierung unter extremen Bohrlochbedingungen wie hohen Temperaturen, Drücken und Salzgehalten sicher durchführen zu können, werden dem Zement verschiedene Additive zugegeben [1- 3]. Hierzu gehören unter anderem Wasserretentionsmittel, die unkontrollierten Wasseraustritt aus der Zementschlämme an die Formation verhindern sollen. Typische

Vertreter der Fluid Loss Additive sind Hydroxyethylcellulose (HEC) sowie Copolymere aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS<sup>®</sup>) und N,N-Dimethylacrylamid (NNDMA). Die synthetischen anionischen Copolymere erzielen die wasserrückhaltende Wirkung durch Adsorption auf den Zementhydratphasen und einer damit einhergehenden Verringerung der Filterkuchenpermeabilität [4-6]. HEC hingegen bildet große Molekülassoziate, welche die Filterkucheporen physikalisch verstopfen [7].

Neben den Fluid Loss Additiven werden üblicherweise weitere Zusatzmittel den Zementschlämmen zugesetzt. Ein Beispiel hierfür sind Verzögerer, welche die Abbindezeit des Zements regulieren und somit eine ausreichende Verpumpungszeit gewährleisten [2]. In dieser Arbeit wurden zwei Arten von Verzögerern untersucht, ein synthetisches NaAMPS<sup>®</sup>-Itaconsäure-Copolymer und ein Na-Lignosulfonat. Des Weiteren werden dem Zement sog. „anti free water agents“ zugegeben, welche die Sedimentation der Zementpartikel und die Bildung von freiem Oberflächenwasser verhindern sollen [1,2]. Diese finden sehr häufig Anwendung in Kombination mit Fließmitteln, welche die Zementschlämmen dispergieren und somit leichter verpumpbar machen. In dieser Studie wurde als Verdickungsmittel das Biopolymer Welan Gum und als Fließmittel ein Polymelamin-Sulfonat (PMS) verwendet.

Fluid Loss Additive besitzen eine ausgezeichnete Wirksamkeit, wenn sie die einzigen Zusatzmittel im System darstellen. In realen Systemen wird die Wirkung der FLAs allerdings häufig durch die Gegenwart anderer Polymere stark beeinflusst. AMPS<sup>®</sup>-basierte Wasserretentionsmittel können mit anderen Additiven eine Vielzahl von Wechselwirkungen entwickeln. Das Ziel dieser Studie war es, spezifische physiko-chemische Effekte, welche die Wasserrückhaltewirkung negativ beeinflussen können, zu identifizieren und die hierfür zugrundeliegenden Wirkmechanismen aufzudecken. Hierfür wurde das Verhalten eines AMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA-FLAs in Gegenwart von Welan Gum und des NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure-Verzögerers untersucht.

Neben zahlreichen antagonistischen Wechselwirkungen zeigen manche Zusatzmittelkombinationen auch synergistische Effekte, wie hier am Beispiel eines Na-Lignosulfonat-Verzögerers und der FLAs CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA gezeigt wird. Ein weiteres Beispiel für eine positive Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zusatzmitteln ist die Kombination von Polykondensat-Fließmitteln mit dem Wasserretentionsmittel HEC. Dieser Effekt war überraschend, da Fließmittel üblicherweise die Wirksamkeit von Fluid Loss Additiven herabsetzen.

In vorliegendem Artikel wird eine Zusammenfassung verschiedener Arbeiten zur Kombination herkömmlicher Zusatzmittel in Tiefbohrzement gegeben [7-12]. Dabei wurde der Versuch unternommen, die verschiedenen Wechselwirkungen aufgrund ihrer fundamentalen Wirkmechanismen einzuordnen. Zusätzlich werden Testmethoden vorgeschlagen, welche es Formulierern ermöglichen sollen, eventuelle Wechselwirkungen vorherzusagen und geeignete Strategien zu deren Vermeidung zu entwickeln.

## Experimenteller Teil

### Materialien

#### *Tiefbohrzement*

Es wurde ein Tiefbohrzement API Class G nach den Richtlinien des American Petroleum Institute (API) verwendet [13].

#### *CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA Fluid Loss-Polymer*

Das Copolymer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS<sup>®</sup>) und N,N-Dimethylacrylamid (NNDMA) wurde mittels radikalischer Polymerisation in wässriger Lösung nach einer Literatur-Vorschrift synthetisiert [6,8]. Hierbei betrug das molare Verhältnis AMPS<sup>®</sup> : NNDMA = 1 : 0,63. Seine charakteristischen Eigenschaften in Zementporenlösung sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.

*NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure-Verzögerer*

Das NaAMPS<sup>®</sup>-Itaconsäure Copolymer wurde ebenfalls mittels radikalischer Polymerisation in wässriger Lösung nach einer Literaturvorschrift synthetisiert [12]. Für dieses Copolymer wurde ein molares Verhältnis AMPS<sup>®</sup> : Itaconsäure = 1 : 0,32 ermittelt.

*Na-Lignosulfonat Verzögerer und Welan Gum*

Kommerzielle Proben des Na-Lignosulfonats (*HR-5<sup>®</sup>* der Fa. *Halliburton Company*, Celle, Deutschland) und des Welan Gums (*Biozan<sup>®</sup>* der Fa. *CP Kelco Oil Field Group*, Houston, TX/USA) wurden verwendet.

*Hydroxyethylcellulose (HEC)*

Es wurde ein kommerzielles Muster (*HEC-59<sup>®</sup>* der Fa. *Dow Chemical Company*, Midland, MI/USA) mit einem  $M_w$  von ~ 380.000 g/mol (bestimmt mittels GPC) und einer anionischen Ladungsmenge von – 28 C/g verwendet.

*Polymelamin-Sulfonat-Fließmittel (PMS)*

Ein kommerzielles Polymelamin-Sulfonat-Fließmittel (*Melment<sup>®</sup> F10*, *BASF Construction Polymers GmbH*, Trostberg, Deutschland) wurde eingesetzt.

**Tabelle 1 – Charakteristische Eigenschaften (anionische Ladungsmenge, Molekulargewicht) der verwendeten Zusatzmittel**

Polymer	Anionische Ladungsmenge [C/g]*	Molekulargewicht $M_w$ [g/mol]
CaAMPS <sup>®</sup> -co-NNDMA	- 337	790.000
NaAMPS <sup>®</sup> -co-Itaconsäure	- 528	180.000
Welan Gum Biopolymer	- 121	1.000.000
Na <sup>-</sup> -Lignosulfonat	- 210	85.000
Hydroxyethylcellulose	- 28	380.000
Polymelamin-Sulfonat	- 269	200.000

\* gemessen in Zementporenlösung

Methoden

*Polymercharakterisierung*

Die Molmassen  $M_w$  der Polymere wurden an einer Gelpermeationschromatographie (GPC) – Anlage ermittelt, welche mit einem 18-Winkel dynamischem Lichtstredetektor und einem Brechungsindex-Detektor ausgerüstet war. Die spezifische Ladungsmenge aller Polymere erfolgte in Zementporenlösung bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Potentiometers bestimmt. Die Ladungstitration erfolgte mit 0,001 molarem Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) [14]. Der hydrodynamische Radius der Polymere wurde mittels eines Partikelgrößendetektors (dynamische Lichtstreuung) gemessen. Hierfür wurden die Polymerlösungen vor der Messung durch einen 5 µm Filter filtriert, um eventuelle Verunreinigungen z.B. durch Staub zu entfernen.

*Testen der Zementschlämmen*

Die Zementschlämmen (Wasser/Zement-Werte = 0,44 und 0,7) wurden nach den Richtlinien des American Petroleum Institutes mittels *Waring-Blender* angemischt [15]. Die Bestimmung der Abbindezeit (sog. „thickening time“) erfolgte in einem HP/HT-Konsistometer nach den Richtlinien der *API Recommended Practice 10 B-2* [15]. HP/HT-Filtrationstests wurden bei einem Differenzdruck von 70 bar N<sub>2</sub>-Druck bei verschiedenen Temperaturen in einer 500 mL Filterpresse ebenfalls nach den API Richtlinien durchgeführt [15]. Zementporenlösung wurde bei 27 °C mit Hilfe einer Diaphragma-Vakuumpumpe (12 mbar) gewonnen.

Rheologische Messungen der Zementschlämmen erfolgten an einem Rotationsviskosimeter, welches mit einem R1 Rotormantel (Rotorradius = 18,4 mm) und einem B1 Bob (Radius = 17,3 mm, Höhe = 38 mm) ausgestattet war. Die Berechnung der Fließgrenze und der plastischen Viskosität ist in der API-Norm *Recommended Practice 10 B-2* beschrieben [15].

### Adsorptionsmessungen

Die adsorbierten Mengen der Polymere wurden aus den Filtraten der jeweiligen Fluid Loss Tests mittels Total Organic Carbon (TOC) - Methode bestimmt. Die Berechnung der adsorbierten Menge erfolgte anhand der Differenz der Polymerkonzentration in Lösung vor und nach dem Anmischen mit Zement.

## Ergebnisse und Diskussion

### Antagonistische Effekte zwischen Zusatzmitteln

#### *Wechselwirkung zwischen CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure*

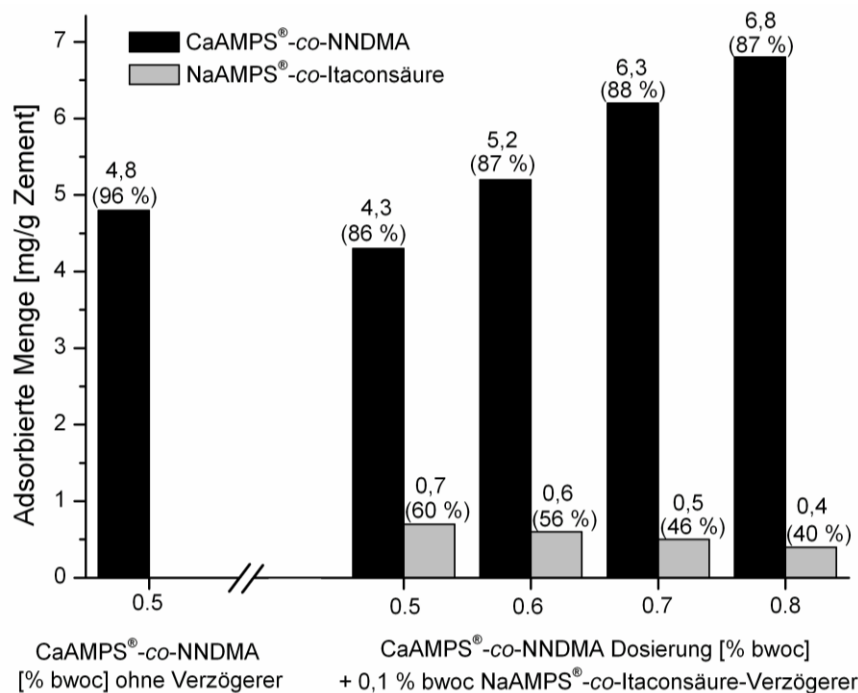
Eine frühere Studie zum Wirkmechanismus des NaAMPS<sup>®</sup>-Itaconsäure-Copolymers als Hochtemperaturverzögerer für Tiefbohrzement hatte gezeigt, dass die Wirksamkeit dieses Zusatzmittels auf Adsorption an Zementhydratphasen beruht [12]. Aus diesem Grund wurde bereits vermutet, dass dieser Verzögerer die Wirksamkeit anderer adsorptiv wirkender Additive stark beeinträchtigen kann, da die Zusatzmittel um die auf dem hydratisierenden Zement vorhandenen Ankerplätze im Wettbewerb stehen. Ein potentieller Kandidat für eine derartige Wechselwirkung ist das Fluid Loss Additiv CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA, da seine Wasserrückhaltungswirkung ebenfalls auf Adsorption beruht.

Zuerst wurde die Wirksamkeit des FLAs in An- und Abwesenheit des Verzögerers bei 80 °C bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 2** zusammengefasst. Es zeigte sich, dass bei einer FLA-Dosierung von 0,5 % bwoc die Zugabe von nur 0,1 % bwoc NaAMPS<sup>®</sup>-Itaconsäure-Copolymer den API Fluid Loss von 100 mL auf 136 mL erhöht. Der Verzögerer kann aufgrund seiner hohen anionischen Ladungsmenge (- 528 C/g) und seiner geringeren Größe ( $R_{h(z)} = 3$  nm) das Fluid Loss Additiv (anionische Ladungsmenge = 360 C/g,  $R_{h(z)} = 29$  nm) partiell von den Oberflächen der Zementhydratphasen verdrängen. Dies konnte durch Adsorptionsmessungen mittels TOC-Analytik der HP/HT-Filtrate bestätigt werden (siehe **Abbildung 1**). Durch die Zugabe von 0,1 % bwoc Verzögerer zu einer Zementschlämme mit 0,5 % bwoc CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA verringert sich die adsorbierte Menge des Fluid Loss Additivs von 4,8 mg/g Zement (dieser Wert entspricht 96 % der ursprünglich zugegebenen Menge) auf 4,3 mg/g Zement (86 % der zugegebenen Menge). Der Verzögerer adsorbiert mit 0,7 mg/g Zement (60 % der zugegebenen Menge) und besetzt somit Oberflächenplätze zwischen den größeren FLA-Molekülen. Hierdurch wird das AMPS<sup>®</sup>-NNDMA-Copolymer von der Oberfläche verdrängt und die Wasserretentionswirkung geht teilweise verloren.

**Tabelle 2 – API Fluid Loss und Thickening Time (70 Bc) von Zementschlämmen mit unterschiedlichen Dosierungen an CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA Fluid Loss Additiv und NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure-Verzögerer, gemessen bei 80 °C [12]**

CaAMPS <sup>®</sup> -co-NNDMA Fluid Loss Additiv [% bwoc]	NaAMPS <sup>®</sup> -co-Itaconsäure- Verzögerer [% bwoc]	API Fluid Loss [mL]	Thickening time [hh : min]
0,5	-	100	01 : 47
0,5	0,1	136	03 : 20
0,6	0,1	106	03 : 19
0,8	0,1	76	03 : 20

Durch eine Erhöhung der FLA-Dosierung auf 0,8 % bwoc steigt dessen adsorbierte Menge auf 6,8 mg/g Zement (~ 87 % der eingesetzten Menge) in Anwesenheit von 0,1 % bwoc Verzögerer. Hierdurch lässt sich der negative Effekt des NaAMPS<sup>®</sup>-Itaconsäure-Copolymers auf die Wasserretention ausgleichen (siehe **Tabelle 2**). Mit steigender adsorbierter Menge des FLAs verringert sich die Adsorption des Verzögerers kontinuierlich von 0,7 mg/g Zement (FLA-Dosierung = 0,5 % bwoc) auf 0,4 mg/g Zement (FLA-Dosierung = 0,8 % bwoc). Offensichtlich besteht ein inverses Verhalten zwischen den adsorbierten Mengen dieser beiden Polymere.



**Abbildung 1 – Adsorbierte Mengen von Ca AMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Na AMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure auf Tiefbohrzement, gemessen bei 80 °C in Zementschlämmen mit verschiedenen Dosierungen des FLAs und 0,1 % bwoc Verzögerer; ( ) = adsorbierte Menge in Prozent der zugegebenen Menge [12]**

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass zwischen der Adsorption des Verzögerers und der Adsorption des Fluid Loss Additiv ein Gleichgewichtszustand existiert. Bei hohen FLA-Dosierungen besitzt das CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA eine höhere Tendenz zum Besetzen der Oberfläche. Hierdurch wird die adsorbierte Menge des Verzögerers reduziert, wodurch dessen Wirksamkeit allerdings nicht beeinträchtigt wird (siehe **Tabelle 2**). Dies bedeutet, dass für die Adsorption auf Zementhydratphasen für NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure die verzögernde Wirkung von geringer Bedeutung ist.

Die Kombination aus CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und NaAMPS<sup>®</sup>-co-Itaconsäure weist eine relativ geringfügige Inkompatibilität zwischen zwei Zusatzmitteln auf. Der negative Effekt des Verzögerers kann bereits durch eine um 20 % erhöhte Zugabemenge des FLAs korrigiert werden. Andererseits stellt dies immer noch eine signifikante Erhöhung der Kosten für die Formulierung dar.

