

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Bauchemie

**Physikochemische, chemische und mechanische Konzepte zur Erzielung
eines Stabilisierers für die Tiefbohrzementierung unter
extremen Temperaturbedingungen (150 – 200 °C)**

Stefanie Michaela Gruber

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.-Ing. Kai-Olaf M. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 04.08.2020 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 15.10.2020 angenommen.

*Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.*

- Marie Curie

Die in dieser Dissertation vorliegenden Forschungsarbeiten wurden unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Johann Plank am Lehrstuhl für Bauchemie

der Technischen Universität München durchgeführt.

Im Folgenden möchte ich allen, die durch ihre Ratschläge maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Besonderer Dank gebührt meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die überaus herausfordernde Themenstellung und die entgegengebrachte Unterstützung sowie das Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Auch bin ich ihm äußerst dankbar für die wissenschaftlichen Diskussionen und Ratschläge

sowie die wissenschaftliche Freiheit, die für das Gelingen dieser

Dissertation unabdingbar waren.

Weiterhin gebührt besonderer Dank der **Jürgen Manchot Stiftung**, ohne deren finanzielle Unterstützung die Forschungsarbeit am Lehrstuhl für Bauchemie nicht möglich gewesen wäre.

Meinen Kollegen aus dem Ölfeld-Labor **Dr. Thomas Hurna**, **Dr. Mouala Moumin**, **Dr. Timon Echt**, **Laura Severin** und **Johann Mekulanetsch** danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre im „Tiefbohrlabor“ und die wissenschaftlichen Diskussionen. Meinen Kollegen **Manuel Ilg** und **Dr. Johannes Stecher** danke ich für die gute Zusammenarbeit und Ratschläge, die so manche Idee ins Rollen gebracht haben. **Dr. Markus Meier** und **Dr. Markus Schönlein** danke ich nochmals speziell für die gute Zusammenarbeit u.a. während der Vorbereitung und Durchführung der Faschingsvorlesungen. Meiner Mentorin **Dr. Oksana Storcheva** danke ich für die anfängliche fachliche Betreuung und die Hilfe bei organisatorischen Problemen. Besonderer Dank gilt auch **Alexander Engbert**, der, neben **My Linh Vo** und **Christopher Schiefer**, nicht nur die Experimentalvorlesungen mit uns bestritten hat, sondern uns auch mit seinen fachlichen Kenntnissen zur Seite stand. Außerdem wünsche ich meinen jüngeren Kollegen **Marlene Schmid**, **Florian Hartmann**, **Matthias Theobald**, **Matthias Werani**, **Dominik Staude**, **Li Ran** und **Aleksandar Jagličić** alles Gute für ihren weiteren Weg. Ferner gilt auch mein Dank allen anderen Kollegen am Lehrstuhl (**Dr. Lei Lei**, **Dr. Vipasri Kanchanason**, **Dr. Théau Conte**, **Dr. Claudia Chomyn**, **Prof. Dr. Xiujiang Pang**, **Jingnu Liu**, **Xiaoshan Hu**, **Wenjun Li**, **Haijing Yang**, **Maike Müller**, **Tongwei Wang**, **Olivia Rindle**, **Nabisha Syed Ali**, **Eileen Quek Ee Ling**, **Nazifa Hamidzada**, **Andreas Lautenbacher**, **Zitao Qu**, **Hsien-Keng Chan**) für die konstruktive Arbeitsatmosphäre und **Dagmar Lettrich** im Speziellen für die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien. Von meinen zu betreuenden Studenten möchte ich vor allem **Annabelle Degg** für ihr Interesse und Engagement während ihrer Mitarbeit danken. Auch möchte ich meinem früheren Kommilitonen **Dr. Tommy Hofmann** für seine fachliche Unterstützung während meiner Promotion danken. **Dr. Hartmut Tretner** danke ich von Herzen für seine unerschütterliche Unterstützung. Bei den Firmen **Dyckerhoff**, **Halliburton**, **Evonik** und **Lubrizol** bedanke ich mich für die Unterstützung mit Chemikalien und Zement.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern **Gudrun Pail** und **Friedrich Gruber** für ihre unendliche Unterstützung in allen Lebenslagen. Ohne sie wäre ich nicht an dem Punkt, an dem ich mich jetzt befinde.

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

AA	Acrylsäure
Äq.	Äquivalente
AFS	Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
AHPS	Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure
AM	Acrylamid
API	American Petroleum Institute
ATBS	2-Acrylamido-tert-butylsulfonsäure
bbI	Barrel (engl. „blue barrel“, 1 bbl = 158,99 L)
Bc	Bearden Units of Consistency
BHCT	Bottomhole circulating temperatures
bwoc	by weight of cement (bezogen auf die Zementmenge)
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit in s^{-1}
CMHEC	Carboxymethylhydroxyethylcellulose
Da	Dalton
d_{50} -Wert	50 % der Partikel besitzen eine Größe kleiner als der d_{50} -Wert
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differentialthermoanalyse)
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
eq	Equivalentents (Äquivalente)
ft	Fuß (1 ft = 0,3048 m)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
g	Gramm
GDMA	Glycerol-Dimethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEC	Hydroxyethylcellulose
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
HPEG	Polyethylenglycol Methallylether
HT/HP	High Temperature/High Pressure

Abkürzungsverzeichnis

IR	Infrarot
L	Liter
lbf	Pound-force (1 lbf = 4,44822 N)
MAS	Magic-Angle-Spinning (Rotation im magischen Winkel)
MAPTAC	(3-Trimethylammoniumpropyl) methacrylamidchlorid
M.-%	Massenprozent
M_n	zahlengemittelte Molmasse in g/mol
M_w	gewichtsgemittelte Molmasse in g/mol
MFT	Mindest-Filmbildungstemperatur
MPEG	Methoxypolyethylenglycol
MS	Massenspektrometrie
n	Stoffmenge in mol
NMBA	N,N'-Methylenbisacrylamid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
NNDMA	N,N-Dimethylacrylamid
NRL	Naturlatex
p	Druck
PAA	Polyacrylsäure
PAH	Poly(allylamin)hydrochlorid
PCE	Polycarboxylatether
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyelektrolyt
PEC	Polyelektrolytkomplex
PEG-200-DMA	Polyethylenglycol-200-Dimethacrylat
PEI	Polyethylenimin
PesNa	Poly(natriumvinylsulfonat)
PolyDadmac	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PV	Plastische Viskosität
PVS	Polyvinylsulfonat

Abkürzungsverzeichnis

PVS-Rheometer	Rheometer mit koaxialem Zylindersystem
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCPS	Synthetische Zementporenlösung
Sipomer [®] SEM-25	Tristyrylphenolpolyethylenglycolmethacrylat
T	Temperatur
t	Tonne
τ	Schubspannung in N/m ² oder lbf/100ft ²
T _g	Glasübergangstemperatur
TG	Thermogravimetrie
U/min	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
WRM	Wasserretentionsmittel
w/z-Wert	Wasser-zu-Zement-Wert
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
YP	Yield Point (Fließgrenze)

Notation der Zementchemie

Für die Mineral- und Klinkerphasen hat sich in der Zementchemie eine vereinfachte Schreibweise etabliert, bei der, anstatt der üblichen Elementsymbole, Abkürzungen für die Oxide verwendet werden. Im Nachfolgenden sind die relevanten Abkürzungen aufgeführt.

Mineral-/ Klinkerphase	Chemische Bezeichnung	Oxidschreibweise
C ₃ S	Alit (Tricalciumoxysilikat)	3 CaO • SiO ₂
C ₂ S	Belit (Dicalciumsilikat)	2 CaO • SiO ₂
C ₃ A	Aluminatphase (Tricalciumaluminat)	3 CaO • Al ₂ O ₃
C ₄ AF	Ferritphase (Calciumaluminatphase)	4 CaO • Al ₂ O ₃ • Fe ₂ O ₃
CH	Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂
C \bar{S} H ₂	Gips	CaSO ₄ • 2 H ₂ O
C-S-H	Calciumsilikathydratphase	x CaO • y SiO ₂ • z H ₂ O
C-A-H	Calciumaluminathydratphase	x CaO • y Al ₂ O ₃ • z H ₂ O
C ₃ A • 3C \bar{S} • H ₃	Trisulfat (Ettringit)	[Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂](SO ₄) ₃ • 26 H ₂ O
C ₃ A • C \bar{S} • H ₃₂	Monosulfat	[Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂]SO ₄ • 6 H ₂ O

Die Bezeichnungen der aufgelisteten Mineral- bzw. Klinkerphasen basieren auf den folgenden Abkürzungen für die in diesen Verbindungen enthaltenen Oxide:

Abkürzung	Mineralphase	Oxid
A	Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃
C	Calciumoxid	CaO
F	Eisenoxid	Fe ₂ O ₃
H	Wasser	H ₂ O
S	Siliciumdioxid	SiO ₂
\bar{S}	Schwefeltrioxid	SO ₃

Publikationen:

[1] S. Gruber, J. Plank

„Preparation and Effectiveness of a High-Temperature Anti-Settling Agent for Well Cement Slurries”

Journal of Natural Gas Science and Engineering 81 (2020) 103416

<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103416>

[2] A. Engbert, S. Gruber, J. Plank

„The Effect of Alginates on the Hydration of Calcium Aluminate Cement”

Carbohydrate Polymers 236 (2020) 116038

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116038>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Motivation und Aufgabenstellung	3
3. Theoretischer Hintergrund	6
3.1. Tiefenbohrungen mit Hilfe unkonventioneller Fördermethoden.....	6
3.2. Erschließung und Zementierung von Horizontalbohrungen	9
3.2.1. Durchführung und Ablauf einer Horizontalbohrung	9
3.2.2. Zementierung von Tiefbohrungen	11
3.2.3. Portlandzement für die Tiefbohrzementierung	12
3.2.3.1. Klassifizierung und Zusammensetzung von Tiefbohrzementen.....	12
3.2.3.2. Hydratation von Portlandzement bei Raumtemperatur	13
3.2.3.3. Hydratation von Portlandzement bei hohen Temperaturen	15
3.3. Additive für die Tiefbohrzementierung	16
3.3.1. Hydratationsverzögerer.....	16
3.3.2. Wasserretentionsmittel	18
3.3.3. Stabilisierer	22
3.3.3.1. Wirkungsweise von Stabilisierern.....	22
3.3.3.2. Stabilisierer für den Niedertemperaturbereich bis 150 °C	23
3.4. Problematik der thermischen Verdünnung.....	25
3.5. Hochtemperatur-Stabilisierer in der Tiefbohrzementierung.....	26
3.6. Konzepte zur Deaktivierung von Stabilisierern	33
3.6.1. Temporäre Deaktivierung durch Polyelektrolytkomplexe.....	33
3.6.2. Chemische Deaktivierung durch Vernetzung	36
3.6.2.1. Freie radikalische Polymerisation.....	36
3.6.2.2. Heterogene radikalische Polymerisation	38
3.6.2.3. Chemische Vernetzung.....	42
3.6.3. Deaktivierung durch Verkapselung	45
3.6.3.1. Mikropartikel – Unterteilung und Herstellung.....	45

3.6.3.2. Naturlatex als Beschichtungsmaterial	49
4. Experimenteller Teil	53
4.1. Charakterisierung des Tiefbohrzements und des Silicamehls.....	53
4.2. Charakterisierung der verwendeten Polymere.....	53
4.2.1. Feststoffgehalt	53
4.2.2. Gefriertrocknung.....	54
4.2.3. Bestimmung der Ladungsmenge	54
4.2.4. Gelpermeationschromatographie.....	55
4.2.5. NMR-Spektroskopie.....	56
4.2.6. Infrarot-Spektroskopie.....	56
4.2.7. Thermische Alterung der Polymere.....	56
4.2.8. Rasterelektronenmikroskopie.....	57
4.2.9. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	57
4.3. Herstellung der Additive zur Hochtemperatur-Stabilisierung von Zementschlämmen	58
4.3.1. Synthese der Polyelektrolytkomplexe	58
4.3.2. Synthese der kationischen Polyelektrolyte Acrylamid-co-MAPTAC.....	59
4.3.3. Synthese von vernetzten ATBS-NNDMA-SEM-25-Polymeren	59
4.3.4. Beschichtung von ATBS-NNDMA-Copolymeren mit Naturlatex	61
4.3.5. Verwendete Additive	62
4.4. Wechselwirkung der Polymere mit Tiefbohrzement.....	64
4.4.1. Herstellung der Zementschlämmen	64
4.4.2. Herstellung synthetischer Zementporenlösung	65
4.4.3. Rheologische Messungen.....	65
4.4.4. Ansteifzeit („thickening time“) im HT/HP Konsistometer	67
4.4.5. Tests zur Überprüfung der Stabilität der Zementschlämmen.....	68
5. Ergebnisse und Diskussion.....	69
5.1. Thermisch bedingter Viskositätsrückgang von Zementschlämmen.....	69
5.2. Viskositätsverhalten von Zementschlämmen ohne Stabilisierer im Hochtemperaturbereich	71