#### *Wechselwirkung zwischen CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Welan Gum*

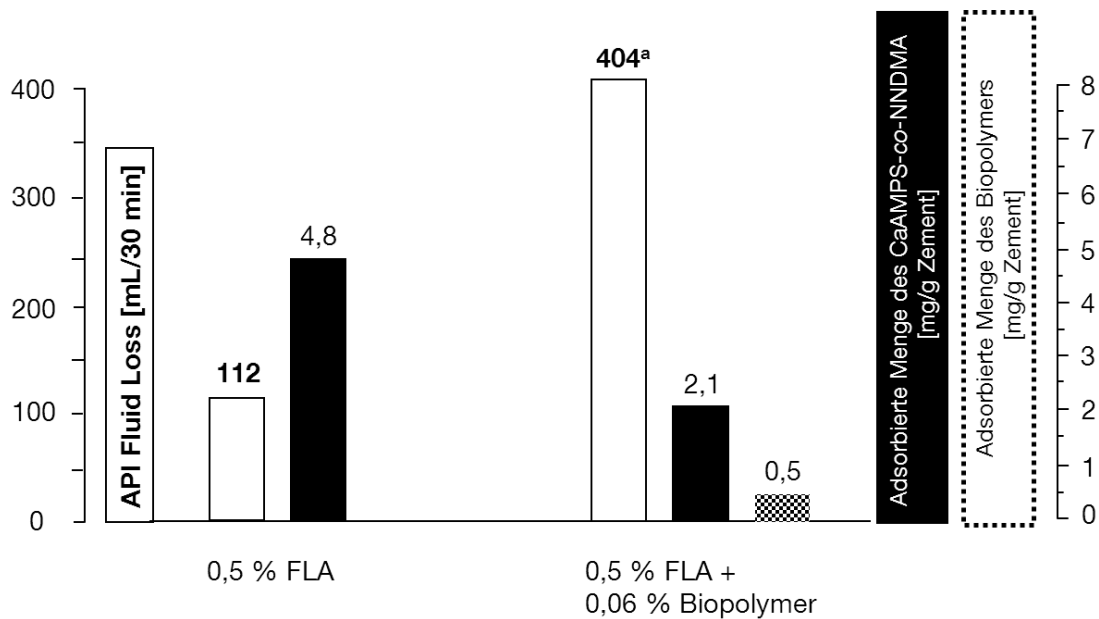
Ziel dieser Studie war es, die Wechselwirkung zwischen dem CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA FLA und einem Biopolymer bezüglich der Wirksamkeit beider Polymere zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden der API Fluid Loss, die Rheologie sowie das freie Oberflächenwasser („free water“) von Zementschlämmen mit einer Mischung aus Fluid Loss Additiv und Welan Gum bei 80 °C bestimmt. Um den Wirkmechanismus der Wechselwirkung verstehen zu können, wurden Adsorptionsmessungen der beiden Polymere auf Zement alleine und in Kombination durchgeführt.

Als erstes wurde die Wirksamkeit des Biopolymers als „anti-free water agent“ in Zementschlämmen mit einem w/z-Wert von 0,7 und einer FLA-Dosierung von 0,5 % bwoc betrachtet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** zusammengefasst. Hieraus wird ersichtlich, dass bereits eine Dosierung von nur 0,06 % bwoc Welan Gum freies Oberflächenwasser verhindern kann. Die rheologischen Werte weisen darauf hin, dass das Biopolymer die Zementschlämme stabilisiert, ohne deren Verpumpbarkeit durch übermäßige Steigerung der Viskosität zu beeinträchtigen. Vielmehr erhöht Welan Gum die Fließgrenze der

Zementschlämme und verhindert so eine Sedimentation. Gleichzeitig steigt die plastische Viskosität der Schlämme nur geringfügig an.

**Tabelle 3 – Rheologie und freies Oberflächenwasser (“free water”) von Zementschlämmen mit 0,5 % bwoc CaAMPS®-co-NNDMA und einer steigenden Dosierung an Welan Gum Biopolymer, gemessen bei 80 °C [10]**

w/z-Wert	Dosierung Welan Gum [wt. %]	Free water [mL]	Schubspannung [mPa] bei verschiedenen Scherraten [s <sup>-1</sup> ]						plastische Viskosität, $\mu_p$ [mPa·s]	Fließgrenze $T_0$ [Pa]
			1022	511	340	170	10,2	5,1		
0,44	0	0	109	75	57	38	7	6	67	6,1
0,7	0	3	16	10	7	4	1	0	12	0,2
0,7	0,06	0	35	21	16	10	3	3	27	2,5



**Abbildung 2 – API Fluid Loss (weißer Balken) von Zementschlämmen und adsorbierte Menge des AMPS®-NNDMA-Copolymer (schwarze Balken) sowie von Welan Gum (gepunktete Balken), gemessen bei 80 °C (w/z = 0,7).**

<sup>a</sup> Vollständiger Wasseraustritt („blow out“) in weniger als 30 Minuten

In Kombination mit anderen Additiven kann das Biopolymer aufgrund seiner relativ hohen anionischen Ladung und seiner hohen Tendenz zur Adsorption mit diesen möglicherweise konkurrieren. Um dies zu überprüfen, wurden die API Fluid Loss-Werte von Zementschlämmen, die eine Kombination aus CaAMPS®-co-NNDMA und Welan Gum enthielten, mit den adsorbierten Mengen der einzelnen Polymere verglichen. **Abbildung 2** zeigt die erhaltenen Daten. Einzelnes CaAMPS®-NNDMA-Copolymer adsorbiert in hoher Menge (4,8 mg/g Zement) und bedingt somit einen guten API Fluid Loss von 112 mL/30 Minuten. Durch Zugabe geringer Mengen an Welan Gum (0,06 % bwoc) verschlechtert sich jedoch die Wasserretention der Zementschlämme signifikant auf 404 mL/30 Minuten. Gleichzeitig verringert sich die adsorbierte Menge des FLAs auf 2,1 mg/g Zement, während hohe Mengen des Biopolymers auf dem Zement adsorbieren (0,5 mg/g Zement). Hieraus wird ersichtlich, dass Welan Gum die Oberflächenplätze der Zementhydratphasen bevorzugt besetzt und diese somit nicht mehr für eine Adsorption des Fluid Loss Additivs zur Verfügung stehen. Dadurch verliert CaAMPS®-co-NNDMA einen großen Teil seiner Wirksamkeit.

Der Grund für den negativen Einfluss von Welan Gum auf die Wasserretention von CaAMPS®-co-NNDMA liegt in den Carboxylat-Gruppen des Biopolymers. Diese stellen viel stärkere Ankergruppen als die Sulfonat-Gruppen des Fluid Loss Additivs dar und erleichtern somit eine Adsorption auf Zementhydratphasen. Die schlechtere Wasserretention in der

Zementschlämme kann durch eine starke Erhöhung der FLA-Dosierung von 0,5 % bwoc auf 1,1 % bwoc ausgeglichen werden (API Fluid Loss @ 80 °C = 120 mL in Gegenwart von 0,06 % bwoc Welan Gum).

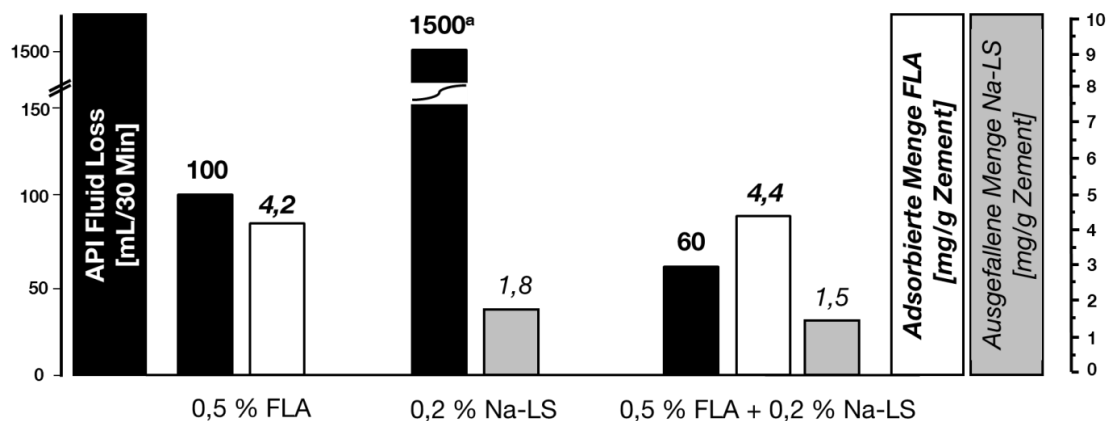
Dieses Beispiel beschreibt eine starke Unverträglichkeit zwischen zwei Zusatzmitteln. Demnach sind bei adsorptiv wirkenden Additiven ähnliche Affinitäten zur Zementoberfläche notwendig, um negative Interaktionen abzuschwächen oder überhaupt nicht aufkommen zu lassen.

Synergistische Effekte zwischen Zusatzmitteln

*Wechselwirkung zwischen CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Na-Lignosulfonat*

Für die Kombination aus CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Na-Lignosulfonat wurde aufgrund des ausgeprägten anionischen Ladungscharakters beider Polymere wiederum ein antagonistischer Effekt erwartet. Erstaunlicherweise verbesserte sich hingegen die Wirksamkeit beider Zusatzmittel der Kombination (dualer Synergismus) [11].

Um diesen Effekt zu verstehen, wurde das Ca<sup>2+</sup>-Bindevmögen des Lignosulfonats bestimmt. Durch Zugabe eines Überschusses an Ca<sup>2+</sup>-Ionen (1 g/L) verringert sich die anionische Ladungsmenge des Na-Lignosulfonats von -389 C/g (ohne Calcium) auf -77 C/g. Gleichzeitig bildet sich ein bräunlicher Niederschlag. Offensichtlich kommt es im Lignosulfonat zu einem Ionenaustausch zwischen Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup>, wodurch sich ein schwerlöslicher Komplex bildet, der anschließend aus der Lösung ausfällt.



**Abbildung. 3 – API Fluid Loss (schwarze Balken), adsorbierte Mengen an CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA (weiße Balken) und ausgefallene Mengen an Na-Lignosulfonat (graue Balken), gemessen bei 80 °C in Zementschlamm (w/z = 0,44) mit den einzelnen Additiven sowie in mit deren Kombination.**

<sup>a</sup> Vollständiger Wasseraustritt („blow out“) in weniger als 30 Minuten

Es wurde vermutet, dass der positiv geladene Ca-Lignosulfonat-Komplex mit CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA interagieren könnte. Bei Zugabe von 0,5 % bwoc des FLAs als einzigem Zusatzmittel wurde eine adsorbierte Menge an CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA von 4,2 mg/g Zement und ein API Fluid Loss Wert von 100 mL/30 Minuten gemessen. Im binären System von 0,5 % bwoc FLA und 0,2 % bwoc Na-Lignosulfonat erhöht sich die adsorbierte Menge des Wasserretentionsmittels nur minimal von 4,2 mg/g Zement auf 4,4 mg/g Zement. Im Gegensatz hierzu verringert sich der API Fluid Loss der Zementschlämme von 100 auf 60 mL/30 Minuten (siehe **Abbildung 3**). Eine so geringfügige Erhöhung der Adsorption kann eine derart starke Verbesserung der Wasserretention nicht erklären. Es wird deshalb angenommen, dass die Ca<sup>2+</sup>-Lignosulfonat-Komplexe mit bereits adsorbiertem Fluid Loss Additiv wechselwirken und somit dickere Polymer-Schichten um die Zementkörner bilden. Dadurch werden die Filterkuchenporen weiter verengt und somit die Wasserretention verbessert.

Anhand weiterer Experimente wurde geprüft, ob der synergistische Effekt zwischen



CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Na-Lignosulfonat auch die verzögernde Wirkung des Lignosulfonats verbessert. Wie aus **Tabelle 4** ersichtlich, verstärkt das FLA die Verzögerung durch Na-Lignosulfonat signifikant von z.B. ~ 8 Stunden bei einer Verzögerer-Dosierung von 0,4 % bwoc ohne CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA auf ~ 21 Stunden in Gegenwart von 0,5 % bwoc Wasserretentionsmittel. Offensichtlich verdichtet das adsorbierte CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA die ausgefallene Ca<sup>2+</sup>-Lignosulfonat-Schicht auf den Zementkornoberflächen und verhindert somit effektiv den Wasserzutritt zu nichtreagierten Klinkerphasen. Durch diesen Mechanismus wird die Wirksamkeit des Verzögerers verbessert.

**Tabelle 4 – Thickening Time (70 Bc) von Zementschlämmen mit steigender Dosierung an Na-Lignosulfonat in An- und Abwesenheit von CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA, gemessen bei 400 bar Druck und 80 °C (w/z = 0,44) [11]**

Na-LS-Dosierung [% bwoc]	FLA-Dosierung [% bwoc]	Thickening Time [hh:mm]
0	0	00:59
	0,5	01:06
0,2	0	03:28
	0,5	04:30
0,4	0	08:23
	0,5	21:14

Die Kombination aus CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Na-Lignosulfonat zeigt demnach einen dualen Wirksynergismus. Sowohl die Wasserretentionswirkung des FLAs als auch die Verzögerung durch das Lignosulfonat werden vom jeweils anderen Additiv verbessert. Dieser Effekt beruht auf der Bildung großer, unlöslicher Komplexe von Ca<sup>2+</sup>-Lignosulfonat, die mit dem Wasserretentionsmittel interagieren können.

#### *Wechselwirkung zwischen HEC und PMS*

In einer weiteren Studie stellte sich heraus, dass die Kombination von HEC und PMS einen synergistischen Effekt bezüglich der Wasserretentionswirkung ergibt. Werden einer Zementschlämme mit 0,4 % bwoc HEC steigende Mengen (0 – 0,4 % bwoc) an PMS hinzugefügt, kommt es zu einer deutlichen Verbesserung der Wasserretention (z.B. von 318 mL/30 Minuten ohne PMS auf 28 mL/30 Minuten in Gegenwart von 0,4 % bwoc PMS). Hierbei muss allerdings das Verhältnis von HEC/PMS < 1,3 (wt./wt.) sein.

Um zu verstehen, worauf dieser synergistische Effekt beruht, wurde zuerst das Zeta-Potential einer reinen PMS-Zementschlämme (0,3 % bwoc) mit einer weiteren, welche zusätzlich 0,4 % bwoc HEC enthielt, verglichen. Hierbei erhöht sich das Zeta-Potential von – 27 mV (ohne HEC) auf – 18 mV (mit HEC). Offensichtlich wird ein Teil der anionischen Ladung des PMS durch die HEC-Moleküle abgeschirmt. In diesem Fall kann kompetitive Adsorption zwischen beiden Polymeren ausgeschlossen werden, da der Wirkmechanismus von HEC auf der Sorption von Wasser (Quellen) und der Ausbildung von Polymerassoziate beruht [7]. Daher wurde angenommen, dass hier eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Polymeren stattfinden muss.

Dynamische Lichtstreu-Messungen bestätigten, dass durch die Zugabe von PMS große Polymerassoziate aus HEC entstehen. Bei einer Dosierung von jeweils 0,1 Gew.% HEC und PMS (Gew.-Verhältnis HEC/PMS = 1) wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von 80 nm gefunden. Dies ist deutlich höher als für reine HEC (~ 7 nm). Offensichtlich senkt PMS die Mindestdosierung, bei welcher HEC assoziierte Netzwerke ausbilden kann. Dies ist vermutlich eine Folge der erhöhten Ionenstärke der Lösung und wird durch die Zugabe des PMS-Elektrolyts bedingt. Hierdurch nimmt die Wasserlöslichkeit der HEC ab. Die großen hydrokolloidalen Polymerassoziate können die Poren im Filterkuchen effektiver verstopfen, wodurch ein synergistischer Effekt bezüglich der Wasserretentionswirkung zustande kommt.

Dieses Beispiel zeigt, dass Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen für

synergistische Effekte zwischen zwei Additiven verantwortlich sein können.

### Schlussfolgerung

Diese Studie veranschaulicht wie wichtig es ist, die verschiedenen physiko-chemischen Wechselwirkungen zwischen Additiven zu verstehen, da sie einen starken Einfluss, negativ oder positiv, auf ihre Wirksamkeit haben können. Hier wurden als Beispiele für negative Auswirkungen die Kombination eines Fluid Loss Additivs (CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA) und eines NaAMPS<sup>®</sup>-Itaconsäure-Verzögerers sowie zwischen diesem FLA und Welan Gum beschrieben. Zusätzlich wurden zwei synergistische Wechselwirkungen gefunden, zum einen zwischen HEC und PMS und zum anderen zwischen CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und einem Na-Lignosulfonat. Letzteres Beispiel stellt sogar den seltenen Fall eines doppelten Synergismus zwischen Additiven dar.

Die Wirkmechanismen, die den unterschiedlichen Wechselwirkungen zugrunde liegen, können wie folgt eingeteilt werden:

- Kompetitive Adsorption zwischen zwei anionischen Additiven (z.B. CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und AFS Fließmittel)
- Ausbildung von intermolekularen Assoziaten, unterstützt durch Ca<sup>2+</sup>-Ionen aus der Zement-Porenlösung (z.B. CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA und Na<sup>+</sup> Lignosulfonat)
- Einfluss starker Elektrolyte auf schwerlösliche Hydrokolloide (z.B. PMS und HEC)

Um eine Störung durch kompetitive Adsorption, die üblicherweise zwischen anionischen Zusatzmitteln auftritt zu vermeiden, wird Formulieren empfohlen, Additive mit einer vergleichbaren anionischen Ladungsmenge auszuwählen. Die anionischen Ladungen können einfach mit Hilfe eines Ladungsmengen Titriergeräts bestimmt werden [14]. Treten weiterhin Unverträglichkeiten auf, sollte die anionische Ankergruppe ausgetauscht werden, da sie die Affinität des Moleküls zur positiv geladenen Oberfläche des Zements bestimmt. Als Faustregel gilt, dass die Stärke der Anker-Gruppe in folgender Reihenfolge zunimmt: -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> → -CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → vicinale Dicarboxylate → -PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die sterische Position der Ankergruppe im Molekül. Um gut adsorbieren zu können, sollte die Ankergruppe für die Koordination von Ca-Ionen oder Ca-Oberflächenatome leicht zugänglich sein. Adsorbiert ein Zusatzmittel in Gegenwart eines zweiten Zusatzmittels nicht in ausreichender Menge und kann seine anionische Ladung nicht signifikant erhöht werden, kann die Einführung einer geringen Menge (~ 5 %) an besonders starken Ankergruppen im äußeren Bereich des Polymers zu einer besseren Adsorption führen.

Schwieriger gestaltet sich das Vermeiden von intermolekularen Assoziaten zweier Polymere. Zuerst sollte das tatsächliche Vorliegen dieser Interaktion durch Fällungsuntersuchungen in Zementporenlösung nachgewiesen werden. Wenn bestätigt, sollten beide Zusatzmittel als Ca<sup>2+</sup>-Salze verwendet werden, da so die vorhandenen Donor-Gruppen in den Additiven bereits komplexiert und somit Ca<sup>2+</sup>-gesättigt sind. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch, dass die Ca<sup>2+</sup>-Salze einiger Additive nur schwerlöslich und somit nicht für den Einsatz im Zement geeignet sind (z.B. Ca-PMS).

Schließlich kann die Anwesenheit sehr stark dissoziierter Polyelektrolyte einen signifikanten Einfluss auf die Wasserlöslichkeit einiger nicht-ionischer Additive (z.B. Hydrokolloide wie HEC) haben. Starke Polyelektrolyte erhöhen die Ionenstärke in der Lösung derart, dass nicht-ionische Polymere schlechter löslich werden oder gar aus der Lösung ausfallen. Dieser Effekt ist für die Wirksamkeit von HEC vorteilhaft, er kann allerdings die Leistung anderer Additive beeinträchtigen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die verschiedenen Additiv-Kombinationen, welche bei der Bohrloch-Zementierung eingesetzt werden, empfindliche Systeme darstellen, bei dem alle Komponenten hinsichtlich ihrer molekularen Struktur und ihrer gegenseitigen Verträglichkeit aufeinander abgestimmt sein müssen. Ähnliche Erfahrungen wurden bereits im Baubereich z.B. Trockenmörtel-Formulierungen gemacht. Wie bei der

Tiefbohrzementierung werden auch dort Systeme eingesetzt, die sechs oder mehr Zusatzmittel enthalten können. Eine fundierte Kenntnis der diesen Wechselwirkungen zu Grunde liegenden Mechanismen kann dazu beitragen, Unverträglichkeiten zu vermeiden und Strategien zu ihrer Vermeidung zu entwickeln.

## Literaturverzeichnis

1. J. K. Fink, *Cement Additives*, In *Oil Field Chemicals*, ed. J.K. Fink, Chap. 10, 125. Burlington, MA: Gulf Professional Publishing, **2003**.
2. E. B. Nelson, *Well Cementing*, Sugar Land, TX: Schlumberger Dowell, ed. **2006**.
3. D. K. Smith, *Cementing*, In *SPE Monograph*, Vol. 4, Chapter 1, New York, **1990**.
4. J. Desbrières, *Cement cake properties in static filtration: Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability*, *Cem Concr Res*, 23, 347, **1993**.
5. J. Desbrières, *Cement cake properties in static filtration: On the role of fluid loss control additives on the cake porosity*, *Cem Concr Res*, 23, 1431, **1993**.
6. J. Plank, A. Brandl, Y. Zhai, A. Franke, *Adsorption Behavior 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*, *J Appl Polym Sci*, 102, 4341, **2006**.
7. D. Bülchen, J. Plank, *Role of Colloidal Polymer Associates for the Effectiveness of Hydroxyethyl Cellulose as a Fluid Loss Control Additive in Oil Well Cement*, *J Appl Polym Sci* 126, E25, **2012**.
8. J. Plank, A. Brandl, N. Recalde Lummer, *Effect of Different Anchor Groups on Adsorption Behavior 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*, *J Appl Polym Sci*, 106, 3889, **2007**.
9. J. Plank, F. Dugonjic-Bilic, N. Recalde Lummer, *Modification of the molar anionic charge density of acetone–formaldehyde–sulfite dispersant to improve adsorption behavior and effectiveness in the presence of CaAMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA cement fluid loss polymer*, *J Appl Polym Sci*, 111, 2018, **2008**.
10. J. Plank, N. Recalde Lummer, F. Dugonjic-Bilic, *Competitive Adsorption Between an AMPS<sup>®</sup>-Based Fluid Loss Polymer and Welan Gum Biopolymer in Oil Well Cement*, *J Appl Polym Sci*, 116, 2913, **2010**.
11. N. Recalde Lummer, J. Plank, *Combination of lignosulfonate and AMPS<sup>®</sup>-co-NNDMA water retention agent - An example for dual synergistic interaction between admixtures in cement*, *Cem Concr Res*, 42, 728, **2012**.
12. C. Tiemeyer, J. Plank, *Working Mechanism of a High Temperature (200 °C) Synthetic Cement Retarder and Its Interaction with an AMPS<sup>®</sup>-Based Fluid Loss Polymer in Oil Well Cement*, *J Appl Polym Sci*, 124, 4772, **2012**.
13. Specification 10A, *Specification for Cements and Materials for Well Cementing*, Twenty-third edition, Washington, D.C.: American Petroleum Institute (API), **2002**.
14. J. Plank, B. Sachsenhauser, *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*, *Cem Concr Res* 39, 1, **2009**.
15. RP 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, First edition, Washington, D.C.: American Petroleum Institute (API), **2005**.

**Veröffentlichung #9**

***Synthesis, Properties and HT Performance of a Novel  
Cement Fluid Loss Polymer Modified With Phosphate  
Groups***

**T. Hurnaus, T. Echt, J. Plank**

**SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Paper No.**

**SPE-184552-MS, 2017, Montgomery, Texas.**



Society of Petroleum Engineers

**SPE-184552-MS**

## **Synthesis, Properties and HT Performance of a Novel Cement Fluid Loss Polymer Modified With Phosphate Groups**

Thomas Hurnaus, Timon Echt, Johann Plank, Technische Universität München

Copyright 2017, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Conference on Oilfield Chemistry held in Montgomery, Texas, USA, 3–5 Apr 2017.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

---

### **Abstract**

Fluid loss additives (FLAs) based on 2-acrylamido-2-tert.-butyl sulfonic acid (ATBS) provide fluid loss control by reducing filtercake permeability through polymer adsorption. However, when highly anionic dispersants or retarders are present in the slurry, adsorption of the ATBS polymer is hindered resulting in high fluid loss. To overcome this problem, ATBS - N,N-dimethyl acrylamide (NNDMA) copolymers were modified with phosphate groups to enhance their affinity to the surface of cement and make them more robust in the presence of other anionic additives. Fluid loss tests revealed that modification of the ATBS-NNDMA copolymer with phosphate groups greatly improves its fluid loss performance in both fresh and sea water cement slurries. Additionally, it extends its temperature stability up to 150 °C (300 °F), as was observed in stirred fluid loss tests. Furthermore, the excellent fluid loss performance of the phosphate-modified FLA remained unaffected in the presence of AFS dispersant or ATBS-co-acrylic acid retarder, while the effectiveness of the conventional, non-phosphated FLA was severely impeded by these additives. Adsorption measurements illustrated that the superior fluid loss performance can be attributed to stronger adsorption of the phosphated FLA on cement. Adsorbed layer thickness measurements elucidated that the phosphated FLA adsorbs in a “train” like conformation on cement as compared to the conventional ATBS-NNDMA copolymer which attains a “loop”-type conformation.

### **Introduction**

Oil and gas well cementing requires cement slurries which are tailored to the specific wellbore conditions through the addition of additives such as dispersants, retarders, fluid loss additives (FLA) or free water control agents (Smith, 1990 and Nelson, 2006). However, additive-additive interactions may occur that can result in incompatibilities and reduced performances. One major additive which can be severely affected by those incompatibilities is a synthetic FLA composed of the monomers 2-acrylamido-2-tert.-butyl sulfonic acid (ATBS) and N,N-dimethyl acrylamide (NNDMA). This anionic copolymer adsorbs

onto the positively charged surfaces of cement, thus providing in fluid loss control by reduced filter cake permeability (Desbrieres, 1993 and Plank, 2006). However, in the presence of highly anionic additives such as ATBS-co-acrylic acid (ATBS-co-AA) retarder or acetone-formaldehyde-sulfite polycondensate (AFS) dispersant, performance is reduced due to competitive adsorption. This antagonistic effect is even more severe at high temperatures (~ 100 – 150 °C) or in the presence of sea water (Plank, 2013).

The key to improve the performance of the ATBS-NNDMA FLA in the presence of retarders or dispersants is to strengthen its adsorption affinity. Recently, *Cadix et al.* proposed to modify the microstructure of the FLA by using xanthates. This so called MADIX (= Macromolecular Design by the Interchange of Xanthates) method controls the copolymerization of ATBS and NNDMA and thus produces diblock copolymers instead of alternating monomer sequences in the macromolecule. As a consequence, the copolymer possesses blocks of sulfonate groups which greatly improve its adsorption and thus effectiveness in the presence of other highly anionic additives. However, this synthesis method may result in a lower molecular weight of the fluid loss polymer, subsequently decreasing its performance at high temperatures and high w/c ratios (Cadix, 2015 and Wilson 2016). Alternatively, adsorption of the FLA can also be strengthened by incorporation of stronger anchoring groups (Plank, 2007). In this respect, phosphate groups which exhibit a double negative charge and thus an extremely high affinity to cement surfaces have not yet been tested for improvement of the performance of ATBS-NNDMA-based FLAs (Amjad, 1987).

Based on these considerations, ATBS and NNDMA were copolymerized in the presence of 2-(methacryloxy) ethyl phosphate (MEP) monomer in order to achieve a phosphate modified copolymer. The resulting ATBS-co-NNDMA-co-MEP terpolymer was characterized and investigated with respect to its fluid loss performance in de-ionized (DI) and sea water. Furthermore, its compatibility with AFS, ATBS-co-AA and welan gum as well as its high temperature stability were assessed. In order to elucidate the effect of the phosphate anchor group, its performance was compared with that of a commonly used ATBS-co-NNDMA FLA and of ATBS-co-NNDMA-co-ME (ME= 2-(methacryloxy) ethanol) terpolymer which contains hydroxyl instead of the phosphate groups. Additionally, the adsorbed amounts and the adsorbed layer thicknesses of all FLAs were determined.

## Experimental

### Materials

#### *Oil well cement*

An API Class G oil well cement corresponding to American Petroleum Institute (API) Specification 10 A was used (Specification 10 A 2010). Its characteristic properties are illustrated in **Table 1**.

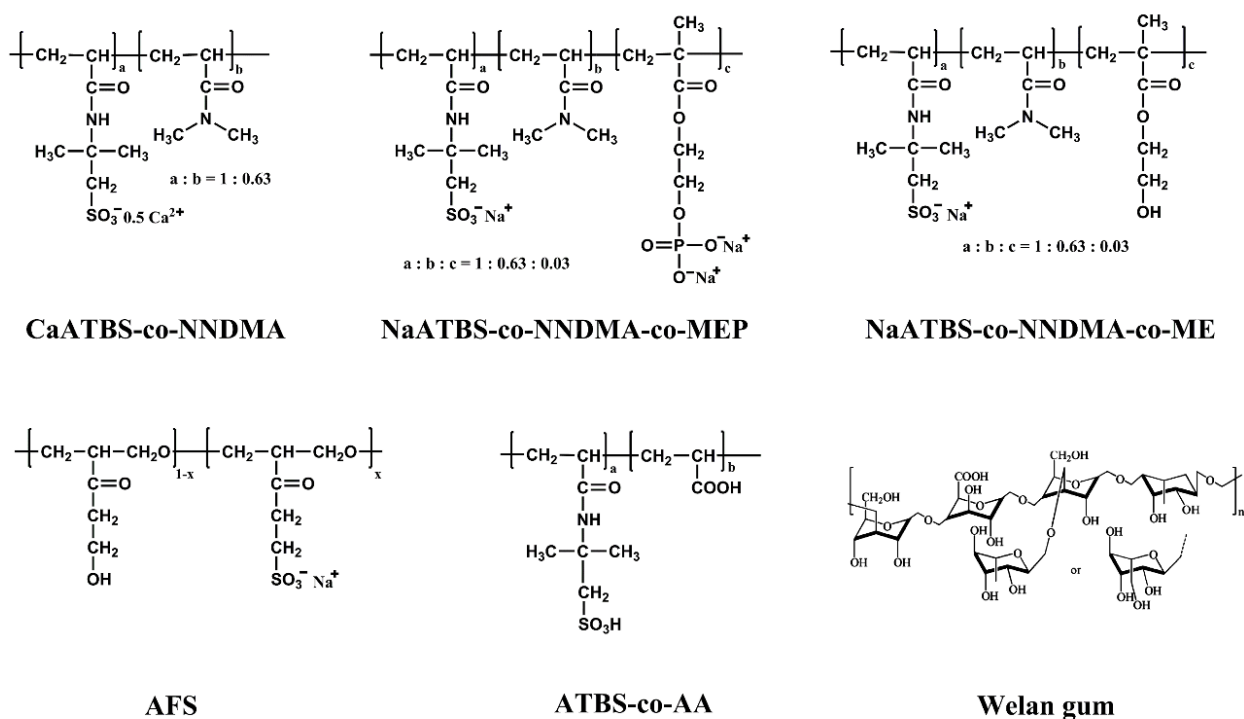
**Table 1: Phase composition (Q-XRD, *Rietveld*), specific density, specific surface area (*Blaine*) and  $d_{50}$  value of the API Class G oil well cement sample used in the study.**

C <sub>3</sub> S <sup>1</sup> (wt%)	C <sub>2</sub> S <sup>2</sup> (wt%)	C <sub>3</sub> A <sup>3</sup> (wt%)	C <sub>4</sub> AF <sup>4</sup> (wt%)	free CaO (wt%)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>5</sup> (wt%)	CaSO <sub>4</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O <sup>5</sup> (wt%)	CaSO <sub>4</sub> (wt%)	specific density (kg/L)	specific surface area, <i>Blaine</i> (cm <sup>2</sup> /g)	$d_{50}$ value (µm)
59.3	19.5	1.7	14.1	<0.3	4.6	0.2	-	3.18	3,058	11

<sup>1</sup> C<sub>3</sub>S: tricalcium silicate (Ca<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)O); <sup>2</sup> C<sub>2</sub>S: dicalcium silicate (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>); <sup>3</sup> C<sub>3</sub>A: tricalcium aluminate (Ca<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>); <sup>4</sup> C<sub>4</sub>AF: tetra calcium aluminate ferrite (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>); <sup>5</sup> measured by thermogravimetry

### Synthesis and characterization of the FLAs

CaATBS-co-NNDMA was synthesized by aqueous free radical copolymerization according to a method described in the literature (Plank 2006). ATBS-NNDMA copolymers with either 2-(methacryloxy) ethyl phosphate (MEP) or 2-(methacryloxy) ethanol (ME) were synthesized according to the same method. However, the process was slightly modified as polymerization was conducted in the presence of sodium ions in order to avoid precipitation of MEP by calcium. Specifically, 82.0 g (0.40 mol, 1.00 Eq.) of ATBS were dissolved in 680 mL of a degassed, 2.4 wt. % aqueous sodium hydroxide solution. During this process the pH was kept above 7 in order to avoid homopolymerization. Next, 24.1 g NNDMA (0.24 mol, 0.63 Eq.) and 2.5 g MEP (0.01 mol, 0.03 Eq.) or 1.6 g ME (0.01 mol, 0.03 Eq.) were added, whereby the pH of the combined monomer solution was adjusted to 9.5 through the addition of sodium hydroxide solution. Subsequently 0.8 g of an aqueous tetraethylene pentamine solution (21.8 wt.-%, 0.90 mmol) was added before the copolymerization was initiated at 60 °C through the addition of 1.2 g sodium persulfate (dissolved in 10 mL DI water). Within the first 30 minutes of polymerization, the reaction mixture was diluted every 5 minutes with ~ 20 mL DI water in order to avoid excessive viscosity development. After 2 h of copolymerization at 60 °C the corresponding copolymer solution was cooled to room temperature yielding a yellowish solution with a pH of ~ 7 and a solid content of ~ 10 wt.%. The chemical structures of the synthesized FLAs are presented in **Figure 1**, while their characteristic properties are tabulated in **Table 2**.