5.2.1. Messtemperatur 150 °C	72
5.2.2. Messtemperatur 180 °C	74
5.2.3. Einfluss von CaATBS-co-NNDMA auf die Zementschlämme bei Raumtemperatur.....	75
5.3. Polyelektrolytkomplexe.....	79
5.3.1. Polyelektrolytkomplexe stark kationischer Polyelektrolyte.....	79
5.3.1.1. Synthese und Analyse der kationischen Copolymere.....	79
5.3.1.2. Einfluss stark kationischer Polymere auf die Zementschlämme	81
5.3.1.3. Wirkung von Polyelektrolytkomplexen auf die Rheologie der Zementschlämme	86
5.3.2. Polyelektrolytkomplexe schwacher kationischer Polymere.....	89
5.3.2.1. Molekulare Eigenschaften der schwach kationischen Copolymere	89
5.3.2.2. Einfluss von Polyelektrolytkomplexen schwach kationischer Polymere auf die Zementrheologie.....	90
5.3.3. Kurzzusammenfassung	96
5.4. Chemisch vernetzte Polymere.....	98
5.4.1. Zusammensetzung und Struktur der chemisch vernetzten Terpolymere ..	98
5.4.2. Alterung der vernetzten Terpolymere in synthetischer Zementporenlösung.....	104
5.4.3. Einfluss invers polymerisierter Stabilisierer auf die Zementschlämme ...	110
5.4.3.1. Rheologie und Versteifungszeit im HT/HP Konsistometer	110
5.4.3.2. Sedimentationsverhalten.....	117
5.4.4. Kurzzusammenfassung	120
5.5. Verkapselte Polymere als Stabilisierer	122
5.5.1. Herstellung eines in Naturlatex eingebetteten CaATBS-NNDMA- Copolymers	123
5.5.2. Charakterisierung des verkapselten Materials	126
5.5.3. Sedimentationstest im Hochtemperatur/Hochdruck Konsistometer	132
5.5.3.1. Wirkung des Stabilisierers bei 150 °C	132
5.5.3.2. Wirkung des Stabilisierers bei 180 °C	134

5.5.3.3. Wirkung des Stabilisierers bei 200 °C	136
5.5.4. Dynamischer Sedimentationstest.....	137
5.5.5. Kurzzusammenfassung	138
6. Zusammenfassung und Ausblick	142
7. Summary and Outlook	147
8. Literaturverzeichnis	151
9. Anhang.....	i

1. Einleitung

Durch den prognostizierten Anstieg der Weltbevölkerung von 7,5 Mrd. auf bis zu 9,0 Mrd. Menschen im Jahr 2040 sowie der allgemeinen Steigerung des Wohlstands der Weltbevölkerung wird der weltweite Verbrauch an Energie („total final consumption“, TFC) bis 2040 um 25 % steigen [1-3].

Laut der „International Energy Agency“ wird aktuell mehr als die Hälfte des Energiebedarfs durch fossile Brennstoffe, wie Erdöl und Erdgas, gedeckt [3]. Durch die Umstellung von Braunkohle (381 kg CO₂/MWh) auf umweltfreundlicheres Erdgas (202 kg CO₂/MWh) in der Elektrizitätsgewinnung wird dieses weiter an Bedeutung gewinnen [4-6]. Denn aufgrund seiner chemischen Struktur entsteht bei der Verbrennung des Erdgases weniger Kohlenstoffdioxid als bei anderen fossilen Brennstoffen. Außerdem werden während der Verbrennung keine Stick- oder Schwefeloxide gebildet [7].

Der Wandel hin zu mehr E-Mobilität und die Entwicklung alternativer Energiequellen führen dazu, dass fossile Brennstoffe ihre Vormachtstellung als Primärenergieträger verlieren werden. Hauptkonsument fossiler Kohlenwasserstoffe wird in den nächsten Jahren die petrochemische Industrie sein. Über thermische Crackverfahren werden diese zu Produkten verarbeitet, die zur Herstellung von Kunststoffen, Düngemitteln, medizinischer Ausrüstung oder auch Solarzellen und Teilen von Elektrofahrzeugen dienen [3, 8-10]. So werden bis 2030 56 Mrd. Kubikmeter mehr Erdgas zur Herstellung petrochemischer Basischemikalien benötigt [3]. Derzeit nimmt allerdings jährlich das Volumen der aktuell bekannten fossilen Lagerreserven um 6 % ab [8].

Zur Deckung ihres Energiebedarfs importierte die EU 2012 90 % ihres benötigten Erdöls und 66 % des Erdgases. 2018 gehört Deutschland mit 2,3 Mio. Barrel Erdöl täglich (15 % des europäischen Gesamtbedarfs) zum größten Erdölimporteur Europas [11, 12].

Um die zukünftige Versorgung mit fossilen Rohstoffen sicherzustellen, sind verstärkt Investitionen sowie die Erforschung und Förderung alternativer Fördermethoden notwendig. Die Anwendung alternativer Fördermethoden wird jedoch durch eine unzureichende Aufklärung der

Bevölkerung sowie durch eine in den Medien stilisierte Gefahr beeinträchtigt. Vor allem in Europa trifft die vermeintlich neue Gewinnungsmethode mittels Hydraulic Fracturing („Fracking“) auf Widerstand. Entgegen der weitläufigen Meinung in der Öffentlichkeit sind Schiefergas und „Fracking“ keineswegs neu [13, 14]. Bereits 1821, lange vor der ersten Bohrung nach Erdöl, wurde in Fredonia, USA, das erste Mal kommerziell Schiefergas gefördert [15, 16].

Weltweit gibt es schätzungsweise ca. 200 Billionen Kubikmeter förderbare Schiefergasreserven. Davon befinden sich ca. 16 Billionen Kubikmeter in Europa (**Abbildung 1**) [7]. Europas vielversprechendste Förderbedingungen und Vorkommen liegen, neben den in Großbritannien, vor allem in Polen [17].

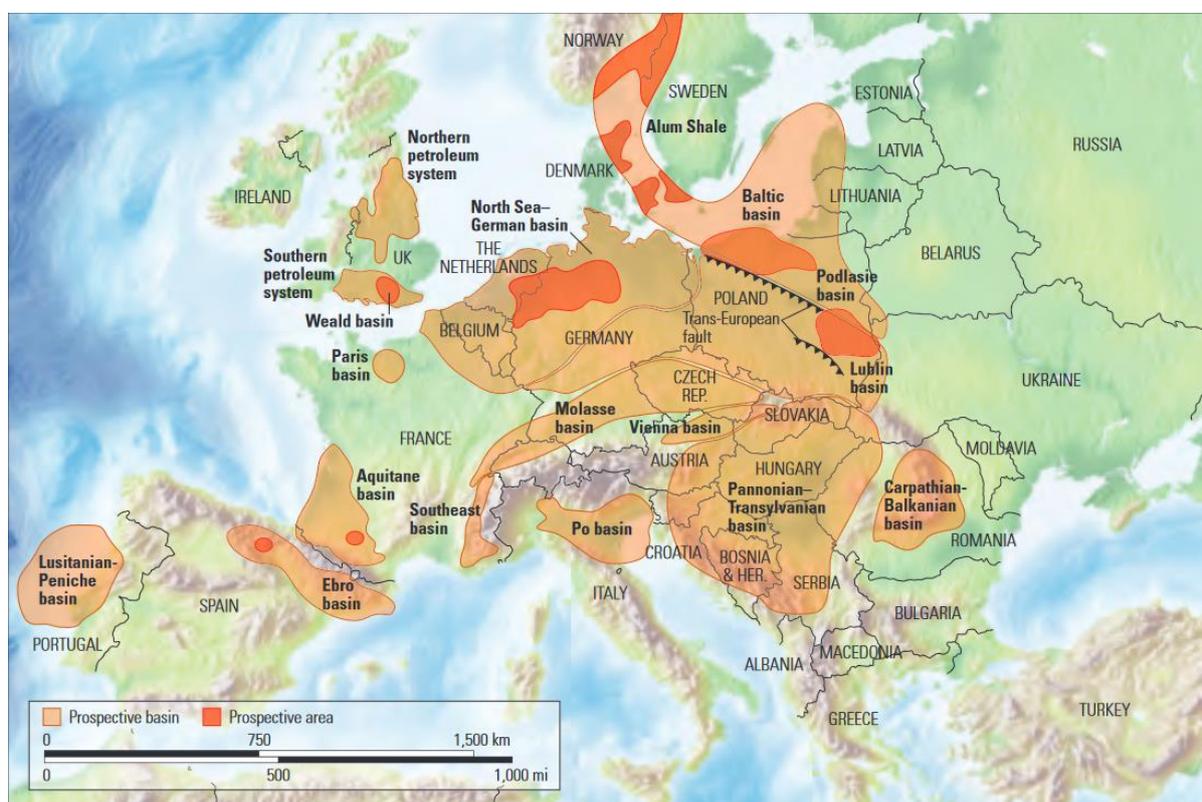


Abbildung 1: Mögliche Schiefergas-Förderstätten in Europa [15, 17].

Ein positiver Effekt der Förderung der in Europa vorhandenen Schiefergasvorkommen ist die Verringerung der Abhängigkeit von bisherigen Förderländern (v.a. Russland) sowie der wachsende Wettbewerb auf dem Rohstoffmarkt [18].

2. Motivation und Aufgabenstellung

Startpunkt jeder bekannten Fördertechnik, unabhängig davon ob es sich dabei um eine Erdöl-, Erdgas- oder Geothermie-Bohrung handelt, ist die ordnungsgemäße Zementierung des Hohlraumes zwischen der Förderleitung und den umgebenden Gesteinsformationen.

Für die erfolgreiche Durchführung einer Bohrlochzementierung muss neben Berücksichtigung der verschiedenen Gesteinsschichten im Verlauf des Bohrlochs auch den Druckverhältnissen, insbesondere aber den Temperaturverhältnissen, Rechnung getragen werden. Denn mit zunehmender Tiefe nimmt die Temperatur im Bohrloch um bis zu 3 °C pro 100 m zu [19].

Mit der steigenden Umgebungstemperatur im Bohrloch unterliegt die Zementschlämme diesen thermischen Einflüssen. Ohne Zusatz besonderer Additive beginnt die Zementschlämme vorzeitig auszuhärten, zu sedimentieren oder unkontrolliert Wasser an die umgebende Gesteinsformation abzugeben.

Um das beschleunigte Abbinden des Zementes bei erhöhter Temperatur zu verhindern, werden sogenannte Verzögerer eingesetzt. Zur Verhinderung der Sedimentation oder der Abgabe von Flüssigkeit an die umgebenden Gesteinsformationen werden Stabilisierer und Wasserretentionsmittel benötigt [20]. Der Einsatz einer Vielzahl dieser Additive kann zu ungewollten Wechselwirkungen führen. Deshalb ist ein fundiertes Wissen wichtig, um potenzielle Wechselwirkungen bei Zusatz der Additive abschätzen zu können.

Bei horizontal verlaufenden Bohrlöchern ist vor allem die Sedimentation der Zementpartikel in der verpumpten Zementschlämme Ursache für eine fehlende Integrität (Dichtigkeit) des Zementmantels.

Durch den großen Dichteunterschied zwischen dem Anmachwasser und den suspendierten Zementpartikeln neigen diese dazu sich abzusetzen. Dadurch sammelt sich Wasser am oberen Segment der Rohrtour an. In den unteren Schichten hingegen fehlt das Wasser zur vollständigen Hydratation des Zements. Das abgesonderte Wasser führt im ausgehärteten Zement zu Kanalbildung. Über diese ausgebildeten Kanäle kann es zu einem Austausch zwi-

schen den grundwasserführenden Schichten und den Lagerstätten kommen [21-24]. Die während der Bohrung vorliegende hohe Temperatur verursacht eine Verringerung der Viskosität der Zementschlämme (thermische Verdünnung, „thermal thinning“) und begünstigt das Problem der Sedimentation der Zementpartikel. Durch die fehlende Integrität und Trennung der unterschiedlichen Gesteinsschichten (zonal isolation) kann so keine sichere Förderung des Rohstoffs gewährleistet werden.

Stabilisierer unterbinden die Sedimentation der Zementpartikel als Folge der thermischen Verdünnung. Polymerbasierte Additive, die typischerweise als Stabilisierer für Zementschlämmen eingesetzt werden, sind entweder Biopolymere oder Polymere synthetischer Art.

Beide Stoffklassen bewirken eine anfängliche Verdickung der Zementschlämme, die mit steigender Temperatur ($> 120\text{ °C}$) durch z.B. Zersetzung stark abnimmt. Die dadurch bei hohen Temperaturen notwendige Dosierung der Stabilisierer führt zu einer initialen starken Verdickung der Zementschlämme, die das Anmischen und Verpumpen im Feld erschwert [25].

Trotz großer Bemühungen ist bis heute noch kein Stabilisierer bekannt, welcher bei Temperaturen oberhalb von 150 °C seine Wirkung nicht verliert, ohne die rheologischen Eigenschaften bei Oberflächenbedingungen negativ zu beeinflussen.

Deshalb bestand das Ziel dieser Arbeit in der Entwicklung eines Stabilisierers, der die thermische Verdünnung der Zementschlämme unterbindet und gleichzeitig keine hohe Anfangsviskosität verursacht. Dies wird ermöglicht indem der Stabilisierer bei Raumtemperatur gezielt deaktiviert ist und erst bei hoher Temperatur freigesetzt wird. Da vor allem Temperaturen über 150 °C problematisch sind, lag das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf diesem Temperaturbereich.