**Figure 1: Chemical structures of CaATBS-co-NNDMA, NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, NaATBS-co-NNDMA-co-ME, AFS, ATBS-co-AA and welan gum.**

### ATBS-co-AA retarder

For high temperature retardation a commercial retarder consisting of ATBS and acrylic acid (ATBS-co-AA) was applied (for chemical structure see **Figure 1**). Its characteristic properties such as molecular weight or anionic charge amount are listed in **Table 2**.

### *AFS dispersant*

The AFS dispersant was synthesized according to literature (Plank, 2009). Its characteristic properties are exhibited in **Table 2**.

### *Welan gum free water control agent*

A commercial sample was used as obtained. The chemical structure of this anionic polysaccharide is shown in **Figure 1**. Its molecular weight ( $M_w$ ) was approx. 1.0 mio Da as determined by photometric analysis. Its specific anionic charge amount in cement pore solution is listed in **Table 2**.

**Table 2: Molar masses ( $M_w$ ,  $M_n$ ), polydispersity index (PDI), hydrodynamic radius ( $R_{h(z)}$ ) and anionic charge amount of the applied additives in 0.1 M NaOH and cement pore solution respectively.**

Polymer sample	$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	PDI ( $M_w/M_n$ )	$R_{h(z)}$ (nm)	Anionic charge amount (C/g)	
					0.1 M NaOH	Cement pore solution
CaATBS-co-NNDMA	720	560	1.3	26.9	454	409
NaATBS-co-NNDMA-co-MEP	530	390	1.4	20.2	435	403
NaATBS-co-NNDMA-co-ME	650	470	1.4	18.9	442	428
Acetone-formaldehyde-sulfite	110	19	5.7	10.5	442	321
ATBS-co-AA	7	5	1.6	5.1	713	647
Welan Gum	1000	-	-	-	166	121

### *Synthetic sea water*

Synthetic sea water was prepared according to a description contained in the American Standard for Testing Materials (ASTM, 2013). It contains the salt concentrations as presented in **Table 3**.

**Table 3: Composition of synthetic sea water used in this study.**

Salt	Concentration (g/L)
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	11.09
CaCl <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	1.32
KCl	0.70
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
NaHCO <sub>3</sub>	0.20
KBr	0.10



## Instruments and Procedures

### *Cement characterization*

Phase composition of the cement sample was obtained by quantitative X-ray powder diffraction using a diffractometer with *Bragg-Brentano* geometry. The density of cement was measured on a Helium ultracycrometer. Average particle size ( $d_{50}$  value) was determined using a laser-based particle size analyzer. The specific surface area of the sample was determined with a Blaine instrument.

### *Polymer characterization*

Size exclusion chromatography comprising a RI detector and an 18 angle dynamic light scattering detector was used to capture the molar masses ( $M_w$  and  $M_n$ ) and hydrodynamic radius ( $R_h$ ) of the polymers. The specific anionic charge amounts were determined in 0.1 M sodium hydroxide solution and cement pore solution at room temperature using a potentiometer. Charge titration was carried out with laboratory grade 0.001 N poly(diallyl dimethyl ammoniumchloride) as cationic polyelectrolyte (Plank 2009).

### *Slurry testing*

Cement slurries were prepared in accordance with the test procedure set forth in Recommended Practice for Testing Well Cements, API Recommended Practice 10 B-2, issued by the American Petroleum Institute (RP 10B-2 2005). Fluid loss tests below 100 °C were performed at a differential pressure of 70 bar N<sub>2</sub> using a 500 mL HP/HT filter press. At temperatures  $\geq 100$  °C, cement fluid loss was assessed dynamically (stirred) using a high temperature, high pressure (HTHP) stirred fluid loss cell.

### *Retained amounts on cement*

Amounts of polymers retained on cement were determined from the filtrates collected during the respective fluid loss test. The amount of polymer in the filtrate was determined by measuring the total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) content respectively. From the difference of the polymer concentrations in the initial solution (no cement present) and after contact with cement the amount of polymer retained (= adsorbed) was calculated.

### *Adsorbed layer thickness*

The adsorbed layer thicknesses of the FLAs were determined using dynamic light scattering. For this purpose, monodisperse polystyrene nanoparticles ( $d \sim 77$  nm) were modified with zinc palmitate to attain a positive surface charge and the size of the nanoparticles with adsorbed polymers on their surface was determined as a function of polymer concentration until the particle diameter reached a stable plateau (Tiemeyer, 2014).

### *Cement slurry thickening time*

Thickening time of the cement slurry was determined following API RP 10B using a HPHT (high pressure high temperature) consistometer (American Petroleum Institute, 2010).

### *Temperature stability of the MEP monomer*

The temperature stability of the MEP monomer was investigated by dissolving the monomer in D<sub>2</sub>O at pH = 13. Then, a vial containing this solution was placed into a 500 mL teflon liner and transferred to a steel grade ageing cell. A N<sub>2</sub> pressure of 35 bar was applied and the cell was heated for 2 or 6 h at 60, 100

or 140 °C. Afterwards, the cell was cooled to ambient and the corresponding monomer solution was investigated *via*  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

### ***MEP incorporation into ATBS-co-NNDMA***

Incorporation of MEP into ATBS-co-NNDMA was assessed by adding 120 g of the terpolymer solution (10 wt. %) slowly to an excess of 600 mL tetrahydrofuran (THF). This method allows the separation of unreacted MEP from the polymer, as MEP exhibits high solubility in THF while the polymer is insoluble. Next, the organic phase holding the dissolved unreacted MEP was separated from the precipitated polymer *via* filtration and dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . After removing the solvent, the residue was dissolved in  $\text{D}_2\text{O}$  and the amount of MEP contained was qualitatively assessed *via*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy.

### ***$^1\text{H}$ and $^{31}\text{P}$ NMR spectroscopy***

$^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were obtained using a 400 MHz NMR spectrometer.

## **Results and Discussion**

### **2-(Methacryloxy) ethyl phosphate as anchoring group**

In order to function as a potential anchor group in ATBS-NNDMA based FLAs, 2-(methacryloxy) ethyl phosphate (MEP) has to fulfill the following requirements:

- Potential to copolymerize with ATBS and NNDMA
- No significant retardation
- High temperature stability

The copolymerization ability of MEP with ATBS and NNDMA was checked *via* extraction of non-reacted MEP from the corresponding terpolymer after synthesis. For the extraction, tetrahydrofuran (THF) was applied as MEP monomer is highly soluble in this solvent. Afterwards, the content of MEP in the extract was investigated *via*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy (see **Figure 2**). There, no unreacted MEP or a homopolymer of MEP were found within the limits of detection, suggesting a high ability of MEP to copolymerize with ATBS and NNDMA.

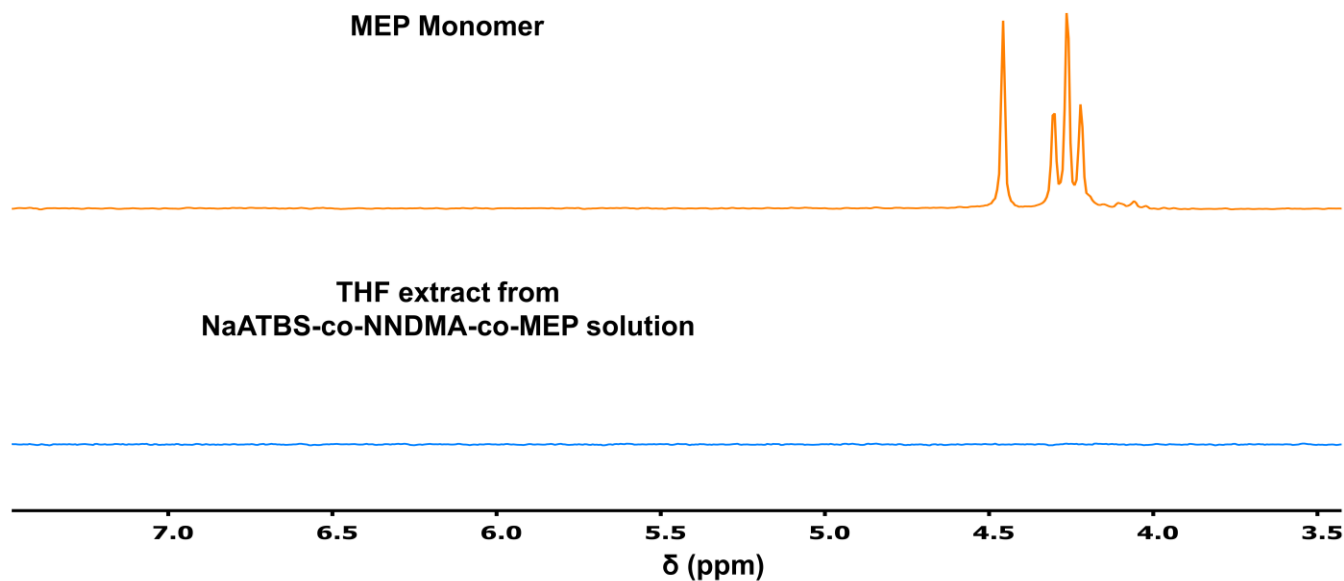


Figure 2:  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of 2-(methacryloxy) ethyl phosphate and of the THF extract obtained from the NaATBS-co-NNDMA-co-MEP terpolymer solution.

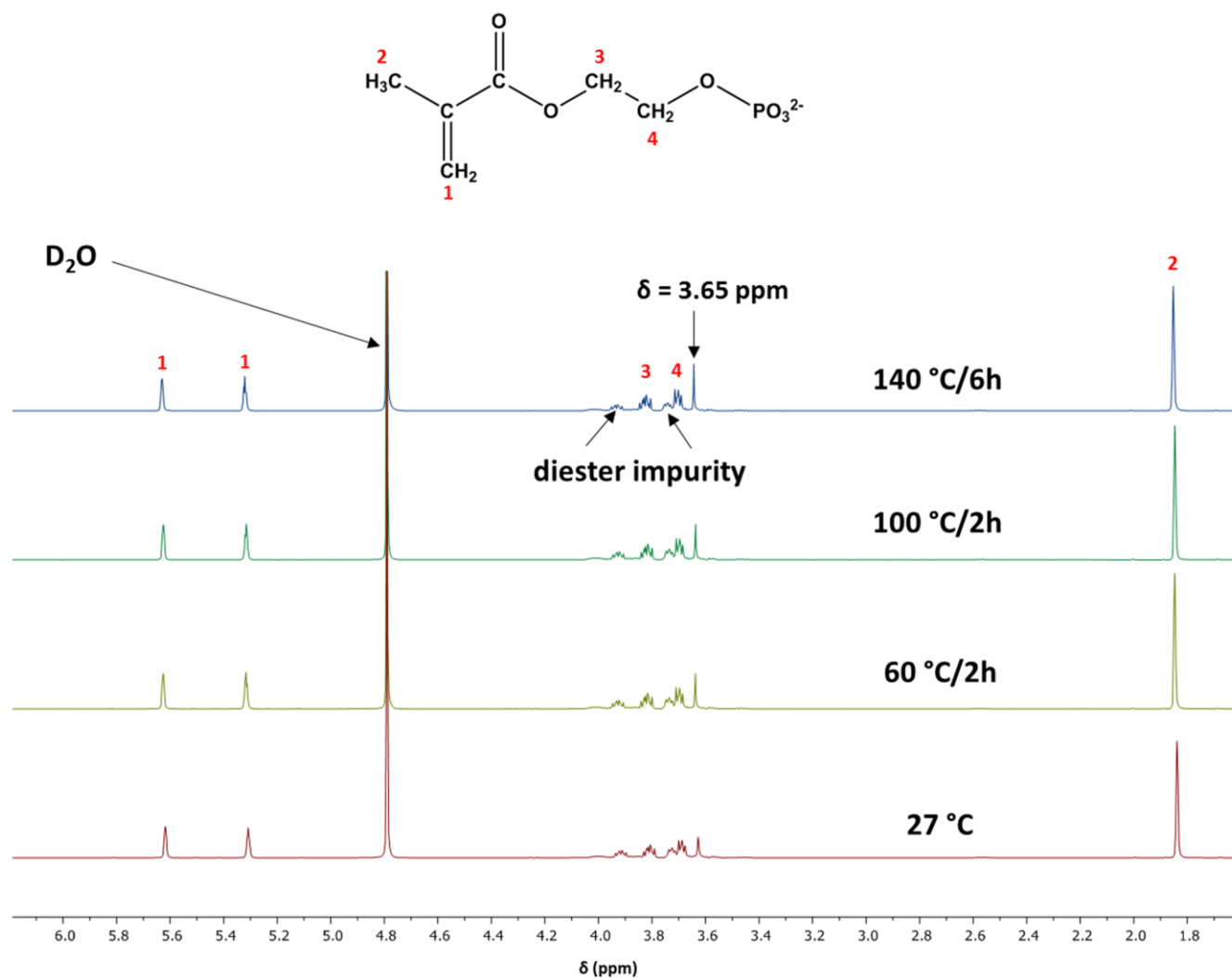
Generally, phosphate groups have been shown to retard cement hydration (Collepari, 1995). This property, in combination with the higher price of MEP when compared to ATBS or NNDMA prompted us to limit its content in the terpolymer to 3 mol.% relative to ATBS. At this content, the cement slurry holding the NaATBS-co-NNDMA-co-MEP terpolymer revealed a similar thickening time compared to the slurry which contained unmodified CaATBS-co-NNDMA when tested at 80 °C and 400 bar (**Table 4**).

Table 4: Thickening times of cement slurries (w/c = 0.44) holding 0.5 % by weight of cement (bwoc) of different FLA polymers, determined at 80 °C and 400 bar.

Cement slurry formulation	HPHT thickening time (hh:mm)
neat	01:11
+ CaATBS-co-NNDMA	01:27
+ NaATBS-co-NNDMA-co-MEP	01:32
+ NaATBS-co-NNDMA-co-ME	01:21

Another important requirement for the phosphate-modified FLA is high temperature stability as ATBS-based FLAs are mainly applied on high temperature wells (> 100 °C). In order to verify the temperature stability of the phosphate ester group contained in MEP, the monomer was dissolved in D<sub>2</sub>O at pH = 13

and aged in the temperature range from 60 to 140 °C for 2 or 6 h respectively. The corresponding solutions were investigated *via*  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. When alkaline hydrolysis of the phosphate or carboxylic ester groups occurs, then new signals or a significant shift of the signals characteristic for the ester groups should occur. However, the characteristic signals of the phosphate monomere did not change in the  $^1\text{H}$  NMR spectra at the different ageing temperatures, thus confirming high temperature stability of the phosphate ester group (see **Figure 3**). The only change observed was an increasing intensity of the singlet signal occurring at  $\delta = 3.65$  ppm. Yet, this signal does not belong to the phosphate monomer. Instead, it may be assigned to methanol formed from decomposition of hydroquinone which is added by the supplier as a radical scavenger to improve the shelf life of the phosphate ester monomer.



**Figure 3:**  $^1\text{H}$  NMR spectra of MEP in  $\text{D}_2\text{O}$  at  $\text{pH} = 13$  aged at temperatures from 60 to 140 °C for 2 or 6 h respectively.

## Fluid Loss Performance in DI and sea water

Next, the effect of the phosphate anchor group on fluid loss performance was assessed by measuring the fluid loss at 27 °C from cement slurries (water to cement ratio = 0.44) holding the terpolymer NaATBS-co-NNDMA-co-MEP and prepared with either DI or sea water as mixing water (see **Figure 4**). The

performance was compared with that of the commonly used CaATBS-co-NNDMA and the counterpart NaATBS-co-NNDMA-co-ME bearing a hydroxyl group instead of the phosphate functionality. There, it was observed that the effectiveness of all FLA polymers was significantly reduced when the cement slurry was mixed with sea water as the presence of additional divalent ions perturb the adsorptive working mechanism of the FLAs (Echt, 2015). For example, CaATBS-co-NNDMA showed a fluid loss of 44 mL in DI water while in sea water 130 mL were recorded. Nevertheless, phosphate-modified NaATBS-co-NNDMA-co-MEP held up best with respect to fluid loss performance and exhibited the least decrease.

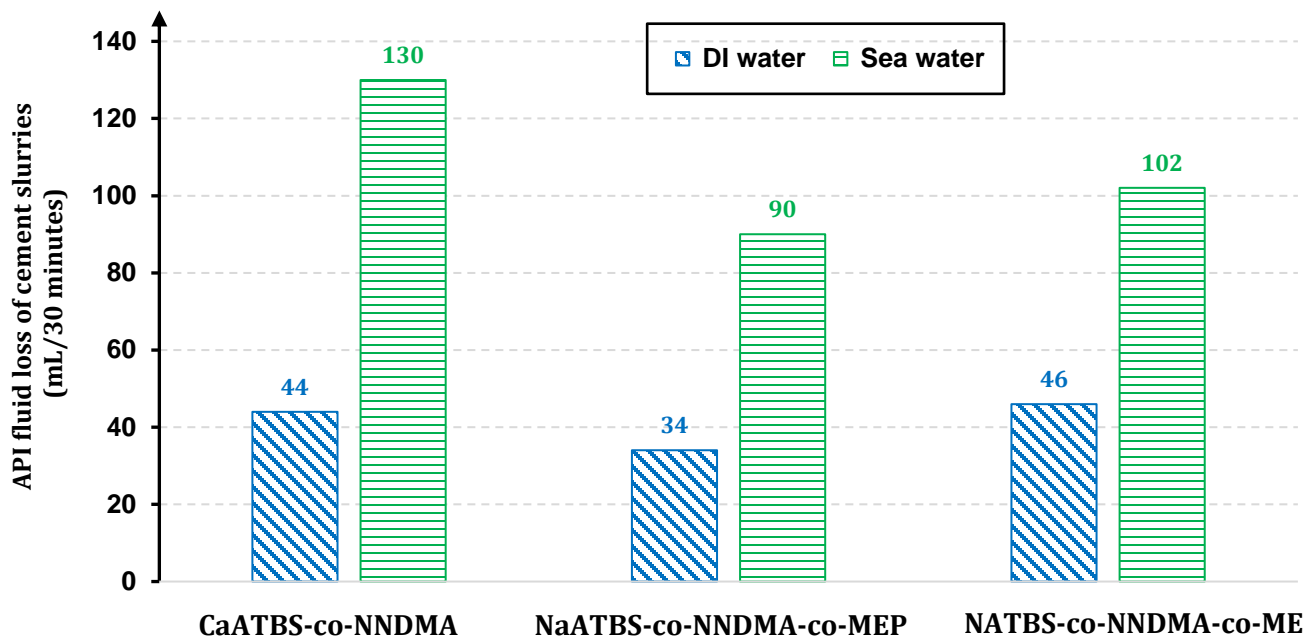


Figure 4: API fluid loss at 27 °C of different FLA polymers (dosage: 0.5 % bwoc) determined in cement slurries (w/c = 0.44) prepared from either DI or sea water.

### Performance in the presence of AFS, ATBS-co-AA or welan gum

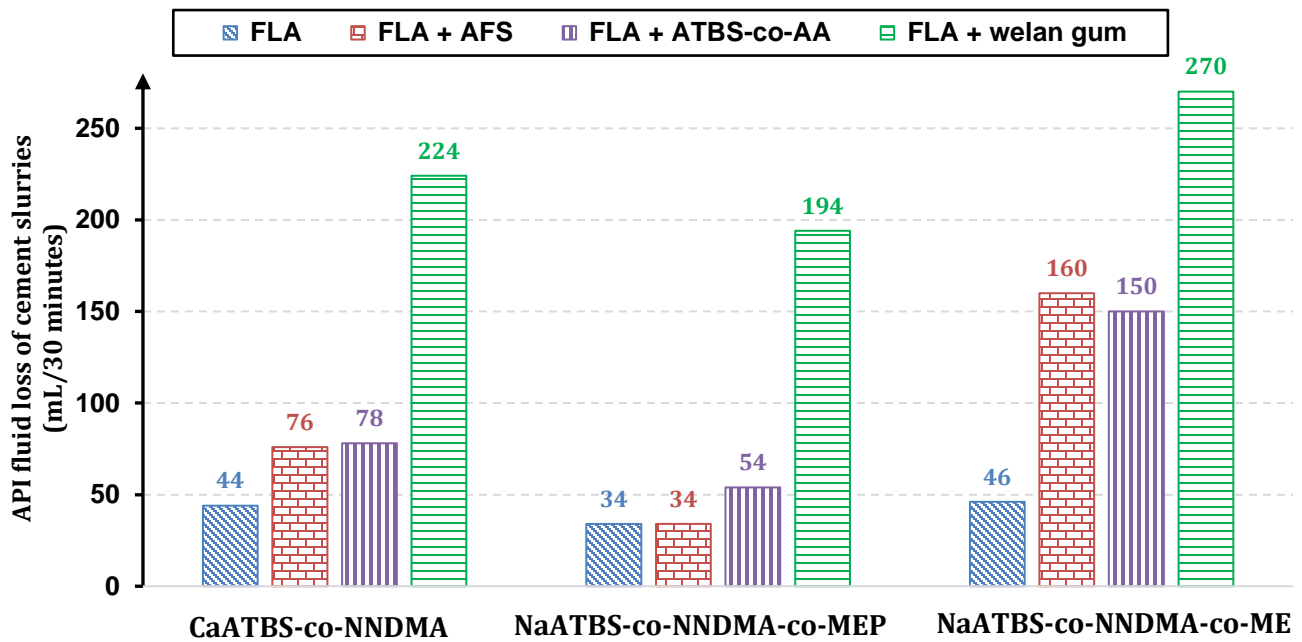
Next, compatibility of the phosphated FLA with other additives was investigated. The results are displayed in **Figure 5**. It was observed that the effectiveness of CaATBS-co-NNDMA and NaATBS-co-NNDMA-co-ME was noticeable impeded by AFS or ATBS-co-AA. For example, the presence of AFS resulted in an increase of the fluid loss from initially 44 mL (only CaATBS-co-NNDMA) to 76 mL. The performance of NaATBS-co-NNDMA-co-ME was affected even more severely as the fluid loss increased from 46 mL to 160 mL when AFS was added. In contrast to this, the fluid loss performance of the phosphate-modified FLA (NaATBS-co-NNDMA-co-MEP) was not at all impaired by AFS. In the presence of AFS it still achieved an excellent fluid loss of 34 mL. Moreover, its effectiveness as FLA was also less perturbed by ATBS-co-AA retarder, as it revealed a fluid loss of 54 mL (vs. 78 mL for CaATBS-co-NNDMA and 150 mL for NaATBS-co-NNDMA-co-ME) (see **Figure 5**).

Furthermore, the effect of the anionic biopolymer welan gum on the phosphated FLA was studied. This biopolymer is commonly used in oil well cement slurries to prevent settling and the formation of free

water. In order to test the combination of this FLA and welan gum, a cement slurry prepared at a water to cement ratio (w/c) of 0.70 was applied. At this w/c ratio CaATBS-co-NNDMA usually produces a fluid loss of ~ 100 mL at 80 °C while in combination with welan gum, a fluid loss of 224 mL was observed. In this test, also the phosphate-modified FLA was impeded by the presence of welan gum, however its performance was more stable than that of the other FL polymers.

**Table 5: Cement slurry compositions and experimental conditions used within this section.**

Test	Temperature	w/c ratio	Dosage FLA (% bwoc)	Additive dosage (% bwoc)
FLA	27 °C	0.44	0.5	-
FLA + AFS	27 °C	0.44	0.5	0.2 AFS
FLA + ATBS-co-AA	80 °C	0.44	0.5	0.1 ATBS-co-AA
FLA + welan gum	80 °C	0.70	0.5	0.06 welan gum

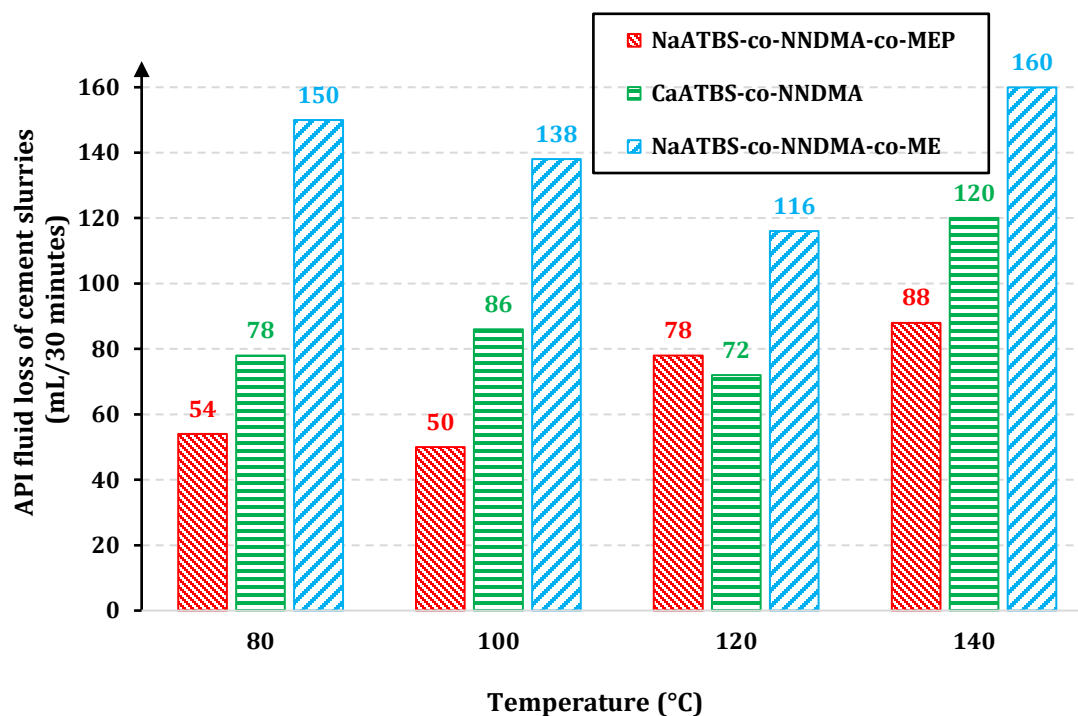


**Figure 5: API fluid loss values for the cement slurry compositions described in Table 5.**

## High temperature performance

Next, the high temperature performance of the synthesized FLAs in the presence of the ATBS-co-AA retarder was assessed. For this purpose, the fluid loss of cement slurries prepared at a w/c ratio of 0.44 was determined at 80 – 140 °C as is illustrated in **Figure 6**. There, again the phosphate-modified FLA

consistently outperformed both CaATBS-co-NNDMA and NaATBS-co-NNDMA-co-ME. For example, at 140 °C the phosphated NaATBS-co-NNDMA-co-MEP revealed a significantly lower fluid loss of 88 mL, compared to CaATBS-co-NNDMA (120 mL) or NaATBS-co-NNDMA-co-ME (160 mL).



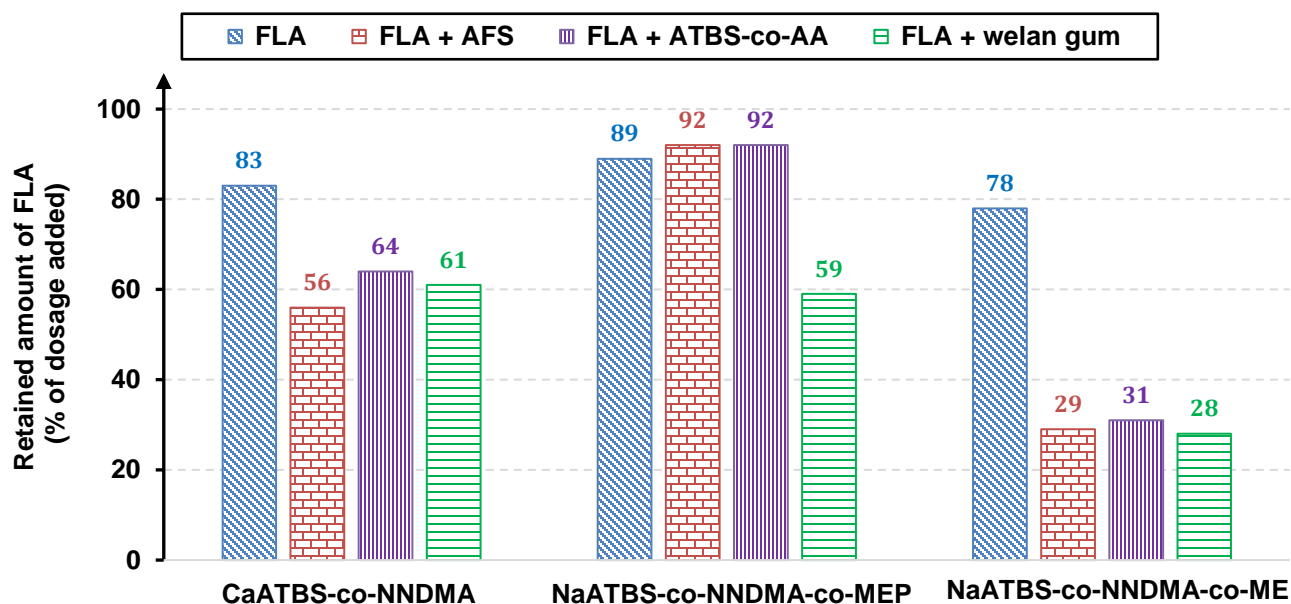
**Figure 6: API fluid loss values at 80 – 140 °C of cement slurries holding NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, CaATBS-co-NNDMA and NaATBS-co-NNDMA-co-ME (DI water, dosages: 0.5 % bwoc FLA, 0.1 % bwoc ATBS-co-AA).**

The results suggest that phosphatization of the ATBS-co-NNDMA copolymer not only enhances its compatibility with other additives, but it also improves its high temperature performance.