Zu Beginn wurde der Einfluss der thermischen Verdünnung auf die Zementschlämme untersucht, um anschließend die entwickelten Stabilisierer-Konzepte auf ihre Tauglichkeit zu überprüfen. Dazu wurden Konsistenz und Rheologie der Zementschlämme bei Raumtemperatur und 150 °C untersucht. Infolge thermischer Freisetzung sollten die Stabilisierer die Tragfähigkeit bzw. Stabilität der Zementschlämme erhöhen und dadurch die Sedimentation der Zementpartikel verhindern.

Die behandelten Konzepte basieren auf der chemischen bzw. physikalischen Deaktivierung von Polymeren, wodurch sie eine gute Anmischbarkeit und eventuell eine Vereinfachung der Formulierung der Zementschlämme im Feld gewährleisten sollten.

3. Theoretischer Hintergrund

3.1. Tiefenbohrungen mit Hilfe unkonventioneller Fördermethoden

Hydraulic Fracturing, eine Technik, die vor allem in den letzten Jahren in Verruf geraten ist, wird bereits seit 1961 ohne Schädigung der Umwelt in Deutschland angewendet, um Erdgas aus Sekundärlagerstätten zu fördern. Dieses Erdgas („tight gas“) liegt in isolierten Porenräumen innerhalb dichter Sandsteine oder carbonatisierter Speichergesteine vor und bedarf besonderer Fördermethoden [26].

Ähnlich dem „tight gas“ kann auch aus Primärlagerstätten natürliches Erdgas (Schiefergas, „shale gas“) gefördert werden. In den Primärlagerstätten befindet sich das Erdgas in Tongesteinen mit noch geringerer Gaspermeabilität als bei den Sekundärlagerstätten (**Abbildung 2**) [27].

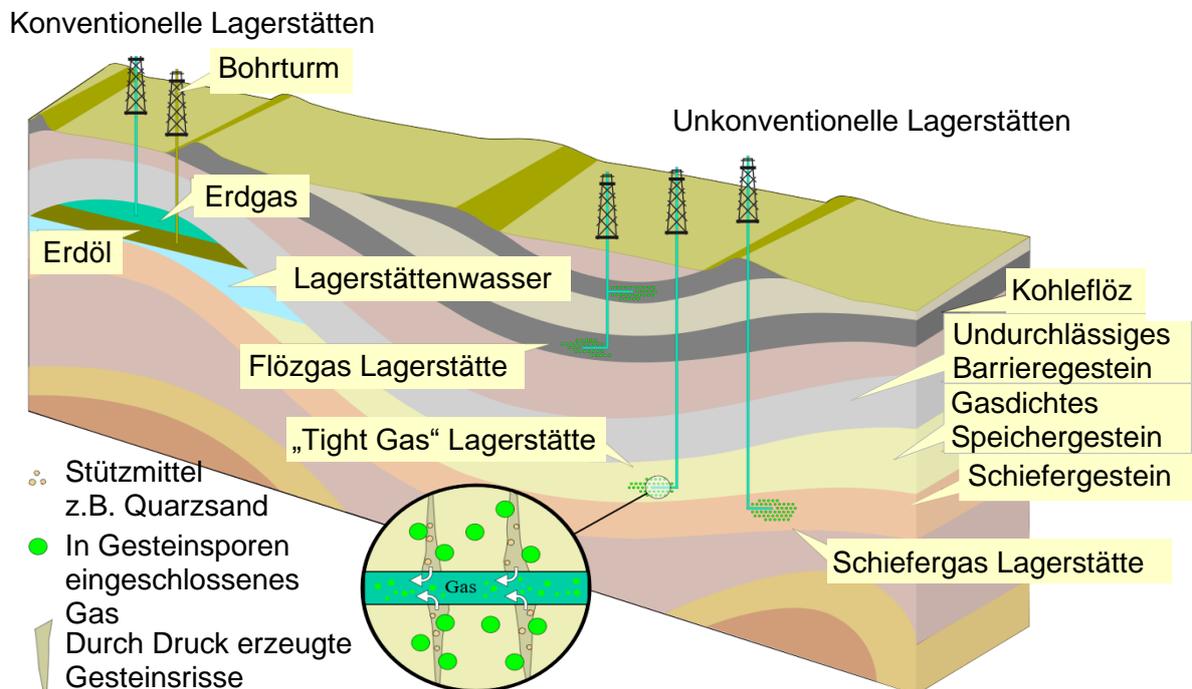


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Gewinnung von Erdöl und Erdgas aus konventionellen und unkonventionellen Lagerstätten [27].

Zur Erschließung beider Lagerstätten wird zunächst, wie bei konventionellen Bohrungen, das gashaltige Gestein vertikal angebohrt, bevor für einige hundert Meter gerichtet horizontal weitergebohrt wird (*Horizontal Directional Drilling*). Der Vorteil der gerichteten Horizontalbohrung ist ein deutlich höherer Entölungsgrad als bei Vertikalbohrungen [28]. Denn anders als bei konventionellen Erdgasbohrungen, wo für jede Gasquelle eine eigenständige Bohranlage errichtet wird, wird hier nur eine Bohrstelle benötigt (**Abbildung 3**).

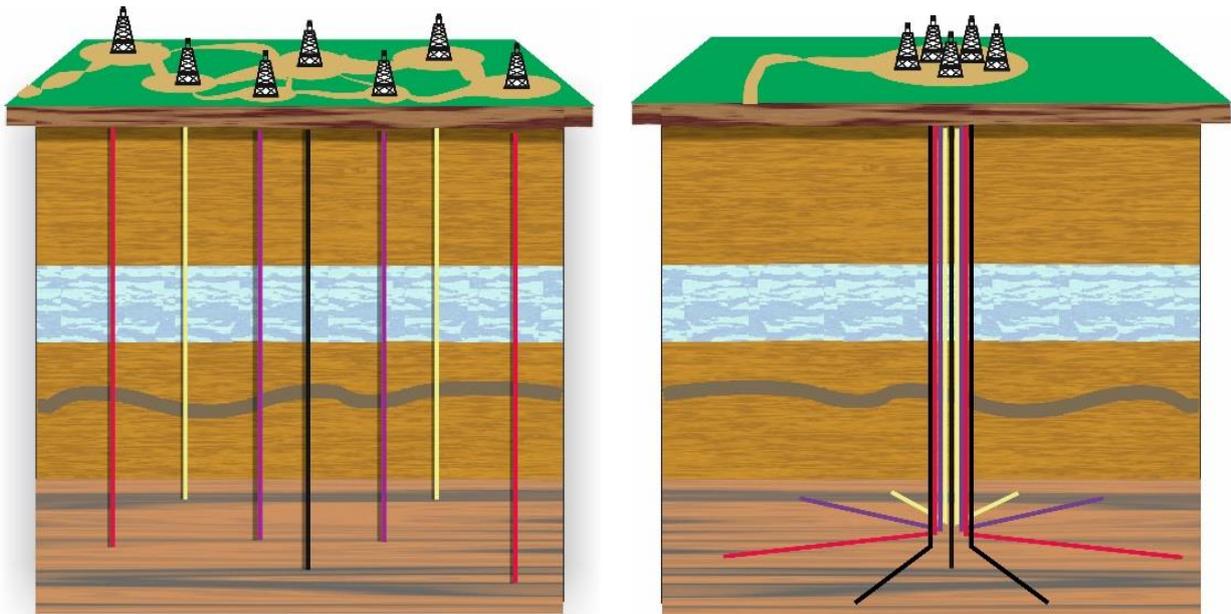


Abbildung 3: Entölung einer Lagerstätte mittels Vertikal- bzw. Horizontalbohrungen.

In Kombination mit einer stufenweisen Anwendung des hydraulischen Aufbrechens („Hydraulic Fracturing“) der Gesteinsformation kann mittlerweile durch die gerichteten Horizontalbohrungen wirtschaftlich aus unkonventionellen Lagerstätten gefördert werden [29]. Die Methodik des Hydraulic Fracturing bei einer gerichteten Bohrung wandte das erste Mal Mitchell Energy im Barnett Schiefergestein bei Dallas an [30, 31].

Die Stimulation beim Hydraulic Fracturing erfolgt über das Verpressen von wässrigen Gelen auf Polysaccharid-Basis, die mit 30 M.-% suspendiertem Sand versetzt sind. Infolge des hohen Einpressdrucks bilden sich Risse von 30 – 100 m Länge und 2 cm Breite. Damit die erzeugten Risse nach Abfall des Druckes nicht kollabieren werden Stützmittel (proppants), zu-

meist Sand, dem Frackfluid zugesetzt [32, 33]. Durch die Kombination mit der gerichteten Horizontalbohrung kann eine Vielzahl an Rissen entlang des Bohrlochs generiert werden, aus denen dann wirtschaftlich Erdöl und Erdgas gefördert werden kann [34, 35].

Aber nicht nur bei der Förderung von Schiefergas wird Fracking angewendet, sondern auch bei der petrothermalen Geothermie (Tiefengeothermie). Die Tiefengeothermie macht sich die natürliche Wärme des heißen Tiefengesteins in ca. 2000 - 6000 Meter Tiefe zur Erzeugung von Fernwärme und Strom zu Nutze. Zur Erschließung des Untergrundes wird dazu auf das bereits vorhandene Wissen aus der Erdöl- und Erdgasindustrie zurückgegriffen [26, 36, 37].

Dabei wird durch die hydraulische Stimulation das gering durchlässige Gestein aufgeweitet bzw. neue Risse erzeugt. Anschließend wird kaltes Wasser über eine Bohrung eingeführt, am heißen Gestein als Wärmetauscher erhitzt und über eine andere Bohrung an die Oberfläche gefördert. An der Oberfläche wird aus der gewonnenen Wärmeenergie Strom erzeugt [19, 37].

2018 befanden sich 23 von insgesamt 36 Geothermie-Projekten Deutschlands aufgrund der guten geologischen Voraussetzungen für tiefe Erdbohrungen in Südbayern [38]. Mit neuen Konzepten kann so durch Tiefengeothermie bedarfsgerecht sowohl Wärme als auch Strom erzeugt werden [39].

Die Nutzung der Erdwärme zur Stromerzeugung zählt von allen erneuerbaren Energieformen zu der mit dem geringsten ökologischen Fußabdruck und gilt als langfristig nachhaltig verfügbar [26, 38].

3.2. Erschließung und Zementierung von Horizontalbohrungen

3.2.1. Durchführung und Ablauf einer Horizontalbohrung

Lagerstätten werden stets nach gleicher Vorgehensweise zugänglich gemacht. Das gilt sowohl für konventionelle und unkonventionelle Kohlenwasserstoffe als auch für die Erschließung geothermischer Energieressourcen.

Durch seismische Untersuchungen werden zunächst die unterirdischen Gesteinsschichten erkundet. Anhand der dadurch erhaltenen geologischen Daten wird dann eine Risikobewertung durchgeführt. Fällt diese positiv aus und haben darauffolgende Explorationsbohrungen die Rohstoffvorkommen bestätigt, kann die Bohrlokation zur Feldesentwicklungsbohrung festgelegt werden [40, 41].

Nach Errichten der Bohrplattform werden mit modernen Richtbohrsystemen Bohrungen durchgeführt, die mit einem einzementierten Stahlrohr abgedichtet werden. Ein rotierender Bohrmeißel teuft dabei abschnittsweise eine festgelegte Strecke ab. Während des Bohrens wird der Bohrmeißel durch eine Bohrspülung gekühlt und geschmiert. Zusätzlich befördert die Bohrspülung aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften das entstehende Bohrklein an die Oberfläche und verhindert außerdem, dass das frische Bohrloch kollabiert [42].

Zu Beginn werden das Standrohr in Tiefen von 50 bis 70 m und darauffolgend der erste Bohrabschnitt mit der Ankerrohrtour in 200 bis 1000 m Tiefe platziert und zementiert. Beide Bohrungen dienen dem Schutz der natürlichen Wasservorkommen und werden deshalb bis an die Erdoberfläche zementiert. Abhängig von den vorliegenden geologischen Bedingungen können bis zu sieben weitere Rohrtouren gesetzt werden, wobei sich der Rohrdurchmesser mit zunehmender Teufe teleskopartig verringert (**Abbildung 4**).

Werden die tieferen Rohrtouren nicht bis an die Oberfläche geführt, können diese als sogenannte Liner im unteren Bereich der vorangegangenen Rohrtour verankert werden. Zuletzt wird die Produktionsrohrtour eingesetzt, durch welche die anschließende Förderung erfolgt [40, 43, 44].