## Adsorption behavior

In all experiments presented above the phosphate-modified FLA exhibited a significantly better performance than CaATBS-co-NNDMA or its counterpart NaATBS-co-NNDMA-co-ME. As ATBS-based FLAs reduce fluid loss *via* adsorption, the results suggest that the phosphate anchoring group enhances the adsorption of the FLA. This was confirmed when comparing the retained (= adsorbed) amounts of FLA obtained in the previous fluid loss tests (**Table 5**). There, from all FLAs tested the phosphate-modified FLA consistently produced the highest retained amounts. For example, in the cement slurry containing NaATBS-co-NNDMA-co-MEP about ~ 89 % of the FLA were retained vs. 83 % for CaATBS-co-NNDMA and 78 % for NaATBS-co-NNDMA-co-ME. Furthermore, the presence of AFS or ATBS-co-AA did not affect the retained amount of the phosphate-based FLA. Consequently, the adsorption of the phosphate-modified FLA is not impeded by these highly anionic additives, thus explaining its excellent fluid loss performance in those cementing systems. In contrast, the retained amounts of the non-phosphated FLAs were significantly reduced when AFS or ATBS-co-AA were present. Specifically, the retained amounts of CaATBS-co-NNDMA decreased from initially 83 % (only

FLA) to 56 % (with AFS) or 64 % (with ATBS-co-AA), as is illustrated in **Figure 7**. Accordingly, AFS or ATBS-co-AA impede the adsorption of CaATBS-co-NNDMA and NaATBS-co-NNDMA-co-ME, thus resulting in higher fluid loss values as is shown in **Figure 5**. Only when combined with welan gum, similar adsorbed amounts were found for the phosphated and the conventional NaATBS-co-NNDMA polymers (59 vs. 61 %). Whereas for the NaATBS-co-NNDMA-co-ME terpolymer, much lower adsorption (28 %) was registered.



**Figure 7:** Retained amounts of the different FLAs as obtained *via* TOC analysis from the fluid loss tests displayed in Figure 5.

## Adsorbed conformation of the FLAs

The adsorption experiments instigate an exceptionally high affinity of the phosphate-modified FLA to the surface of cement. To investigate further into this effect, the adsorbed layer thicknesses of the FLAs were assessed. There, increasing concentrations of the corresponding FLA were added to cationic, monodisperse and spherical polystyrene nanoparticles dispersed in 0.1 M NaOH. Upon adsorption of the FLA, the particle diameter (determined *via* dynamic light scattering) increased until a maximum was reached (= adsorbed layer thickness at saturated adsorption). **Figure 8** illustrates the adsorbed layer thicknesses for the different FLAs. It was observed that the phosphate-modified FLA exhibited a much lower adsorbed layer thickness of ~ 11 nm than NaATBS-co-NNDMA-co-ME (~ 23 nm) or CaATBS-co-NNDMA (~ 24 nm). This result suggests that the phosphated FLA attains a more stretched and flat adsorbed conformation (so-called “train” mode, Andersen, 1987), probably as a result of the strong affinity of the divalent phosphate groups which present a conformation anchor for the macromolecule when adsorbed on the particle’s surface. Opposite to this, the two other FLAs are less rigid bound to the surface and attain a “loop” conformation (**Figure 9**). Thus, the lower adsorbed layer thickness of the phosphated FLA explains its high affinity to the surface of cement and therefore its superior robustness in competition with other anionic additives. The critical effect of the adsorbed conformation on the performance of a cement additive has been reported also for other polyelectrolytes. One such example includes concrete



superplasticizers (dispersants) which work best when adsorbed in a “loop” or even “tail” mode instead of “train” (Ohta, 2000).

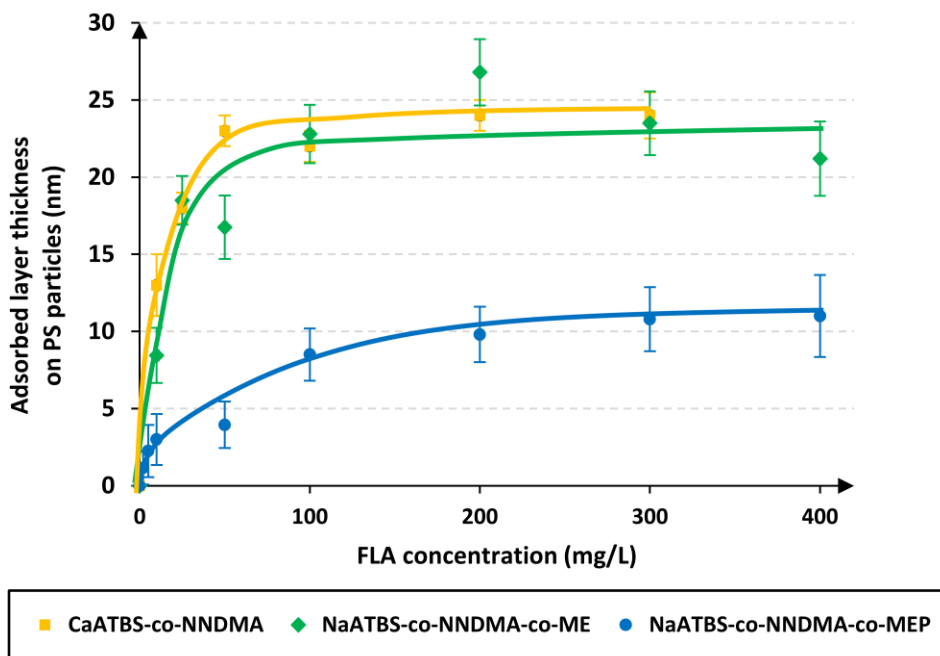


Figure 8: Adsorbed layer thicknesses of CaATBS-co-NNDMA, NaATBS-co-NNDMA-co-ME and NaATBS-co-NNDMA-co-MEP, as determined on cationic polystyrene (PS) nanoparticles at pH = 13.

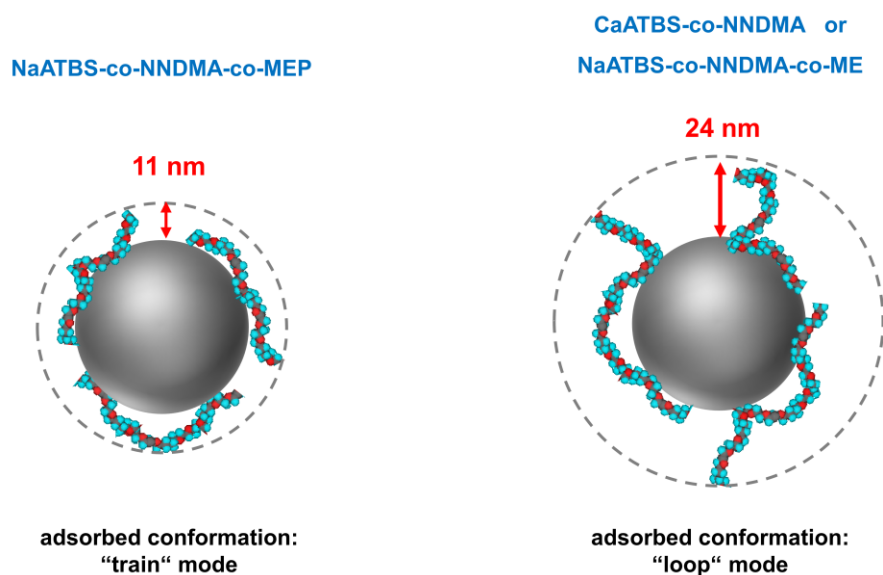


Figure 9: Comparison of the adsorbed conformations and layer thicknesses of NaATBS-co-NNDMA-co-MEP (left) and CaATBS-co-NNDMA as well as NaATBS-co-NNDMA-co-ME (right).

## Conclusion

Our study demonstrates that the fluid loss performance of an ATBS-NNDMA-based FLAs can be improved much when minor amounts of phosphate anchor groups (~ 2 mol. %) are introduced into the copolymer. This modification enhances adsorption of the polymer on cement and thus renders it more robust in the presence of other anionic additives such as retarders, dispersants or free water control additives. Our concept might also be applicable for the improvement of other cement additives such as anti-gas migration additives.

## References

- American Petroleum Institute 2010. API Specification 10A; 24th ed.; American Petroleum Institute: Washington.
- Amjad, Z. 1987. The Influence of Polyphosphates, Phosphonates, and Poly(carboxylic acids) on the Crystal Growth of Hydroxyapatite; *Langmuir* **3**: 1063-1069.
- Andersen, P. J.; Roy, D. M.; Gaidis, J. M.; Grace, W. R. 1987. The effects of adsorption of superplasticizers on the surface of cement; *Cem. Concr. Res.* **17**: 805-813.
- ASTM International 2013. ASTM D1141-98 – Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water; ASTM International: Conshohocken.
- Cadix, A.; Wilson, J.; Barthet, C.; Phan, C.; Poix, C.; Dupuis, P.; Harrisson, S. 2015. Diblock Copolymers: A New Class of Fluid Loss Control Additive for Oilfield Cementing; SPE-173758 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry; 13-15 April 2015; The Woodlands/TX.
- Collepari, M. M. 1995. Water reducers/Retarders; Chapter 6 in “Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science, and Technology”; Editor: Ramachandran V. S.; Noyes Publications: Park Ridge/NJ.
- Desbrieres, J. 1993. Cement cake properties in static filtration. Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability; *Cem. Concr. Res.* **23**: 347-358.
- Echt T.; Salami O. T.; Hurnaus T.; Plank J. 2015. Salt Cementing Systems: Effect of Specific Ions on the Performance of High Temperature Cement Fluid Loss Polymers; SPE-173764, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry; 13-15 April 2015; The Woodlands/TX.
- Nelson, E. B.; Guillot, D. 2006. Well cementing, 2nd edition; Schlumberger Dowell: Sugar Land/TX.
- Ohta, A.; Sugiyama, T.; Uomoto, T. 2000. Study of Dispersing Effects of Polycarboxylate-Based Dispersant on Fine Particles; American Concrete Institute, SP-195 (Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), 211-227.
- Plank, J.; Brandl, A.; Zhai, Y. N.; Franke, A. 2006. Adsorption Behavior 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; *J. Appl. Polym. Sci.* **102**: 4341-4347.
- Plank, J.; Brandl, A.; Lummer, N. R. 2007. Effect of different anchor groups on adsorption behavior 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; *J. Appl. Polym. Sci.* **106**: 3889-3894.
- Plank, J.; Dugonjić-Bilić, F.; Lummer, N. R. 2009. Modification of the molar anionic charge density of acetone-formaldehyde-sulfite dispersant to improve adsorption behavior and effectiveness in the presence of CaAMPS®-co-NNDMA cement fluid loss polymer; *J. Appl. Polym. Sci.* **111**: 2018-2014.
- Plank, J.; Tiemeyer, C.; Bülischen, D.; Lummer, N. R. 2013. A Review of Synergistic and Antagonistic Effects Between Oilwell-Cement Additives; *SPE Drilling & Completion* **28**: 398-404.
- Smith, D. K. 1990. Cementing; SPE Monograph; Vol. 4; Society of Petroleum Engineers: New York.

---

Tiemeyer, C.; Lange, A.; Plank, J. Determination of the adsorbed layer thickness of functional anionic polymers utilizing chemically modified polystyrene nanoparticles; *Colloids Surf. A* 2014; 456; 139-145.

Wilson, J.; Destarac, M.; Cadix, A. 2016. Preparation of amphiphilic block polymers by controlled radical micellar polymerisation; European Patent; EP2780383 B1.

**Veröffentlichung #10**

***Influence of Sulfate on Physical Properties of Quick-  
Hardening Cement Compounds***

**H. Hara, T. Higuchi, M. Morioka, T. Hurnaus, J. Plank, E. Sakai**

**In: Calcium Aluminates – Proceedings of the International  
Conference 2014 in Avignon (France), Hrsg. C. Fentiman, R.  
Mangabhai, K. Scrivener, IHS BRE Press: Garston (UK), 2014,  
459-469.**

# INFLUENCE OF SULFATE ON PHYSICAL PROPERTIES OF QUICK-HARDENING CEMENT COMPOUNDS

H. HARA, T. HIGUCHI, M. MORIOKA

Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, 2209 Omi, Itoigawa city, Niigata prefecture, Japan  
hirofumi-hara@denka.co.jp

T. HURNAUS, J. PLANK

Technical University Munich, Lichtenbergstr. 4 85747, Garching, Germany

E. SAKAI

Tokyo Institute of Technology, S7-10, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

**SUMMARY:** This paper describes the influence of sodium sulfate and potassium sulfate (hereafter termed water-soluble sulfates) compared with anhydrite and gypsum (hereafter termed - insoluble sulfates) on the physical properties of quick-hardening cement compounds. When water-soluble sulfate was added, mortar flow was increased, and the working time became shorter. By adding the insoluble sulfates, mortar flow was decreased, but the available working time was not greatly influenced. The compressive strength after 2 hours at 20°C of the quick-hardening cement mortars was slightly increased by adding of any of the sulfates. Compressive strength of mortar cured for 28 days increased by addition of the insoluble sulfates but it was decreased by addition water-soluble sulfates. Expansion strain of the quick-hardening cement mortars increased and ettringite formation was enhanced with any sulfate added. The formation of ettringite was especially accelerated by water-soluble sulfate. This effect can be related to the concentration of alkali metal ion and sulfate ion in liquid phase.

**Keywords:** Calcium aluminate, ettringite, sulfate, quality of cement, quick-hardening additive.

## INTRODUCTION

Quick-hardening cement based on calcium aluminates is used in the construction work of expressways and the pre-lining method for tunnels <sup>[1]</sup>. These quick-hardening cement compounds are also frequently used as constituent in repairing materials and self-leveling materials. However, additives such as these have a considerable influence

on the quality of formulated cement, on their performance such as working time and strength appearance. Cement quality factors include chemical composition, compound composition, specific surface and minor ingredients which fluctuate depending on the production area. These differences are possibly caused by raw materials and production methods as major factors. Recently, waste materials and by-products are increasingly used as raw materials or fuel and the origins of cement have been diversified. The effects of minor ingredients contained in Portland cements on the function of calcium aluminate additive are not known in detail. As one of the minor ingredients, sulfur component can be named and sulfur component existing in cement is mainly sulfate. The influences of sulfates on physical properties of Portland cement were reported<sup>[2-6]</sup>.

The types of sulfates are roughly divided to two, depending on solubility in water: water-soluble sulfates represented by alkali salts, and relatively insoluble sulfates represented by calcium salts. Water-soluble sulfates are known for their influence on the fresh property of concrete and the characteristics of hardening. Insoluble gypsum are contained in cement, and used widely for the purpose of ensuring working time and increasing the strength of cement compounds. In spite of the above facts, there have been only few research reports to date that have examined the interaction between the type / quantity of the sulfates contained in cement and calcium aluminate type quick-hardening additive.

Under such circumstance, this study has examined the effects of sulfates on the physical properties of quick-hardening cement compounds.

## EXPERIMENTS

### Materials used and mix proportion

Table 1 shows the chemical compositions and physical properties of materials used. Table 2 shows the mix proportion of quick-hardening mortar as the basis. As the cement, normal Portland cement was used. As the fine aggregate, the standard sand for cement strength test was used. As the quick-hardening additive, the mixture mainly made of amorphous calcium aluminate and anhydrite was used. As the sulfates, four kinds of sulfates including sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, and gypsum were selected, and the extra-pure reagents of them were used. An organic acid was used as a retarder, and its additive amount was set so that the working time of the mortar of standard mix proportion is about 30 min. To this binder (addition of cement and quick-hardening additive: expressed as B) of standard mix proportion, the sulfate was added in the range of 0.1 - 2.0% and this mortar was used in each experiment. Each experiment was conducted at 20°C.