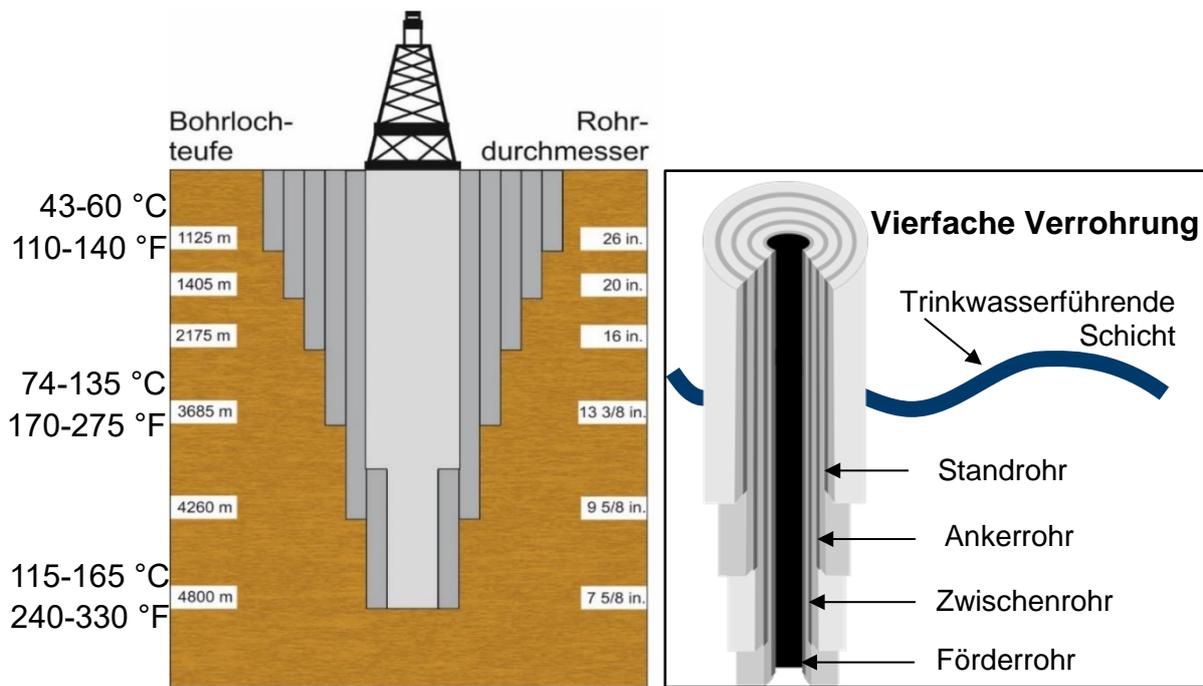


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Tiefbohrzementierung. Links: Ringraumzementierung in Intervallen sowie Temperaturzunahme mit zunehmender Teufe. Rechts: ein Verbundsystem aus einzementierten Stahlrohren schützt die trinkwasserführende Schicht (nach [44]).

Im Falle von gerichteten Bohrungen wird bis zu dem sogenannten „kick off point“ wie bei einer rein vertikalen Bohrung vorgegangen (zumeist ca. 300 m oberhalb der geplanten Fördertiefe) [45]. Nach Ersetzen des Bohrmeißels durch präzise Richtbohrwerkzeuge wird bis zur gewünschten Teufe gebohrt bevor eine Horizontalstrecke von bis zu 14 km Länge gebohrt wird. Anschließend wird das Richtbohrwerkzeug entfernt, das Bohrloch mit einem Futterrohr ausgekleidet und zementiert.

3.2.2. Zementierung von Tiefbohrungen

Eine erfolgreiche Zementierung der Futterrohre ist essenziell für jede Bohrung, da diese Futterrohre zur weiteren Abdichtung und Stabilisierung des Bohrlochs dienen.

Nach Einsetzen der Rohrtour wird die Bohrspülung mittels „spacer“ (Trennmittelflüssigkeit) aus dem Bohrloch verdrängt. Diese Trennmittelflüssigkeit besitzt spezifische Eigenschaften, die auf die Spülung und die verwendete Zementschlämme abgestimmt sind. Außerdem verhindert es, dass die Bohrspülung die Hydratation der Zementschlämme negativ beeinträchtigt [43].

Gefolgt vom Trennmittel wird eine an die jeweiligen Bedingungen (Tiefe, Temperatur, Gesteinsformation) angepasste Zementschlämme durch die Rohrtour zur Bohrlochsohle gepumpt und von unten nach oben zwischen Gesteinsformation und Rohrtour (sog. Ringraum) verpresst (**Abbildung 5**). Diese Erstzementierung (primary cementing) verankert die Rohrtour bzw. das Futterrohr im Bohrloch und isoliert die Bohrung von den umgebenden porösen Gesteinsformationen [46].

Deshalb ist es besonders wichtig, dass die zu verpumpende Schlämme von höchster Qualität ist, damit die Integrität des Bohrlochs gewährleistet ist [47].

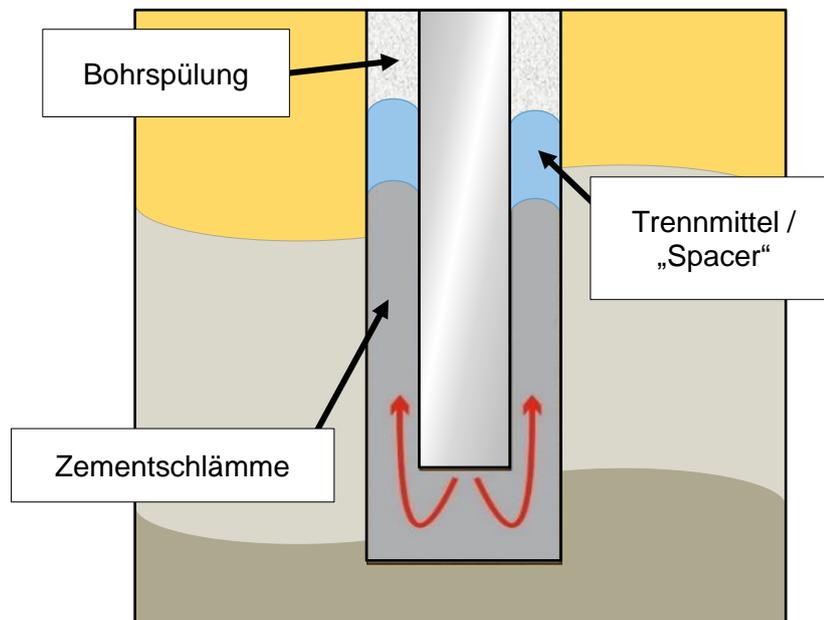


Abbildung 5: Verpressen der Zementschlämme zwischen Rohrtour und Gesteinswand.

3.2.3. Portlandzement für die Tiefbohrzementierung

3.2.3.1. Klassifizierung und Zusammensetzung von Tiefbohrzementen

Derzeit werden jährlich über 1 Mio. t Tiefbohrzement verbraucht, die durch das American Petroleum Institute in der *API*-Norm 10A definiert sind [48]. Das Institut unterteilt diese in sechs verschiedene Klassen. Sie werden hinsichtlich ihrer Klinkerzusammensetzung und damit ihrem Ansteif- und Erhärtungsverhalten entsprechend eingeteilt. Sie unterscheiden sich im Vergleich zu Bauzementen in der Klinkerzusammensetzung durch einen niedrigen C_3A -Gehalt und verhältnismäßig hohen Gehalt an C_4AF (**Tabelle 1**).

Tabelle 1: Vergleich der Zusammensetzung eines Portlandzements CEM I 52,5 R aus der Bauindustrie mit der eines API Class G Zements aus der Tiefbohrzementierung.

Zement	C_3S (M.-%)	C_2S (M.-%)	C_3A (M.-%)	C_4AF (M.-%)	freies CaO (M.-%)	$CaSO_4$ $\cdot 2 H_2O$ (M.-%)	$CaSO_4$ $\cdot 1/2 H_2O$ (M.-%)	$CaSO_4$ (M.-%)
CEM I 52,5 R	58,3	13,0	10,3	7,7	0,1	0,0	2,1	3,4
API Class G	59,6	22,8	1,2	13,0	<0,3	2,7	0,0	0,7

Da während der Herstellung von Tiefbohrzementen keine Sekundärroh- und -brennstoffe hinzugesetzt werden dürfen, sind Tiefbohrzemente reine Portlandzemente. Diese bestehen aus vier kristallinen Klinkerphasen, die nach Wasserkontakt eng miteinander verwachsen.

Abhängig von der Reinheit der verwendeten Rohstoffe (Kalkstein und Tonminerale) können noch geringe Mengen an Alkalioxiden, Alkalisulfaten oder auch Periklas (Magnesiumoxid) im Portlandzement enthalten sein. Das eingesetzte Kalksteinmehl ist die CaO-Quelle, während Ton als Lieferant für SiO_2 und Al_2O_3 dient. Das homogenisierte Rohmehl bestimmter Zusammensetzung wird in einem Drehrohrofen bei einer 3 – 4 %igen Neigung kontinuierlich bei bis zu 1450 °C kalziniert. In der partiellen Schmelze, bestehend aus geschmolzenen Aluminaten

und festen Silikaten, entstehen die Klinkerphasen (Tricalciumoxysilicat, $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$; Dicalciumsilicat, Ca_2SiO_4 ; Aluminatphase, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; Ferratphase, ein Mischkristall variabler Zusammensetzung, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \dots \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Der heiße Zementklinker muss anschließend rasch auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, da sonst zwischen $1250\text{ }^\circ\text{C}$ und $550\text{ }^\circ\text{C}$ die metastabilen Klinkerphasen Tricalciumoxysilicat (C_3S) und Dicalciumsilicat (C_2S) in ihre Ausgangsstoffe zerfallen würden [49-51].

Der grobkörnige Klinker ($< 50\text{ mm}$) wird nach der Herstellung in großen Hallen oder Silos gelagert, um Emissionen des Klinkerstaubs zu vermeiden. Die Klinker von Portlandzementen im Bauwesen werden anschließend unter Zusatz von Mahlhilfsstoffen in Kugelmühlen zerkleinert, um je nach Anwendung eine Partikelgröße von $d_{50} < 15\text{ }\mu\text{m}$ zu erhalten.

Den nach *API* spezifizierten Ölfeldzementen werden keine Mahlhilfsmittel während des Zerkleinerungsprozesses zugesetzt. Dadurch entstehen grobkörnigere Zementpartikel, die zusammen mit dem geringen C_3A -Gehalt einen positiven Einfluss auf die (längere) Abbindezeit des Zements haben. Außerdem führt die Kombination von großer Korngröße und geringen C_3A -Gehalt zu weniger Rissbildung, die durch die starke Wärmeentwicklung während der Hydratation der C_3A -Phasen auftreten können. Außerdem wird die Gefahr des Schwindens des ausgehärteten Zementmantels reduziert [52, 53].

Aufgrund des begrenzten Wirkungsgrades der Kugelmühle werden seit einigen Jahren effizientere Gutbett-Walzenmühlen und Vertikal-Wälzmühlen eingesetzt [54].

3.2.3.2. Hydratation von Portlandzement bei Raumtemperatur

Die Festigkeitsentwicklung des Zements erfolgt während der Zementhydratation. Die Klinkerphasen beginnen bei Kontakt mit Wasser chemisch zu reagieren. Im Rahmen der Hydratation eines Portlandzements laufen chemische und physikalische Prozesse, wie Kristallisations- und Lösungsprozesse, an den Grenzflächen der Klinkerphasen ab. Die während des Hydratationsprozesses entstehenden Hydratphasen sind für das Ansteifen, Erstarren und Erhärten des

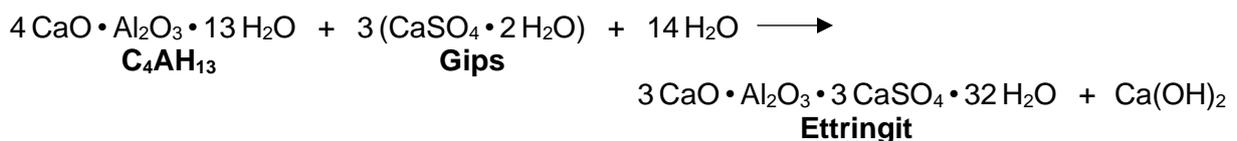
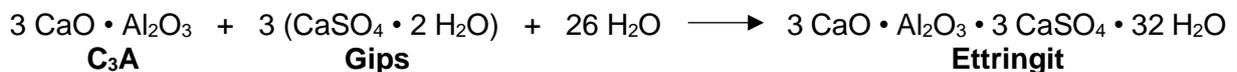
Zements verantwortlich. Die Triebkraft für die Hydratation ist die Reaktion der metastabilen Klinker mit Wasser zu den thermodynamisch stabileren Hydratphasen [53].

Eine der vielen Aufgaben des Bohrmantels ist es, das Bohrloch vor den salzhaltigen Lagerstättenwässern zu schützen. Diese enthalten unter Umständen hohe Mengen an NaCl, MgCl₂, CaCl₂ und Sulfaten. Die in dem korrodierenden Wasser enthaltenen Sulfate bergen eine besondere Gefahr: Sie können das im Zementmantel kristallisierte Ca(OH)₂ herauslösen und in Form von Gips fällen (Sulfattreiben) (**Gleichung 1**) [55].

Das Tricalciumaluminat (C₃A) oder auch Calciumaluminathydrate, wie z.B. C₄AH₁₃, reagieren mit dem ausgeschiedenen Gips zu Trisulfat, dem sog. Ettringit (**Gleichung 2**).



Gleichung 1: Reaktion von Ca(OH)₂ aus dem Zementstein mit Sulfat aus dem Lagerstättenwasser [55].



Gleichung 2: Reaktion von Gips mit C₃A oder C₄AH₁₃ zu Ettringit während der Zementhydratation [55].

Die Umwandlung des C₃A zu Ettringit geht mit einer Verachtfachung des Volumens für Ettringit (von 89 cm³/mol für C₃A auf 717 cm³/mol) einher [55]. Diese erhebliche Volumenzunahme innerhalb des Zementsteins führt zu Mikrorissen, die einen Festigkeitsabfall und eine verminderte Dichtigkeit des Zementmantels bewirken. Die Gefahr des Sulfattreibens wird in Tiefbohrzementen durch einen niedrigen C₃A-Gehalt und hohen C₄AF-Gehalt unterbunden [56].

3.2.3.3. Hydratation von Portlandzement bei hohen Temperaturen

Der Zement muss aber nicht nur chemischen, sondern auch temperatur- und druckabhängigen Einflüssen widerstehen. Bis 100 °C entstehen bei der Hydratation der Silikate die für einen Portlandzement typischen C-S-H-Phasen mit einer variierenden Zusammensetzung von z.B. Tobermorit ($C_5S_6H_9$) und Jennit ($C_9S_6H_{11}$). Steigt die Temperatur jedoch auf über 100 °C, entstehen Ca-reichere Hydratationsprodukte [53, 57-59].

Unter dem Einfluss der Temperatur von 100 - 200 °C und des vorhandenen Drucks wird die Ausbildung von α - C_2SH aufgrund seines geringeren Volumens bevorzugt [60, 61]. Das geringere Volumen rührt von der höheren Dichte und der höheren Kristallinität des α - C_2SH her. Dessen Folge ist ein Schwinden des ausgehärteten Zementsteins, das auch mit einem Festigkeitsverlust einher geht (sog. „strength retrogression“). Um dies zu verhindern, werden bei Temperaturen über 125 °C 30 - 40 M.-% Silicamehl hinzugesetzt [61, 62].

Durch Zugabe des Silicamehls erhöht sich das SiO_2 -zu- CaO -Verhältnis auf 1:1. Aufgrund dessen bildet sich bevorzugt die mineralische Phase Tobermorit ($C_5S_6H_9$) [63]. Die Ausbildung des Tobermorits hat sowohl Vor- als auch Nachteile. Einerseits wird durch die Reaktion des Tobermorits mit dem Portlandit der $Ca(OH)_2$ -Gehalt verringert und der Ringraum besser abgedichtet [64]. Andererseits reduziert sich durch den verringerten $Ca(OH)_2$ -Gehalt der Alkalischutz des Zementsteins, wodurch die Futterrohre im Laufe der Jahre durch die korrosiven Lagerstättenwässer angegriffen werden können [65].

Bei Temperaturen über 150 °C reagiert der Tobermorit unter Verbrauch von $Ca(OH)_2$ zu Xonotlit (C_5S_5H). Das Entstehen des Xonotlits verursacht aufgrund seiner geringeren Dichte ein Schwinden des Zementsteins und damit Gefährdung der Dichtigkeit des Ringraums. Eine Dotierung des Tobermorits mit Aluminiumionen verhindert die Ausbildung des Xonotlits [66-69].

Die aluminatischen Phasen weisen bei erhöhten Temperaturen ebenfalls eine andere Zusammensetzung auf als bei Raumtemperatur. Die Abwesenheit des Sulfats führt oberhalb 80 °C zu einer direkten Ausbildung des bis 210 °C stabilen Katoits (C_3AH_6). Steigt die Temperatur auf über 210 °C, zerfällt der Katoit zu $Ca(OH)_2$ und der orthorhombischen Phase C_4A_3H [53].

Außerdem weist der Ettringit bei hohen Temperaturen und Drücken eine verringerte Stabilität auf. Anders als bei Raumtemperatur, wo sich unter Wasserabgabe Monosulfat bildet, entsteht bei hohen Temperaturen das amorphe Zerfallsprodukt, sog. Metaettringit, welches einen deutlich geringeren Wassergehalt (11 - 13 Wassermoleküle) als Ettringit aufweist [70, 71].

3.3. Additive für die Tiefbohrzementierung

Bei der unkonventionellen Bohrung nach Kohlenwasserstoffen werden schnell Temperaturen von 250 °C und Drücke von 2000 bar erreicht [72, 73]. Zusätzlich zu den technisch anspruchsvollen Bedingungen muss bei der unkonventionellen Förderung die Zementschlämme horizontale Strecken von mehreren 1000 m zurücklegen. Dies macht den Einsatz chemischer Zusatzmittel wie Hydratationsverzögerer, Wasserretentionsmittel (WRM), Stabilisierer, Fließmittel und Entschäumer notwendig [74, 75].

3.3.1. Hydratationsverzögerer

Hydratationsverzögerer werden eingesetzt, um ein frühzeitiges Abbinden des Zements bei hohen Temperaturen und Drücken zu verhindern. Dies ermöglicht, dass die eingesetzte Zementschlämme auch bei Temperaturen von 200 °C für mehrere Stunden fließfähig bleibt und über weite Strecken verpumpt werden kann. Üblicherweise wird eine Verarbeitungszeit von 6 bis 8 h angestrebt [76]. Die verzögernde Wirkung der Additive lässt sich auf unterschiedliche Mechanismen zurückführen [77-81]:

1. Calcium-Komplexierung – Die Komplexbildung von Ca^{2+} -Ionen verringert die in der Porenlösung vorliegende Ca^{2+} -Konzentration zur Bildung der Hydratphasen.

2. Oberflächenadsorption – Durch Adsorption des Verzögerers auf dem partiell hydratisierten Zementkorn erfolgt das weitere Kristallwachstum der Hydratationsprodukte diffusionskontrolliert oder wird gänzlich unterbunden.
3. Unlösliche Calciumkomplexe – Die Abscheidung unlöslicher Calciumkomplexe auf der Zementkornoberfläche führt zu einer Diffusionsbarriere und einer verzögerten Hydratation der Klinkerphasen.

Bei Zirkulationstemperaturen des Bohrlochs (bottomhole circulating temperature, BHCT) von bis zu 122 °C werden modifizierte Lignosulfonate eingesetzt. Durch den Zusatz von Boraten oder Borsäuren kann der Wirksamkeitsbereich auf bis zu 315 °C ausgedehnt werden [20, 82]. Der Wirkmechanismus dieser Zusätze beruht auf der Ausbildung unlöslicher Ca^{2+} -Komplexe auf der Partikeloberfläche, die den Wasserzutritt an die Zementkornoberfläche und damit die Hydratation behindern.

Bei Temperaturen bis 177 °C kann ein synthetisches Copolymer basierend auf 2-Acrylamido-tert-butylsulfonsäure (ATBS) und Acrylsäure (AA) eingesetzt werden. Durch Kombination mit Weinsäure kann die Verzögerungszeit dabei deutlich verlängert werden. Der Mechanismus beruht auf der Komplexierung der Ca^{2+} -Ionen, wodurch die Ausbildung der Hydratphasen reduziert wird. Über denselben Mechanismus wirkt auch ein auf ATBS und Itaconsäure basierendes Copolymer. Aufgrund der höheren Anzahl an Carboxylatgruppen kann dieses Copolymer sogar bei Temperaturen bis 250 °C Ca^{2+} -Ionen effektiv komplexieren und verzögert so die Ausbildung der C-S-H Phasen. **Abbildung 6** zeigt die chemischen Strukturen der genannten Verzögerer.

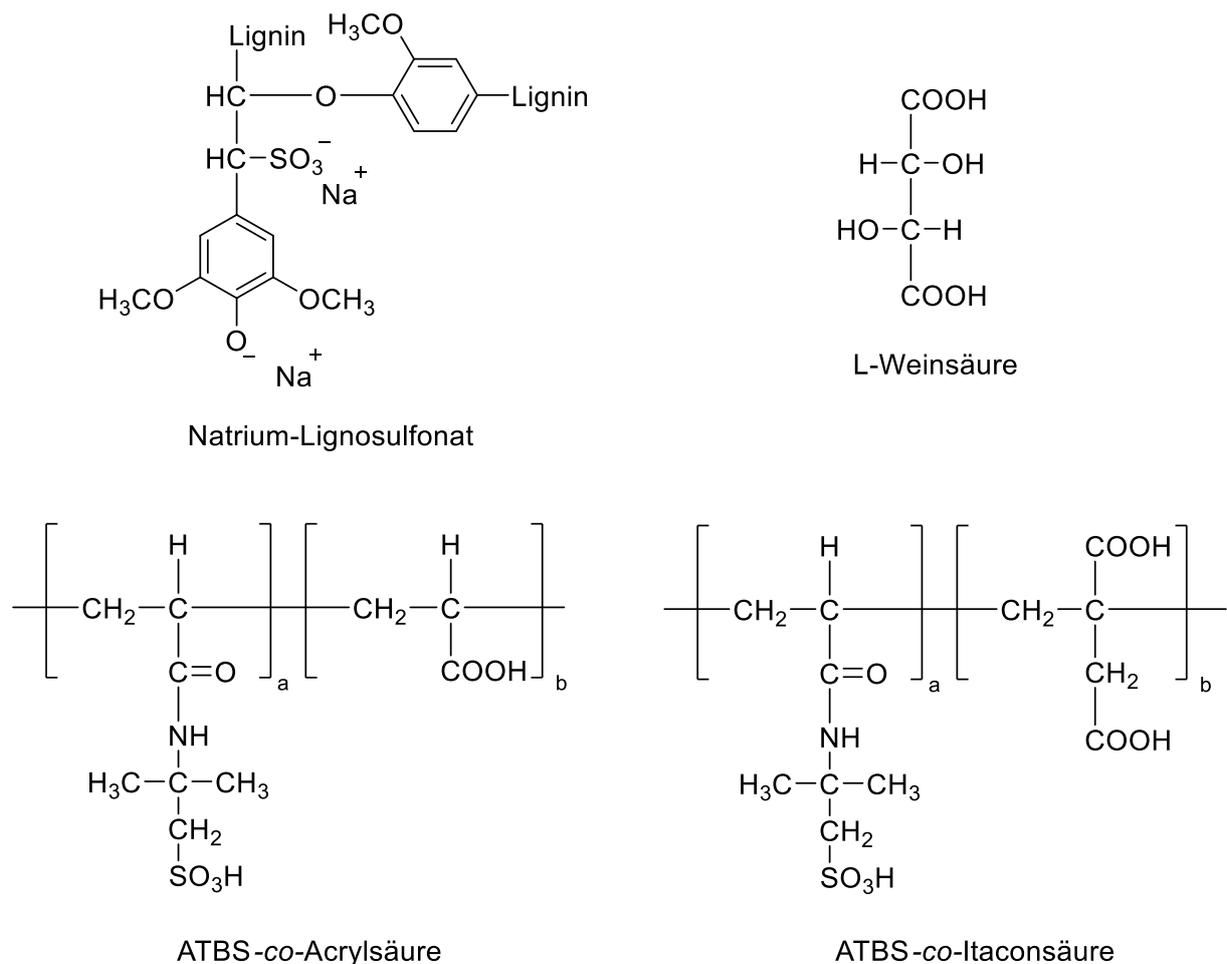


Abbildung 6: Chemische Strukturen verschiedener Hydratationsverzögerer für Tiefbohrzement.

3.3.2. Wasserretentionsmittel

Während der Zementierung der Rohrtouren muss die Zementschlämme entlang poröser Gesteinsformationen mit variabler Permeabilität verpumpt werden. Damit aufgrund der Druckdifferenz zwischen der Gesteinsformation und der Zementschlämme diese während des Verpressens nicht dehydratisiert, müssen Wasserretentionsmittel (WRM) hinzugesetzt werden [83]. Der Verlust an Wasser in der Zementschlämme wäre mit einem starken Anstieg der Viskosität und damit abnehmender Verarbeitbarkeit verbunden. Eine weitere Konsequenz ist das unvollständige Abbinden des Zementmantels, welche die Gefahr eines Kontakts der

unterschiedlichen Lagerstättenfluide oder eine Migration der zu fördernden Kohlenwasserstoffe stark begünstigt [20].

Wasserretentionsmittel lassen sich in zwei unterschiedliche Klassen einteilen: in Feststoffe und wasserlösliche Polymere (sowohl natürliche als auch synthetische). Zu den Feststoffen zählen Bentonit, Latexdispersionen basierend auf Vinylidenchlorid, Polyvinylacetat oder Styrol-Butadien-Copolymeren und Polyvinylmikrogele. Mit Ausnahme der Styrol-Butadien-Latexdispersion werden diese vor allem im niederen bis mittleren Temperaturbereich bis 120 °C eingesetzt [84, 85]. Der Wirkmechanismus dieser Feststoffe beruht, anders als der der wasserlöslichen Polymere, auf der Ausbildung eines dünnen Filterkuchens, der das weitere Austreten von Flüssigkeit verhindert.

Die Verwendung von Latexdispersionen weist neben der Wasserretentionswirkung weitere Vorteile wie die Erhöhung der Dichtigkeit und der Biegezugfestigkeit des Zementmantels auf [86, 87].

Das aufgrund seiner Umweltverträglichkeit und des guten Kosten-/Nutzenfaktors heutzutage mengenmäßig am häufigsten eingesetzte wasserlösliche Wasserretentionsmittel ist das naturstoffbasierte Polymer Hydroxyethylcellulose (HEC), dessen begrenzte Temperaturstabilität bis 140 °C jedoch als Nachteil angesehen wird. Mit steigender Dosierung an HEC in der Zementschlämme nimmt auch die verdickende Wirkung des Polymers stark zu [88, 89].