**Table 1.** Chemical compositions and physical properties of materials used.

	Chemical composition (wt%)									Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine surface area (cm <sup>2</sup> /g)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>		
Cement	20.4	5.2	2.9	64.5	0.9	2.0	0.3	0.4	0.2	3.14	3100
Quick-hardening additive	-	24.9	-	42.6	-	29.7	-	-	-	3.00	5700

**Table 2.** *Mix proportion of quick-hardening mortar as the basis.*

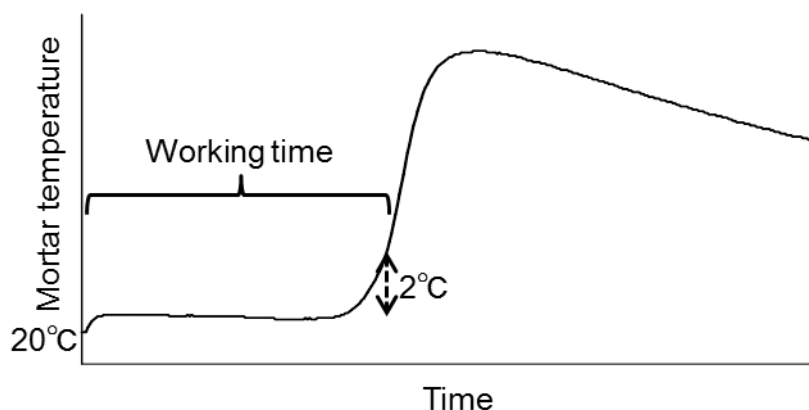
Cement	Quick-hardening additive	Amount (g)			W/B (%)
		Fine aggregate	Retarder	Water	
768	76.8	1500	4.2	296	35

**Mortar flow**

Based on JIS R 5201, mortar flow (after tamping 15 times) was measured [7]. Mortar flow was measured in twice and the average value was adopted.

**Working time**

The time available during which the mixes were still workable to handle (working time) was measured by the temperature of mortar using a data logger. An example of measurement result is shown in Fig. 1. The phenomenon, in which the hardening of mortar starts at the point when mortar temperature increases by 2°C, was confirmed by its correlation with the proctor penetration resistance test, and the time between the mixing completion time and the above time was defined as working time.



**Fig. 1:** *An example of mortar temperature curve.*

**Compressive strength**

A test specimen of 40×40×160 mm was prepared, and it was demolded at 2 h after mixing. It was cured by sealing up to 24 h, and subsequently cured in water at 20°C. The test was based on JIS R 5201, and the compressive strength was measured at a material age of 2 h, 1 day, 7 days, and 28 days. Compressive strength was measured in twice at two places separated from each other of a specimen and the average value was adopted.

**Length change**

Based on JIS A 6202 (Appendix 1), length change of a test specimen of 39.5×39.5×13.5 mm at a material age of 1, 3, 7, 14, 21, and 28 days was measured [8]. The demolding time and curing conditions were the same as those described in the previous paragraph. Lengths of two specimens were measured and the average value was adopted.

### **Analysis of hydration products**

To analyze hydration products, cement paste with the mix proportion excluding fine aggregate from the mortar whose composition was standard mix proportion or the mix with the addition of 2% of sulfate was prepared by the same way for preparing mortar. Based on a drying method for concrete sample described in the manual, cement paste was dried and hydration was terminated using acetone at a material age of 10, 20, 30, and 40 min<sup>[9]</sup>. After drying under reduced pressure, the sample was pulverized and the hydration products were analyzed by powder X-ray diffractometer and the products were identified from the X-ray diffraction (XRD) patterns. The amount ratio of the product formation was obtained by Rietveld analysis. For determining amount ratio of the hydration products by Rietveld analysis, 10% of magnesium oxide for a standard material was added to the dried cement paste. The radiation source of diffractometer was Cu-K $\alpha$ .

### **Ion concentration in liquid phase**

The same cement paste with the mix proportion as already described in the previous paragraph was prepared. Immediately after mixing, the cement paste was filtered to get the filtrate. The concentration of sodium or potassium in the filtrate was measured by atomic absorption analysis. The concentration of sulfate ion was measured by ion chromatography analysis.

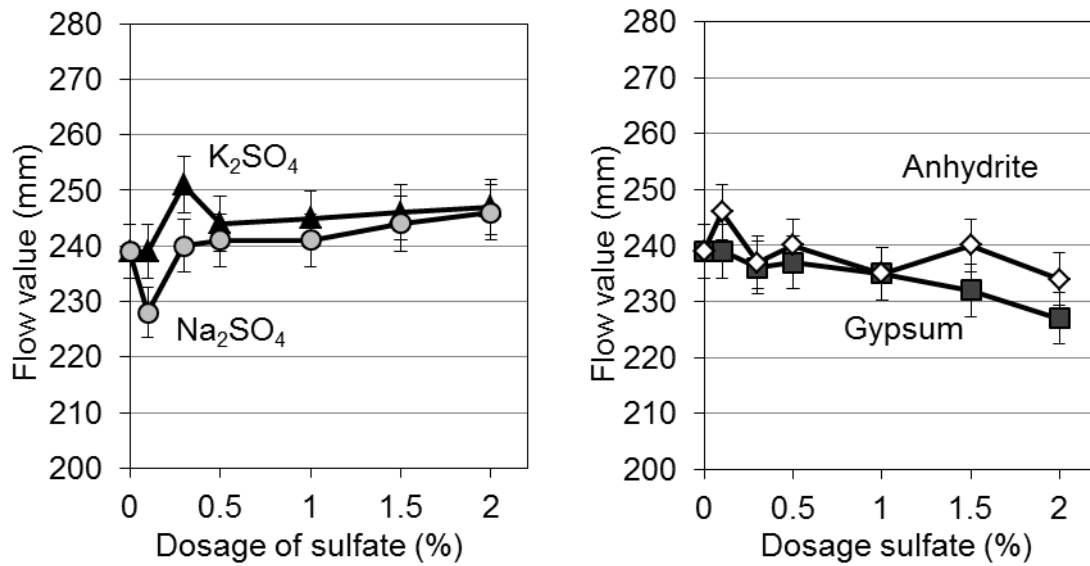
## **RESULTS AND DISCUSSIONS**

### **Mortar flow**

The measurement results of mortar flow are shown in Fig. 2. Under the standard mix proportion, flow value was 239 mm. With the addition of sodium sulfate or potassium sulfate, flow value tended to increase slightly. On the other hand, when anhydrite or gypsum was added, flow value tended to decrease slightly. The flow value when sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, or gypsum was added by 2% each was 247, 246, 234, and 227 mm, respectively.

As just described in the previous paragraph, the effect of sulfates on the fluidity was different depending on the type of sulfate. A past study reported that water-soluble sulfates enhance the fluidity in the initial stage<sup>[2]</sup>. This study suggests that in addition to the interaction between sulfate and cement, the interaction between sulfate and quick-hardening additive proceed in parallel. For this reason, it could be recognized that flow value became larger or smaller compared with the standard mix proportion, depending of the type of sulfate.

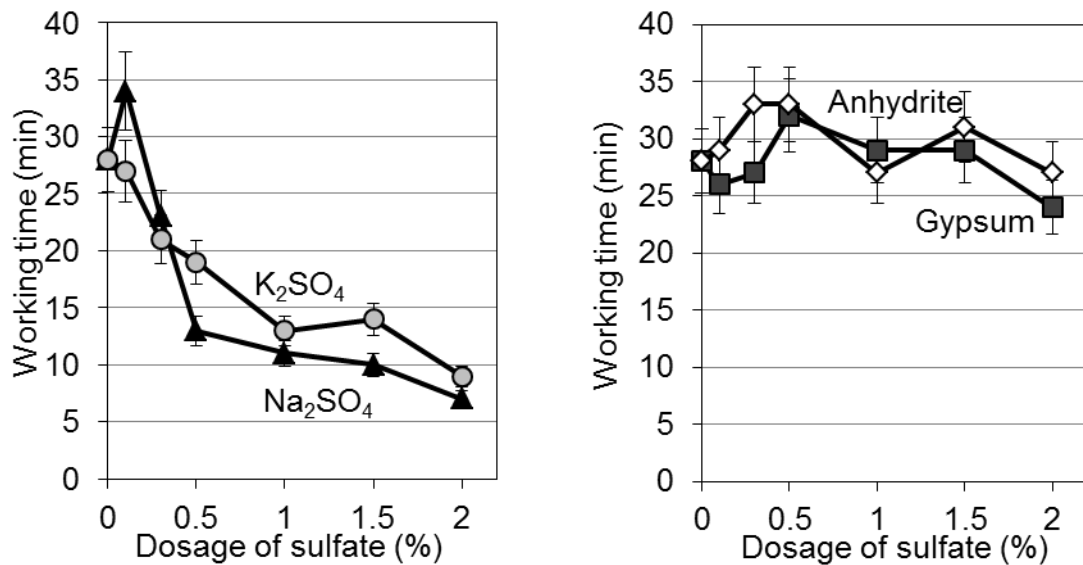




**Fig. 2:** Mortar flow. Left; the case when sodium sulfate or potassium sulfate was added. Right; the case when anhydrite or gypsum was added.

### Working time

The measurement results of working time are shown in Fig. 3. The standard mix proportion resulted in 28 min of working time. In the case of the addition of sodium sulfate or potassium sulfate, the addition by 0.3 % or above showed remarkably short available working time. In the case the addition of anhydrite or gypsum, although working time lengthened and shortened depending on dosage, amount of change was not so big. When sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, or gypsum was added by 2% each, the working time was 7, 9, 27, and 24 min, respectively. As shown here, the addition of sodium sulfate or potassium sulfate gave a large effect on working time compared with the addition of anhydrite or gypsum.

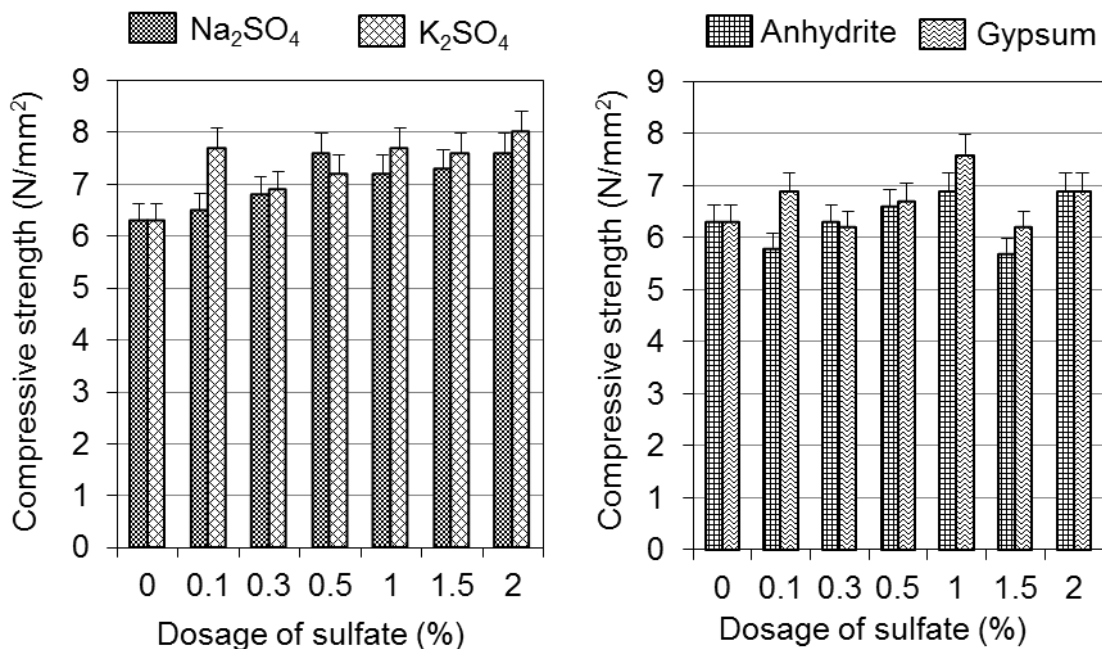


**Fig. 3:** Working time. Left; the case when sodium sulfate or potassium sulfate was added. Right; the case when anhydrite or gypsum was added.

### Compressive strength

The measurement results of compressive strength are shown in Fig. 4 and Fig. 5. Fig. 4 is for compressive strength at a material age of 2 h. The compressive strength under the standard mix proportion was 6.3 N/mm<sup>2</sup>. The addition of sodium sulfate or potassium sulfate tended to increase the compressive strength. The addition of anhydrite or gypsum also tended to increase the compressive strength, but less convincingly. The compressive strength at a material age of 2 h when sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, or gypsum was added at 2% each was 7.6, 8.0, 6.9, and 6.9 N/mm<sup>2</sup>, respectively. The compressive strength at a material age of 2 h is considered to be closely related with the hydration reaction of the quick-hardening additive. The reason is as follows; in this stage of material age, the hydration of alite is in the induction period. Therefore, sulfates could be encouraging the hydration of quick-hardening additive.

Fig.5 is compressive strength at a material age of 28 days. Compressive strength under the standard mix proportion was 79.8 N/mm<sup>2</sup>. When the data of the addition of sodium sulfate or potassium sulfate are looked at, 2-h-strength was higher than that of the standard mix proportion, however, 28-day-strength was lower. On the other hand, when the data of the addition of anhydrite or gypsum are looked at, 28-day-strength slightly increased in the case that additive amount was 1% or above. The compressive strength at a material age of 28 days when sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, or gypsum was added by 2% each was 67.8, 62.8, 85.1, and 83.5 N/mm<sup>2</sup>, respectively. The strength appearance after a material age of 1 day is considered to be closely related to the hydration reaction and the resulting structure formation of cement. A past study reported that sodium salt or potassium salt coarsens hardened body structure, which disturbs the development of long-term strength<sup>[10]</sup>. The result of this study was consistent with the past study.



**Fig. 4:** Compressive strength at material age of 2 h. Left; the case when sodium sulfate or potassium sulfate was added. Right; the case when anhydrite or gypsum was added.

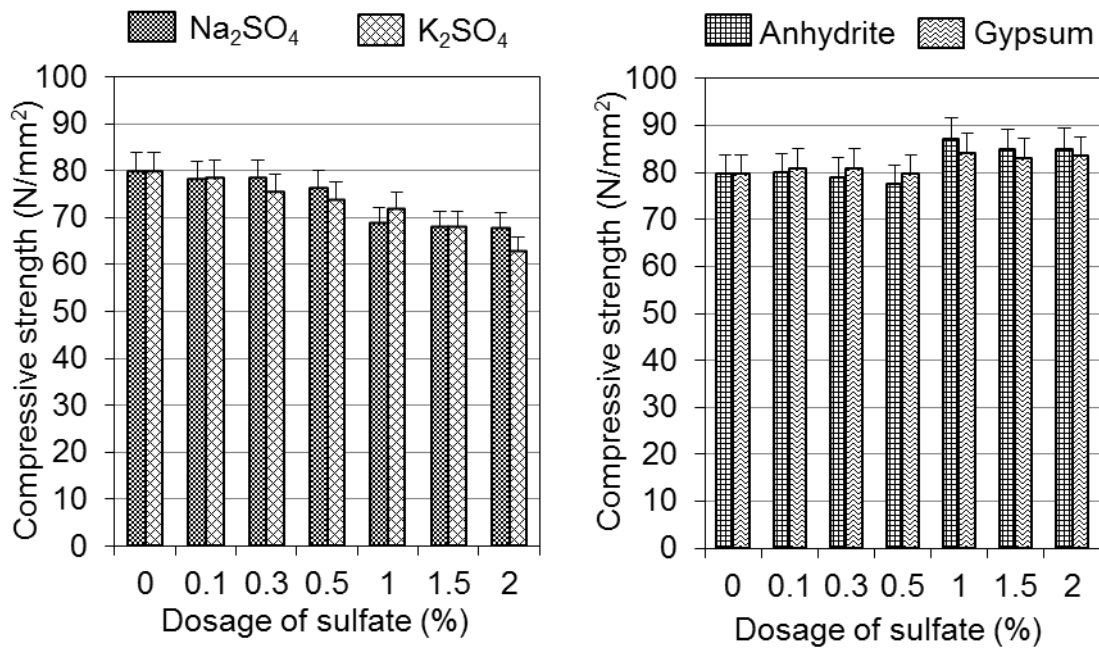


Fig. 5: Compressive strength at material age of 28 days. Left; the case when sodium sulfate or potassium sulfate was added. Right; the case when anhydrite or gypsum was added.