Die synthetischen wasserlöslichen Wasserretentionsmittel lassen sich weiter in nichtionische, anionische und kationische Polymere unterteilen.

Polyethylenimin (PEI) zählt zu den kationischen Polymeren, welches bis 225 °C wirksam ist [20]. Niedermolekulares PEI weist eine lineare Struktur auf, wogegen das als WRM eingesetzte hochmolekulare PEI aus hochverzweigten Einheiten besteht. Hochmolekulares Polyethylenimin weist ein Molverhältnis zwischen primären, sekundären und tertiären Aminogruppen von zumeist 1 : 2 : 1 auf [90, 91]. Zur optimalen Entfaltung der Wasserretentionswirkung muss der Zementschlämme ein anionisches Fließmittel, z.B. AFS, zugesetzt werden [92]. Dabei tritt eine synergistische Wechselwirkung zwischen den kationischen Aminogruppen des PEI und den anionischen Sulfonatgruppen des AFS auf, die eine physikalische Verstopfung

des Porenraums verursacht. Ein großer Nachteil dieser Kombination ist, dass sie die Sedimentation der Zementpartikel begünstigt.

Am meisten beschrieben in der Literatur sind anionische synthetische WRM, die auf 2-Acrylamido-tert-butylsulfonsäure (ATBS) als Monomer basieren [93]. Diese synthetischen Polymere wurden über die letzten Jahre das Additiv der Wahl, wenn hocheffiziente Ergebnisse erzielt werden sollten. Die Eigenschaften der Polymere können je nach Anwendungsfeld so modifiziert werden, dass sie auch eine dispergierende Wirkung aufweisen. So beschrieben Tiemeyer et al. die Synthese und den Wirkmechanismus eines verflüssigenden WRM. Dabei handelt es sich um ein Forpolymer, das auf ATBS, N,N-Dimethylacrylamid (NNDMA), Allyloxy-2-hydroxypropan-sulfonsäure (AHPS) und Acrylsäure sowie einer geringen Menge N,N'-Methylenbisacrylamid (NMBA) basiert. Die hohe anionische Ladung der Carboxylatgruppe der Acrylsäure führt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Zementpartikel und damit einer Dispergierung, während das Monomer AHPS die Temperaturstabilität bis auf 200 °C erhöht. NMBA wurde eingesetzt, um das Molekulargewicht zu erhöhen und damit die Wasserretentionswirkung zu verbessern [73, 94].

Insbesondere das Copolymer aus ATBS und NNDMA findet aufgrund seiner Ca^{2+} -Stabilität, nicht verzögernden Wirkung und Temperaturstabilität bis 180 °C in der Bohrindustrie Anwendung [95-98]. Die Wasserretentionswirkung lässt sich auf die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoff am Stickstoff des Amids im ATBS und der Carbonylgruppe im NNDMA zurückführen, welche eine hohe Steifheit des linearen Polymers bewirken [99]. Nachteil des ATBS-NNDMA-Copolymers ist seine stark verdickende Wirkung auf die Zementschlämme bei Raumtemperatur.

Damit die Rheologie der Zementschlämme mit verdickenden Additiven in einem günstigen Bereich liegt, muss der Zementschlämme ein Dispergiermittel hinzugefügt werden, welches jedoch nicht nur die Kosten erhöht, sondern auch die Formulierung der Zementschlämme durch den Einsatz mehrerer Komponenten kompliziert werden lässt.

Die chemischen Strukturen der Wasserretentionsmittel können **Abbildung 7** entnommen werden.

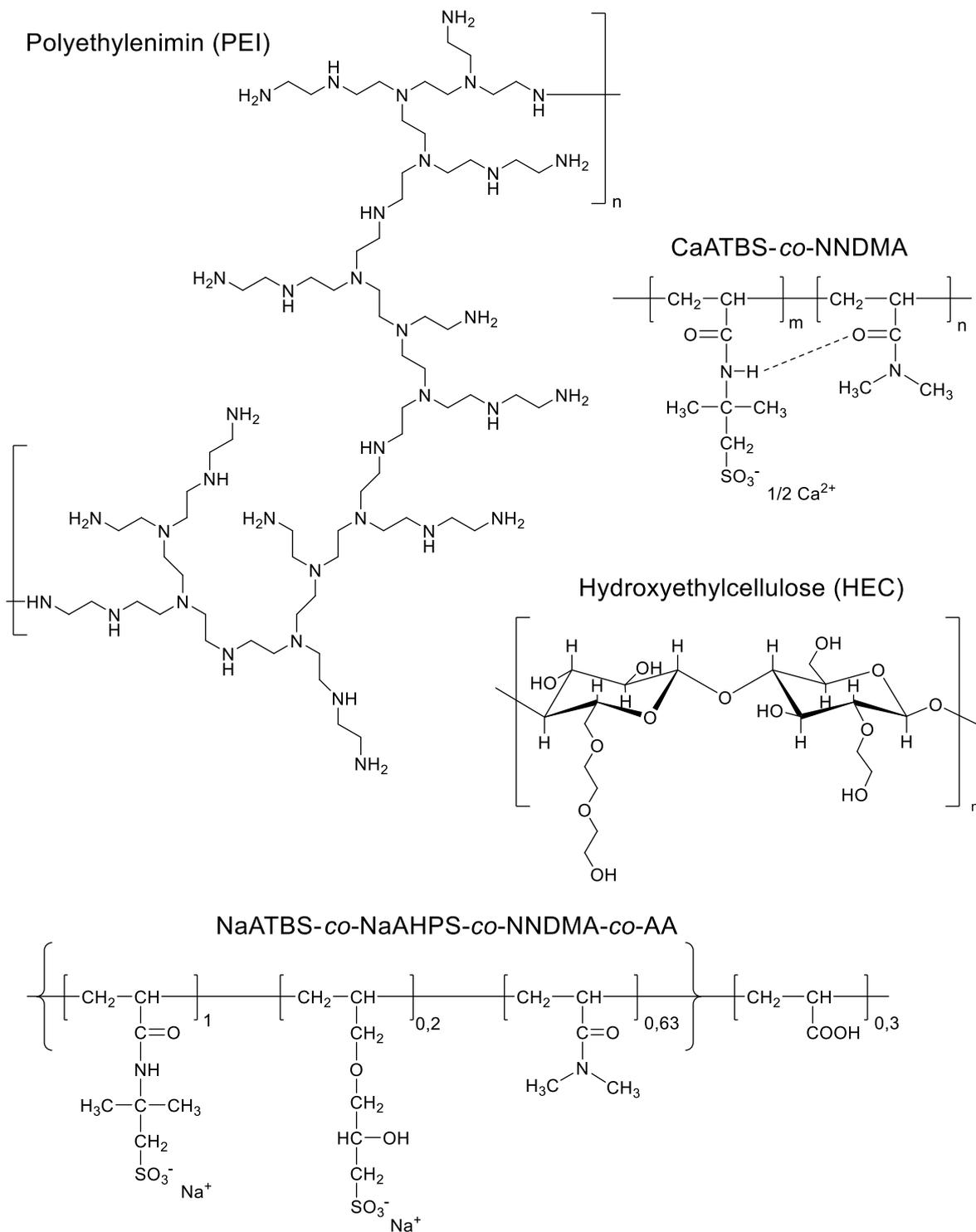


Abbildung 7: Chemische Strukturen der Wasserretentionsmittel Polyethylenimin (PEI), CaATBS-co-NNDMA, NaATBS-co-NNDMA-co-NaAHPS-co-AA und Hydroxyethylcellulose (HEC).

3.3.3. Stabilisierer

3.3.3.1. Wirkungsweise von Stabilisierern

Eine Instabilität der Zementschlämme kann in zwei Formen, unabhängig voneinander oder meist zusammen, auftreten:

- Sedimentation der Zementpartikel.
- Ausbildung von freiem Wasser („free water“).

Sedimentation beschreibt das Absetzen der schwereren Zementpartikel unter Ausbildung eines Dichtegradienten des ausgehärteten Zementsteins. Mit zunehmender Separation der Suspension kann sich aufgrund des hohen Dichteunterschieds zwischen Wasser und Zement eine Schicht an freiem Wasser ausbilden. Dabei sammelt sich Wasser im oberen Teil des Ringraums. Wird das Wasserbindevermögen im oberen Teil überschritten, bildet sich eine Schicht an freiem Wasser.

Eine Folge der Sedimentation und des freien Wassers ist die Bildung von unerwünschten Kanälen im ausgehärteten Zementstein, welche die Integrität (Dichtigkeit) des Zementmantels und damit die Sicherheit der Öl- bzw. Gasbohrung gefährden (**Abbildung 8**) [100].

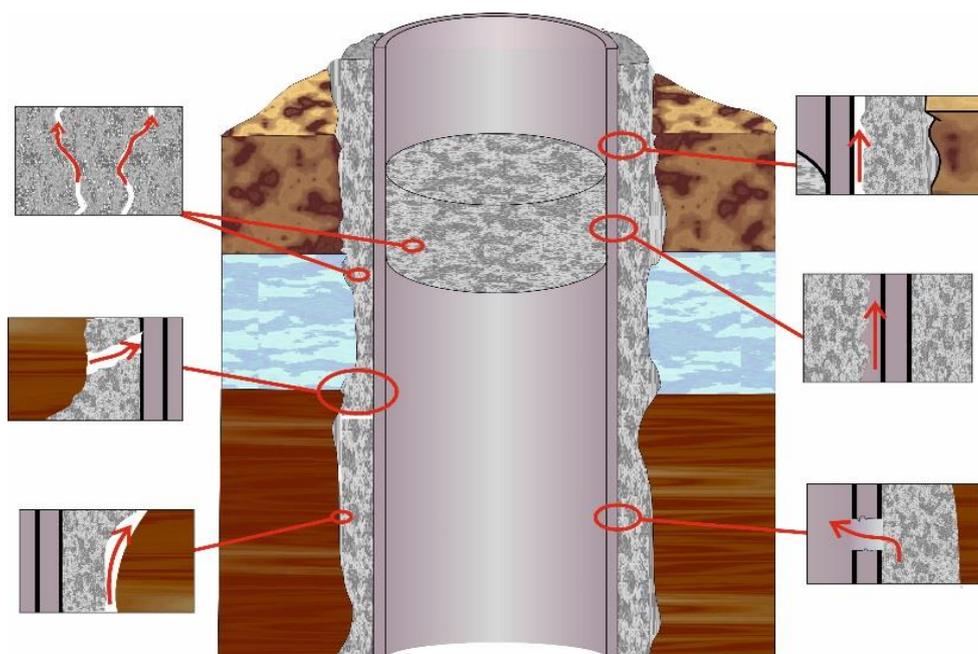


Abbildung 8: Gas-Migration durch den Zementmantel zum Bohrlochkopf [101].

Der Einsatz von Stabilisierern ermöglicht es die Fließgrenze zu erhöhen, dadurch die Tragfähigkeit der Schlämme für die Zementpartikel zu verbessern und ihr Absetzen zu verhindern.

Unter der Annahme, dass Zementschlämmen ein Strömungsverhalten aufweisen, das sich mit dem eines Bingham Fluids annähern lässt, können die Fließgrenze (YP) und die plastische Viskosität (PV) aus Messungen der Schubspannung (τ) bei bekannter Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) berechnet werden (**Gleichung 3**). Die Schergeschwindigkeit ist dabei direkt proportional zur Drehzahl. Der Umrechnungsfaktor ist von der Geometrie des verwendeten Hohlkörpers (siehe **Kapitel 4.4.3**) abhängig.

$$\tau = YP + PV \cdot \dot{\gamma}$$

Mit τ = Schubspannung

YP = Fließgrenze (yield point)

PV = plastische Viskosität

$\dot{\gamma}$ = Schergeschwindigkeit

Gleichung 3: Lineare Gleichung zur Beschreibung des Verhaltens eines Bingham Fluids.

3.3.3.2. Stabilisierer für den Niedertemperaturbereich bis 150 °C

Da eine starke Korrelation zwischen einer guten Wasserretentionswirkung und der Stabilität einer Zementschlämme liegt, werden häufig Wasserretentionsmittel auch als Stabilisierer eingesetzt [102]. Ihre Wirkung beruht auf einer Verdickung der Zementschlämme und damit einer Erhöhung ihrer Fließgrenze.

So weist der bedeutendste Vertreter der feststoffbasierten Wasserretentionsmittel, das Schichtsilikat Bentonit, durch seine wasserabsorbierende Eigenschaft auch einen stabilisierenden Effekt auf die Zementschlämme auf. Nach Wasserkontakt schwillt Bentonit auf ein Vielfaches seines ursprünglichen Volumens an und beeinflusst damit Viskosität, Gelstärke und Fließgrenze der Zementschlämme und damit deren segregierende Eigenschaften. Bentonit

gehört zur Gruppe der Tonminerale Smektit, $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, welche aus zwei tetraedrischen Silikatschichten bestehen, die durch eine oktaedrische Aluminatschicht getrennt sind. Mit zunehmender Bentonit-Konzentration wird jedoch die Druckfestigkeit und die Porosität des Zementsteins negativ beeinflusst [103].