### Length change

The measurement results of length change are shown in Fig. 6. Here, only the results at a material age of 7 days are shown for making the influence of sulfate more visible. The standard mix proportion showed expansion behavior, with expansive strain of  $326 \times 10^{-6}$ . When sulfate was added, any case showed larger expansion strain. The expansive strain at a material age of 7 days when sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, or gypsum was added by 2% each was  $811 \times 10^{-6}$ ,  $633 \times 10^{-6}$ ,  $615 \times 10^{-6}$ , and  $674 \times 10^{-6}$ , respectively. Thus, sodium sulfate especially increased the expansive strain.

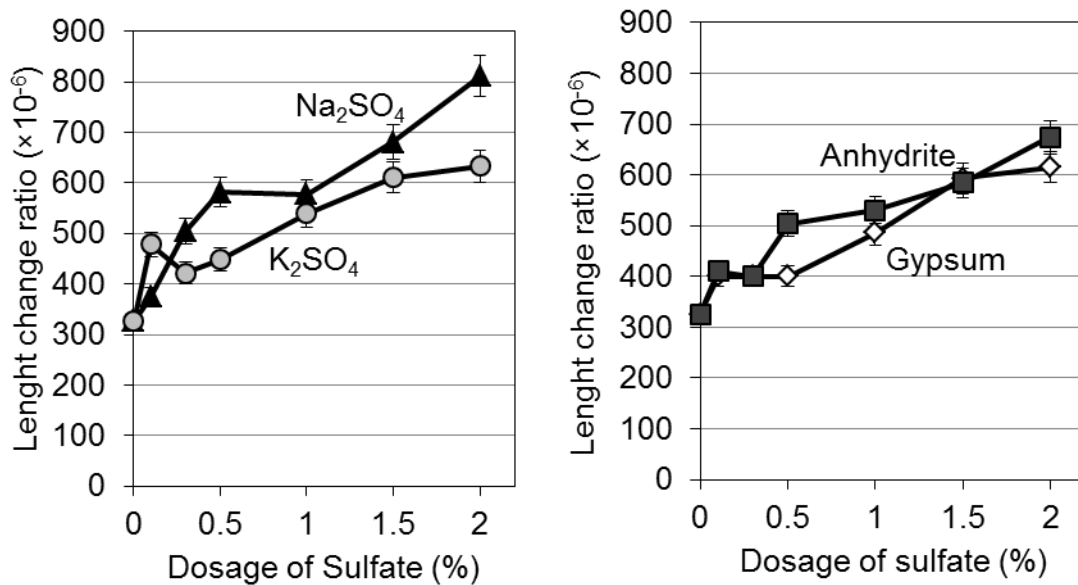


Fig. 6: Length change at material age of 7 days. Left; the case when sodium sulfate or potassium sulfate was added. Right; the case when anhydrite or gypsum was added.

### Analysis of hydration products

The XRD patterns of the standard mix proportion and the mix with the addition of 2% of sodium sulfate are shown in Fig. 7. Firstly, the case of the standard mix proportion is examined. The available working time of the mortar of standard mix proportion was 28 min. The XRD patterns of 30 min after mixing (just after the working time) shows very weak diffraction peaks that are attributed to ettringite. However, 40 min later, the peaks attributed to ettringite increased and the peak attributed to gypsum decreased. The result indicates that the amount of ettringite formation rapidly increased after the start of hardening. Next, examining the case of addition of sodium sulfate by 2% is examined. The mix with the addition of 2% of sodium sulfate gave 7 min of working time. The XRD patterns of the mix 10 min later (just after the working time) was also same as that of the standard mix proportion 30 min later. However, only 20 min later, the peaks attributed to ettringite increased and the peak attributed to gypsum became very weak. There were no other significant change of XRD patterns except for ettringite and gypsum. Thus, the working time was closely related to the speed of ettringite formation.

The amount ratios of ettringite formation obtained by Rietveld analysis are shown in Fig. 8. In this figure, the results of adding potassium sulfate, anhydrite, and gypsum are also shown. In any case of adding sulfate, the amount of ettringite formation did not show large difference 10 min after mixing, but it rapidly increased after passing the each working time. At the point of 40 min after mixing, the amount ratio of ettringite formation of standard mix proportion was 3.9%. However, when any sulfate was added, the amount ratio of ettringite formation was increased. At the point of 40 min later, the amount ratio of ettringite formation when sodium sulfate, potassium sulfate, anhydrite, or gypsum was added by 2% each was 8.6, 7.7, 7.1, and 9.9%, respectively. Thus, the amount of ettringite formation increased to twice or more when sulfate was added by 2% compared with the case of the standard mix proportion at the point of 40 min later.

As mentioned above, it was found that working time was closely related to the speed of ettringite formation, and that the addition of sulfates encouraged the formation of ettringite. This fact agrees to the results of compressive strength increased at a material age of 2 h observed in Fig. 4.

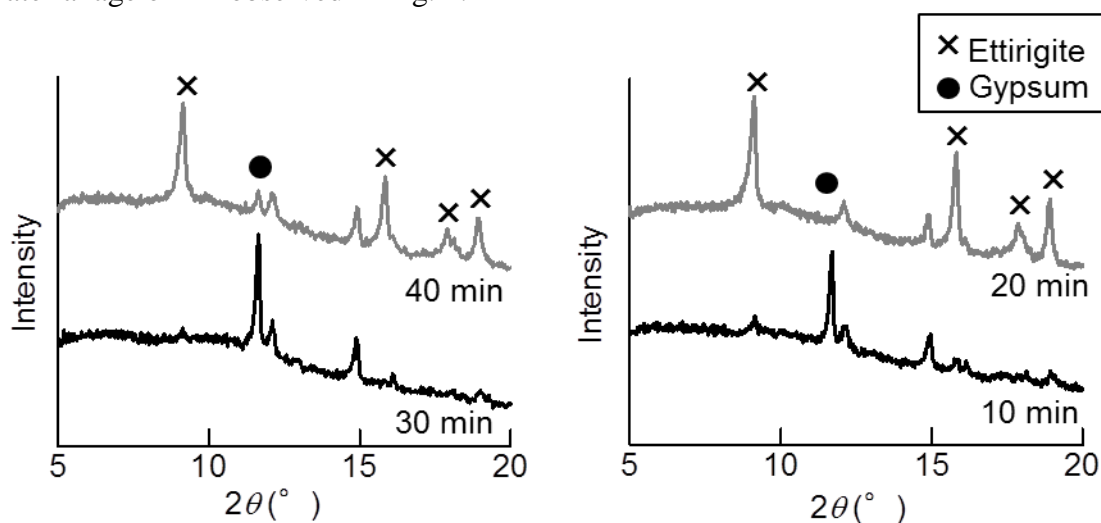
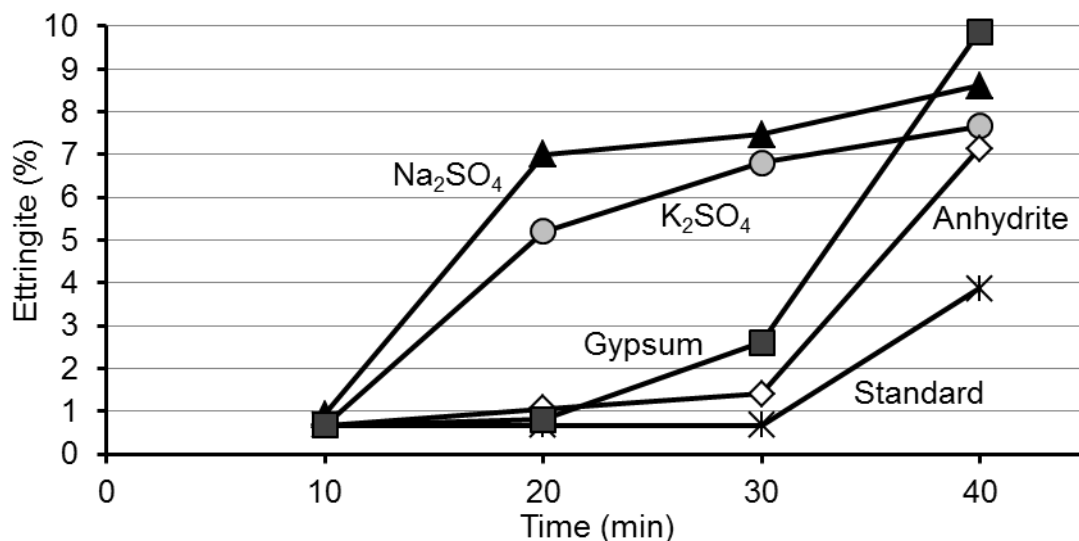


Fig. 7: XRD patterns. Left; standard mix proportion. Right; mix proportion added 2% of sodium sulfate.



**Fig. 8:** The amount ratio of ettringite formation in dried cement paste of standard mix proportion and mix proportion added 2% of sulfate.

### Ion concentration in liquid phase

The measurement results of ion concentration in liquid phase are shown in Fig. 9. Under the standard mix proportion, the concentration of sodium ion, potassium ion, or sulfate ion was 0.9, 6.4, and 12.3 g/L, respectively. When sodium sulfate was added, the concentration of sodium ion was higher than that of standard mix proportion. In the case of potassium sulfate, the concentration of potassium ion was also higher. And more, the concentration of sulfate ion was also higher when sodium sulfate or potassium sulfate was added. On the other hand, the concentration of sulfate ion was almost same even though anhydrite or gypsum was added. From the results, sodium sulfate or potassium sulfate should dissolve into liquid phase to be ionized immediately after mixing cement compounds with water. On the other hand, anhydrite or gypsum should not dissolve so rapidly.

As mentioned in the results of XRD, the speed of ettringite formation was accelerated by addition of sodium sulfate or potassium sulfate. The reason is considered as follows. In this study, an organic acid was used as a reaction retarder for ensuring working time. As one of the retarding mechanisms of organic acid, the following is known<sup>[11]</sup>: the formation of the complex between organic acid and calcium ion in liquid phase suppresses the formation of ettringite for a certain period. However, in the system with the addition of sodium sulfate or potassium sulfate, the concentration of alkali metal (sodium or potassium) ion was high. Alkali metal ion could also be captured by organic acid to form the complex. Since the amount of alkali metal ion was more in liquid phase, the capture effect of the retarder against calcium ion could decrease, resulting in diminished retarding action. Therefore, working time could become short. On the other hand, in the system with the addition of anhydrite or gypsum, ion concentration changed little because the solubility of gypsum or anhydrite is low. Therefore, when anhydrite or gypsum was added, working time or the speed of ettringite formation was not influenced so much. However, anhydrite or gypsum should dissolve slowly and generate sulfate ion, which is one of the constituent components of ettringite. Therefore, sulfate could enhance the amount of ettringite formation later.

As mentioned in the results of length change, the expansion strain increased when

sulfate was added. The reason is considered as follows. The expansion behavior of ettringite is reported to be deeply related to the concentration of sulfate ion and that of hydroxide ion [12]. It was already mentioned that sulfate ion is one of the constituent components of ettringite and the addition of sulfates could increase the concentration of sulfate ion, which should have enhanced ettringite formation. This examination is supported by the results of XRD which amount of ettringite formation increased by adding sulfate. And more, high concentration of alkali ion should increase the concentration of hydroxide ion. When the concentration of hydroxide ion was high, it should have encouraged topochemical reaction that contributes to expansion, and thus expansion was enhanced. Therefore, the expansion behavior of ettringite was considered to be generated easily when sulfate was added. When adding sodium sulfate, the expansive strain increased the most of all sulfates from Fig. 6. In this test, the additive amount was decided in weight percent, so sodium sulfate whose molecular weight is the lowest was added in the most molar amount and thus caused the most significant effect of all sulfates.

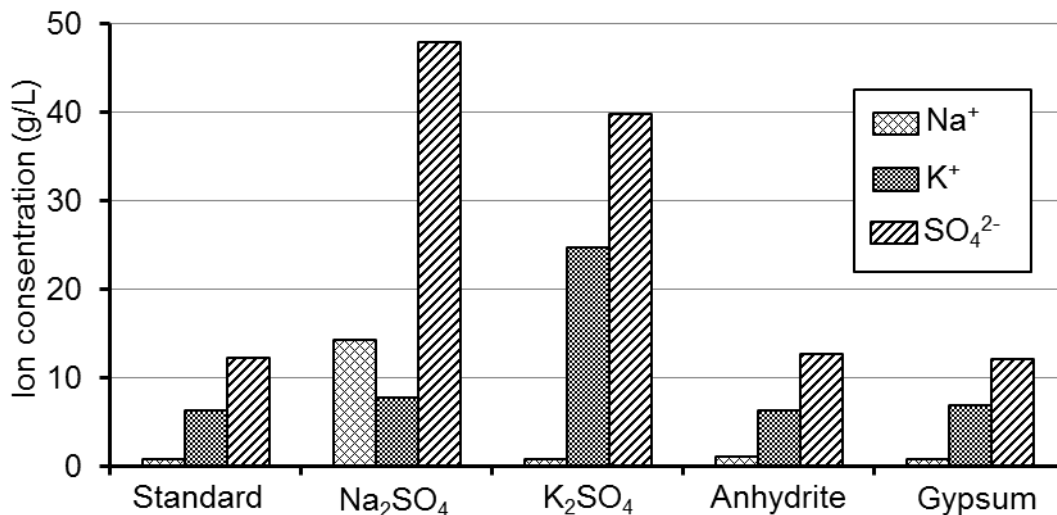


Fig. 9: Ion concentration of standard mix proportion and mix proportion added 2% of sulfate.

## CONCLUSIONS

From the experimental results, we found the following conclusions.

1. Mortar flow tended to increase when sodium sulfate or potassium sulfate was added, however it tended to decrease when anhydrite or gypsum was added. The cause was considered that in addition of the interaction between sulfate and cement, the interaction between sulfate and quick-hardening additive proceeded in parallel.
2. Working time became short when sodium sulfate or potassium sulfate was added, however it was not influenced so much when anhydrite or gypsum was added. From the analyzed results of hydration products, we found that the amount of ettringite formation rapidly increased after passing the working time. The cause of short working time was considered that the high concentration of alkali metal ion decreased the capture effect of the retarder against calcium ion, therefore ettringite formation reaction was enhanced.

3. Compressive strength slightly increased at early age. At long-term age, compressive strength also increased when anhydrite or gypsum was added, however it decreased when sodium sulfate or potassium sulfate was added. The cause of increased strength at early age was considered to be more amount of ettringite formation. The cause of decreased compressive strength at long-term age was considered that sodium sulfate or potassium sulfate coarsened hardened body structure.
4. Expansion strain increased when any sulfate was added. The cause was considered that the high concentration of sulfate ion and that of hydroxide ion enhanced the ettringite formation reaction and topochemical reaction.

### REFERENCES

- [1] Morioka M. *Ultra rapid hardening cement*. Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol. 16, pp 395-399, 2009.
- [2] Sabatelli V and Valenti G L. *Influence of alkali on the sulphates on setting and hardening of pozzolanic cements*. 7<sup>th</sup> int. Congr. Chem. Cem., Vol 4, pp 256-260, 1980.
- [3] Jawed I and Skalny J. *The influence of alkali sulphates on the properties of cement and concrete*. World Cem., Vol. 14, No. 9, pp 325-330, 1983.
- [4] Uchikawa H, et al. *Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the initial hydration of clinker having different burning degree*. Study Report of Onoda, Vol 36, No. 2, pp 55-67, 1984.
- [5] Shimosaka K, et al. *Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement*. Proceedings of Cement & Concrete. No. 56, pp 9-16, 2002.
- [6] Sawaki D. *Property of cement prepared with the addition of sulfates exist in clinker*. Proceedings of Cement & Concrete. No. 56, pp 23-28, 2002.
- [7] JIS R 5201. *Physical testing methods for cement*. Japanese Industrial Standards Committee, 1997.
- [8] JIS A 6202 (Appendix 2), *Expansive additive for concrete*. Japanese Industrial Standards Committee, 1997.
- [9] Drying method of sample, *Manual testing and analysis of concrete*. Japan Concrete Institute, 2000
- [10] Hirose S. Academic Dissertation of Tokyo Institute of Technology, 1998.
- [11] Young J F. *A Review of Mechanisms of Set-retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixture*. Cement and Concrete Research, Vol. 2, pp 415-433, 1972.
- [12] Schwiete H E, et al. *Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete*. Highway Research Board, pp 353-367, 1966.