Seit den 1960er Jahren werden hochmolekulare, mikrobielle Biopolymere als Stabilisierer eingesetzt. Wichtige Vertreter sind Welan Gum und Diutan Gum (**Abbildung 9**). Beide erhöhen durch Absorption des Porenwassers die Fließgrenze der Zementschlämme. Im Vergleich zu Welan Gum weist Diutan Gum ein höheres Molekulargewicht und damit einen höheren Einfluss auf die Viskosität der Zementschlämme auf [104]. Bei Bohrlochtemperaturen oberhalb $135\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzen sich diese Biopolymere [105].

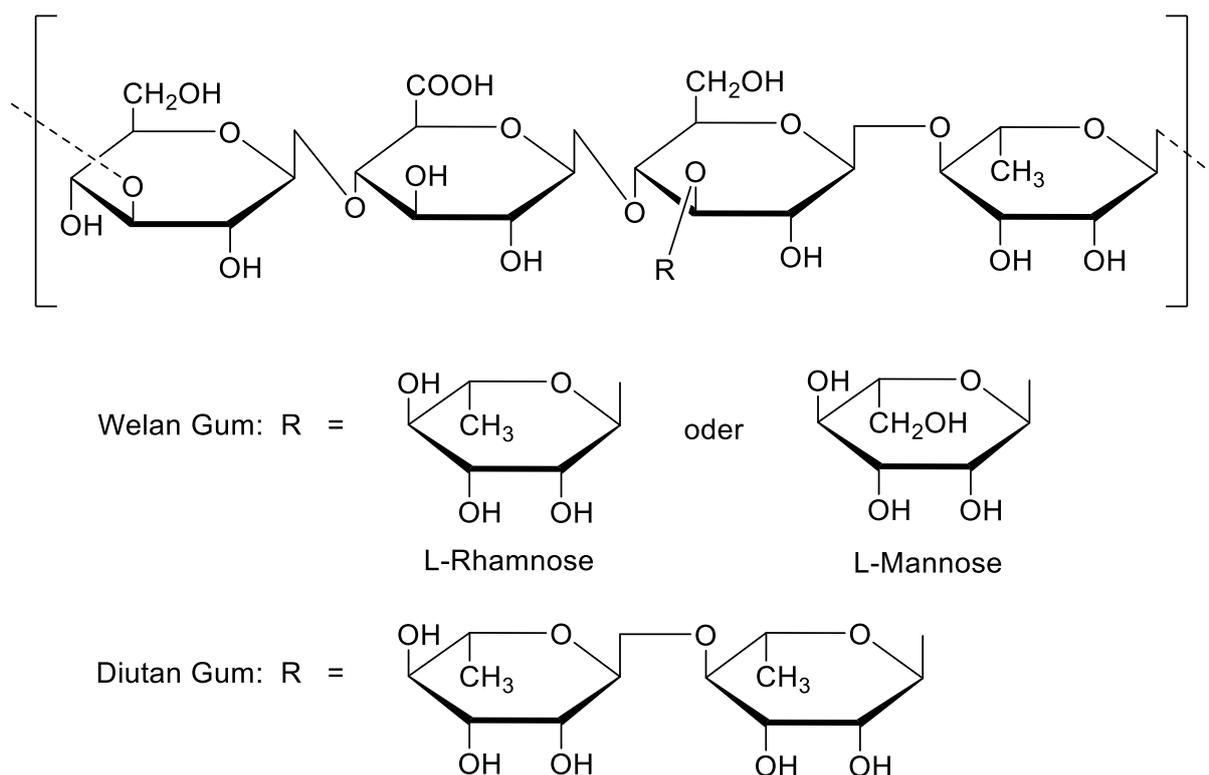


Abbildung 9: Chemische Strukturen von Welan Gum und Diutan Gum.

Zu den synthetischen Polymeren, die Zementschlamm stabilisieren, zählt das Copolymer CaATBS-co-NNDMA, das in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt. Dabei gilt: je höher das

Molekulargewicht, desto höher der Einfluss auf die Viskosität und damit auf die Tragfähigkeit der Zementschlämme.

Die Monomere ATBS und NNDMA werden bevorzugt aufgrund ihrer hydrolytischen Stabilität und ihres guten Preis-Leistungs-Verhältnisses eingesetzt [106, 107]. Das Polymer wird über freie radikalische Copolymerisation der beiden Monomere in wässrigem Medium und anschließender Trocknung des Polymers über einen Walzentrockner hergestellt.

3.4. Problematik der thermischen Verdünnung

Gewöhnlich werden bei Gas- oder Ölbohrungen Bohrtiefen von mehreren tausend Metern erreicht. Mit zunehmender Teufe des Bohrlochs nehmen die Temperatur (um 0,6 - 1,6°F / 100 ft bzw. 1,1 - 2,9 °C / 100 m) und der Druck zu. So können sogar Temperaturen von 250 °C erreicht werden [108].

Mit zunehmender Temperatur unterliegt die zu verpumpende Zementschlämme der sogenannten thermischen Verdünnung, eine Verringerung der Viskosität, welche dem Arrhenius-Gesetz folgt [109]. Wird die Temperatur einer Zementschlämme von beispielsweise 25 °C auf 120 °C erhöht, verringert sich deren Viskosität um ein Zehnfaches. Die Zementschlämme verliert ihre Tragfähigkeit und die Zementpartikel setzen sich ab [110]. Diese Sedimentation wird durch die thermisch induzierte Teilchenbewegung der Zementpartikel begünstigt, da die elektrostatische Anziehungskraft der entgegengesetzt geladenen Zementpartikel überwunden wird.

Erschwerend kommt bei Horizontalbohrungen hinzu, dass migrierendes Wasser in der Zementschlämme bei unzureichender Stabilisation nur kurze Wege an die Oberseite der Rohrtour zurücklegen muss und sich entlang der oberen Formation ansammeln kann. Ab einem gewissen Punkt infolge der Sedimentation der Partikel kann der hydrostatische Druck der Zementschlämme denjenigen der umgebenden Formationen unterschreiten. Daraus kann eine Kommunikation der unterschiedlichen gas- bzw. flüssigkeitsführenden Schichten resultieren und die Langzeitstabilität des Bohrlochs wird nicht gewährleistet. Im Falle von

Erdgas kann es sogar zu einem späteren Zeitpunkt zu einer unkontrollierten Migration des explosionsfähigen Gases an die Bohrlochoberfläche kommen [20, 111].

Bei Horizontalbohrungen muss außerdem besonders darauf geachtet werden, dass die Zementschlämme viskos genug ist, um den Bohrschlamm aus der Rohrtour zu verdrängen. Gleichzeitig darf die „equivalent circulating density“ (ECD) durch Zusatz der Additive nicht zu hoch werden. Denn eine zu hohe ECD kann zu Rissbildung und einem Zusammenbruch der umgebenden Gesteinsformation führen [102, 112].

Die hohen Temperaturen und Drücke, die langen Horizontalstrecken sowie die ungewöhnlichen Gesteinsvorkommen erschweren das Zementieren der Bohrlöcher. Deshalb ist es umso wichtiger, dass die Grundlagen der Zement- und Additivchemie verstanden werden, der Zementiervorgang ausreichend geplant und vor allem auch die formulierte Zementschlämme genauestens untersucht wird. Nur so kann sicher gestellt werden, dass aus den unkonventionellen Lagerstätten lange wirtschaftlich gefördert werden kann [102].

3.5. Hochtemperatur-Stabilisierer in der Tiefbohrzementierung

Die gängigen Stabilisierer üben bei Raumtemperatur eine verdickende Wirkung auf die Zementschlämme aus, weshalb ihre Dosierung nur begrenzt erhöht werden kann. Denn die notwendige Dosierung der Stabilisierer für eine sedimentationsfreie Zementschlämme bei hohen Temperaturen verdickt die Zementschlämme zu stark, als dass sie sich problemlos im Feld anmischen lassen würde.

Ein Großteil der bekannten Stabilisierer werden außerdem bei Temperaturen > 150 °C unwirksam. Zu den Polymeren, die nur begrenzt eingesetzt werden können, zählen die Biopolymere Welan Gum und Diutan Gum, da sie sich bereits bei 135 °C zersetzen [105]. Guar Gum, welches mit Boraten vernetzt ist, weist zwar eine gute Mischbarkeit bei Raumtemperatur auf, nach Aufbrechen der Vernetzungen zeigt es jedoch nur eine Wirksamkeit bis 150 °C [113].

Cellulose-Derivate sind, ähnlich wie mikrobielle Biopolymere, aufgrund ihrer verdickenden Wirkung limitiert bezüglich ihrer Dosierung.

Auch synthetische Additive unterliegen der extremen thermischen Verdünnung bei Temperaturen oberhalb 150 °C, die es erforderlich macht, eine hohe Dosierung an Additiv einzusetzen. Eine Folge der hohen Dosierung ist eine sehr hohe Anfangsviskosität.

Der Zusatz von Bentonit kann der thermischen Verdünnung entgegen wirken, dieser zeigt aber erhöhte Sensibilität gegenüber anderen Additiven und Salzen (z.B. Ca^{2+}) sowie einen erhöhten Wasseranspruch [114].

Außerdem wurde versucht die Rheologie durch eine optimierte Partikelgrößenverteilung der Zementpartikel zu beeinflussen, wodurch eine stabile Zementschlämme durch die gezielte Wechselwirkung zwischen den Partikeln bei 182 °C erzielt werden kann. Dadurch wird laut Williams et al. die Anwendung polymerbasierter Stabilisierer obsolet [115].

Für Temperaturen über 150 °C wurden bisher nur wenige Additiv-Konzepte präsentiert. Im Jahr 2012 publizierte Pavlock et al., dass im Haynesville Schiefergestein ein modifizierter Styrol-Butadien-Latex verwendet wurde. Durch dessen Einsatz konnte Sedimentation der Zementpartikel und die Ausbildung von freiem Wasser verhindert sowie das Wasserretentionsvermögen verbessert werden, ohne die Mischbarkeit der Zementschlämme unter Oberflächenbedingungen zu beeinträchtigen [112]. Bereits früher wurde darüber berichtet, wie Styrol-Butadien-Latex als Additiv zur Verhinderung der thermischen Verdünnung von Zementschlämmen bei Temperaturen von bis zu 204 °C eingesetzt werden kann [116]. Problematisch ist dabei unter anderem, dass die Latex-Dispersion im flüssigen Zustand an der Förderstelle gehandhabt werden muss.

Doan et al. präsentierten Cellulosederivate (CMHEC, MHEC), welche eine gute Temperaturstabilität aufweisen und aufgrund ihrer größeren Partikelgröße länger zum Hydratisieren brauchen. Dadurch kann der Energieverbrauch während des Anmischens verringert werden. Innerhalb von Laboruntersuchungen wiesen diese eine Temperaturstabilität von bis zu 176 °C auf. [64, 105].

2016 synthetisierten Lu et al. ein auf Amiden basiertes Polymer mit einem Molekulargewicht von 5×10^6 Da, das sowohl anionische als auch kationische sowie hydrophobe Moleküleinheiten aufwies. Die verwendeten Monomere umfassen Acrylamid, ATBS, Styrol, Acrylsäure und quartäre Ammoniumsalze. Das Polymer wurde durch Interkalation in ein anorganisches Material, vermutlich layered double hydroxide (LDH), mit einem Verhältnis von Polymer zu Interkalationsmaterial von 1:10, deaktiviert. Das interkalierte Polymer wird dann mit steigender Temperatur infolge von Anionenaustausch freigesetzt und über synergistische Wechselwirkungen zwischen dem anorganischen Material und dem freigesetzten Polymer wird ein Netzwerk gebildet, das die Sedimentation der Zementpartikel verhindert. Die von Lu et al. vorgestellten Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Das außergewöhnliche ist, dass die Konsistenz (Viskosität) der getesteten Zementschlämme (**Abbildung 10**, blaue Kurve) erstaunlich ideal horizontal verläuft und keinerlei thermischen Einflüssen unterliegt [117]. Dies ist das von der Industrie angestrebte ideale Verhalten einer Tiefbohrzementschlämme. Über eine maximale Anwendungstemperatur dieses Stabilisierers wird keine Auskunft gegeben.

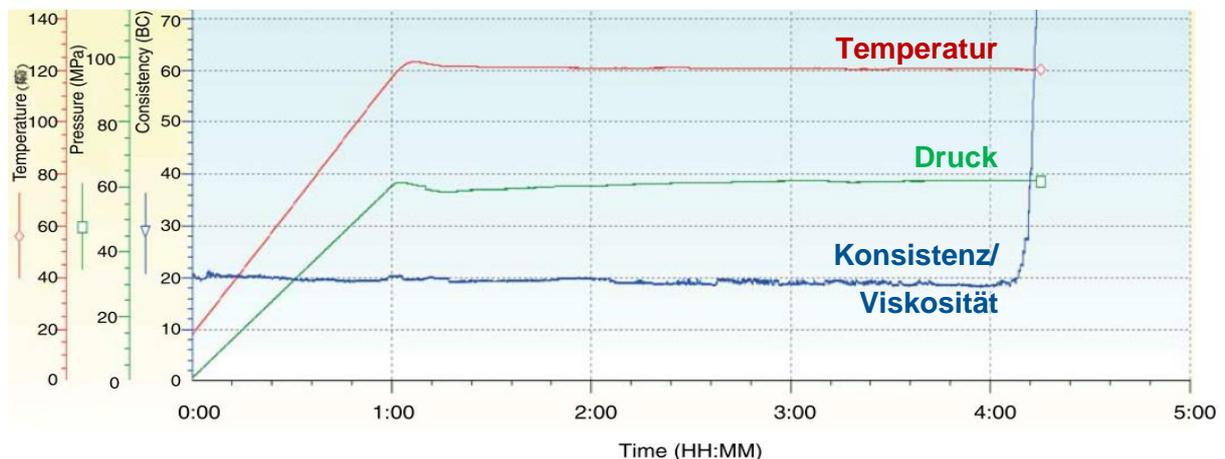


Abbildung 10: HT/HP Konsistometer-Test einer Zementschlämme mit dem von Lu et al. vorgestellten Stabilisierer-Konzept, getestet bei 120 °C [117].

Zu **Abbildung 10** noch folgende Erläuterungen: dort liegt das Messergebnis eines sogenannten Hochtemperatur/Hochdruck Konsistometer-Tests vor. Die blaue Kurve beschreibt den Verlauf der Konsistenz bzw. Viskosität der Zementschlämme, während die Temperatur (in rot) und der Druck (in grün) auf die gewünschten Zielwerte erhöht werden. Sobald die Zieltemperatur und -druck erreicht sind, wird die Zementschlämme bei den gegebenen Bedingungen weiter gerührt und aufgezeichnet, wann die Schlämme anzusteifen beginnt (starker Anstieg der blauen Kurve). Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität einer Schlämme ohne HT Stabilisierer üblicherweise stark ab (sog. „thermal thinning“, siehe **Kapitel 5.1**).

Das schlüssigste Konzept für einen HT-Stabilisierer für Bohrlochtemperaturen $> 150\text{ °C}$ stellen Funkhouser et al. vor. Gemäß ihrem Konzept wird ein synthetisches, vernetztes Polymer über inverse Emulsionspolymerisation bei einem möglichst hohen Gehalt an Monomeren ($> 50\text{ M.-%}$ in wässriger Lösung) hergestellt, um ein konzentriertes vernetztes Gel zu erhalten [118]. Die monofunktionalen Vinylmonomere werden während der Synthese mit di- oder polyfunktionalen Amid-, Ester- oder Orthoester-Verbindungen vernetzt. Wichtig ist dabei, dass die synthetisierten vernetzten Polymere kein Wasser absorbieren und die Zementschlämme dadurch verdicken. Die eingefügten Verknüpfungseinheiten hydrolysieren im basischen Milieu der Zementschlämme und bei Temperaturen über 115 °C über eine basenkatalysierte Esterhydrolyse (Verseifung). Das freigesetzte Polymer löst sich in Wasser und verdickt die Zementschlämme, wodurch dem „thermal thinning“ entgegengewirkt und ein Absetzen der Zementpartikel verhindert wird.

Bezüglich der chemischen Vernetzung verfassten Funkhouser et al. zwei unterschiedliche Patente. In dem einen werden Orthoester-Verbindungen als Vernetzer beschrieben, während in dem anderen Ester- und Amidverbindungen verwendet werden [113, 119]. Die Orthoester-Verbindungen werden bevorzugt, da diese labiler im neutralen und schwach basischen Medium sind und deshalb schneller hydrolysieren.

Im Fall der mit Orthoestern vernetzten Polymere kann eine Auswahl an verschiedensten Vinylmonomeren für die Hauptkette dienen. Dazu zählen N-substituierte Acrylamide, wie N,N-

Dimethylacrylamid (NNDMA) sowie 2-Acrylamido-tert-butylsulfonsäure (ATBS) oder N-Vinylformamid oder auch 1-Vinyl-2-Pyrrolidon, u.v.m. [113].

In einem weiteren, bereits fallengelassenen Patent von Funkhouser et al. wird die chemische Zusammensetzung eines vernetzten Copolymers genauer beschrieben. Mittels eines primären Vernetzers (Polyethylenglycol-200-Dimethacrylat, PEG-200-DMA) und eines sekundären Vernetzers (N,N'-Methylenbisacrylamid, NMBA) werden die beiden monofunktionalen Vinylmonomere NNDMA und ATBS vernetzt [119].

Abbildung 11 zeigt den Konsistenzverlauf einer von Funkhouser et al. beschriebenen Schlämme, die 0,4 % des mit Orthoestern vernetzten HT-Stabilisierers enthält. Über sogenannte off/on-Zyklen (d.h. Aus- und wieder Einschalten des Konsistometer-Motors) wird überprüft ob die Zementschlämme eine ausreichende Stabilität aufweist und keine Sedimentation auftritt. In **Abbildung 11** zeigt ein off-Zyklus von 30 min eine geringfügige Instabilität der Schlämme, denn nach dem Anschalten des Motors wird ein leichter Anstieg der Konsistenz („spike“) durch Aufrühren von abgesetztem Zement verzeichnet.

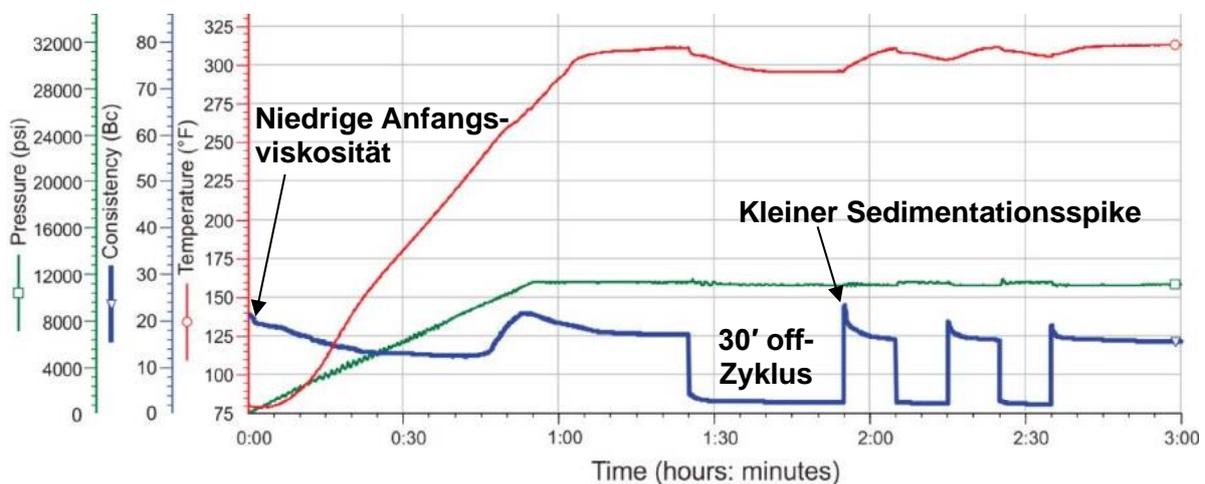


Abbildung 11: HT/HP Konsistometer-Test mit off/on-Zyklen einer Zementschlämme mit einem HT-Stabilisierer nach Funkhouser et al. [118]. Zusammensetzung der Schlämme (bwoc): API Class H, 35 % Silicamehl, 0,7 % Verzögerer, 0,7 % Co-Verzögerer, 0,5 % Wasserretentionsmittel, 0,4 % HT-Stabilisierer, 0,25 % Fließmittel.

Bei starker Sedimentation würde der Konsistenzverlauf wie in **Abbildung 12** aussehen. Dort führt der fehlende HT-Stabilisierer in der Zementschlämme nach einem off-Zyklus zu einer starken Auslenkung des Paddels („spike“), welche ein Absetzen der Zementpartikel indiziert. Der Ausschlag im Konsistenzverlauf rührt daher, dass die sedimentierten Zementpartikel das Paddel beim Wiederanschalten des Motors für eine kurze Zeit (einige Sekunden) in Position halten.

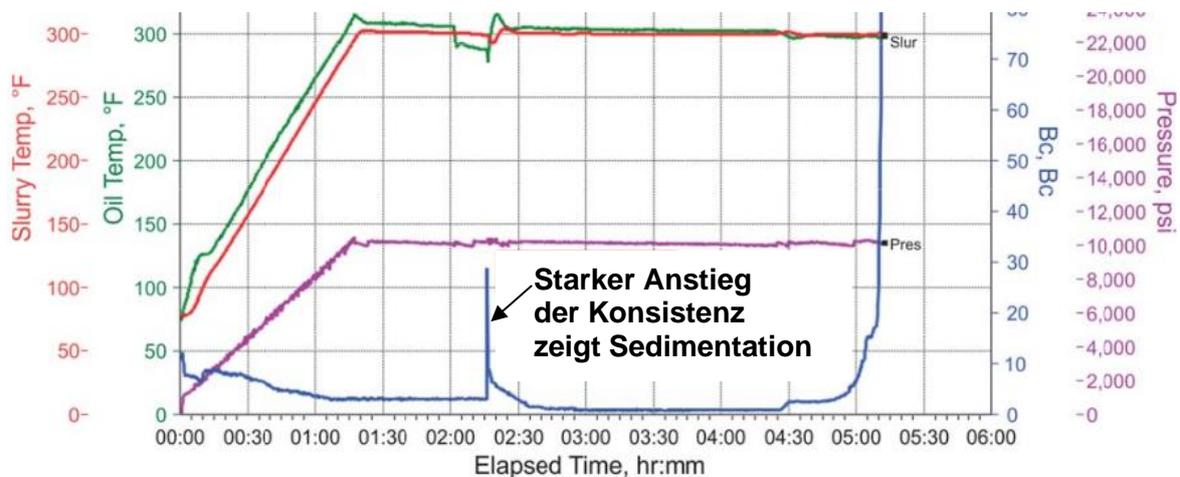


Abbildung 12: HT/HP Konsistometer-Test einer Zementschlämme ohne HT-Stabilisierer, welcher Sedimentation des Zements zeigt [112].

Da das Polymer großtechnisch nicht reproduziert werden konnte, wurde es nach ersten Anfangserfolgen wieder aufgegeben. Auf Grund dessen wird immer noch eine nachhaltige Lösung für das dringende Problem der Sedimentation von Zementschlämmen bei Temperaturen über 150 °C benötigt, ohne dass die Mischbarkeit der Zementschlämme an der Oberfläche beeinträchtigt wird. Die derzeit existierende technologische Lücke stellt ein erhebliches Gefahrenpotential für alle Bohrungen im Hochtemperaturbereich, und davon vor allem für Horizontalbohrungen, dar.

Die in dieser Arbeit behandelten Additiv-Konzepte zur Verhinderung von Sedimentation basieren auf der Deaktivierung funktioneller Gruppen und wurden anhand verschiedenster Literaturquellen entwickelt.

Mögliche Ansätze sind:

- Physikochemische Deaktivierung durch Einsatz von Polyelektrolytkomplexen (PEC) hergestellt aus anionischen und kationischen Polyelektrolyten [92, 120, 121]. Als starker anionischer Polyelektrolyt dient das sulfonierte Copolymer CaATBS-co-NNDMA. Die kationischen Polyelektrolyte werden bezüglich ihrer kationischen Ladung variiert (PEI, PAH, Acrylamid-MAPTAC-Copolymer).
- Chemische Vernetzung eines sulfonierten Terpolymers mit Diestern und Diamiden mittels inverser Suspensionspolymerisation, ähnlich dem vorher beschriebenen Konzept von Funkhouser et al.. Über basenkatalysierte Hydrolyse zersetzt sich das vernetzte Polymer und stabilisiert so bei hohen Temperaturen die Zementschlämme [113, 122].
- Mechanische Deaktivierung eines viskosifizierenden CaATBS-NNDMA-Copolymers (hier eingesetzt als Stabilisierer) durch Verkapselung in einer Matrix aus Naturlatex mittels einer Kombination aus Sprüh- und Walzentrocknung. Eine derartige mechanische Deaktivierung ist aus anderen Industriebereichen bekannt und wird dort erfolgreich eingesetzt [123-129].

3.6. Konzepte zur Deaktivierung von Stabilisierern

3.6.1. Temporäre Deaktivierung durch Polyelektrolytkomplexe

Eines der Konzepte zur Deaktivierung der Stabilisierer, welche in dieser Arbeit behandelt werden, beruht auf der physikochemischen Deaktivierung durch Ausbildung von Polyelektrolytkomplexen.

Allgemein sind Polyelektrolyte (PE) wasserlösliche Makromoleküle mit hoher ionischer Ladung. Viele der Additive, die in Zementschlämmen in der bauchemischen Industrie oder im Ölfeld eingesetzt werden, sind Polyelektrolyte [130]. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Adsorption auf der Zementkornoberfläche durch ihre geladenen Polymerfragmente im basischen Milieu der Zementschlämme [131].

Polyelektrolyte (PE) lassen sich in starke und schwache Polyelektrolyte unterteilen. Starke PE sind Polymere, die unabhängig vom pH-Wert des umgebenden Mediums immer geladen sind. Beispiele dafür sind das Natriumsalz des Polystyrolsulfonats (Polyanion) oder das Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Polykation), siehe **Abbildung 13** [132-134].

Bei schwachen PE hingegen ist die Ladung und somit ihre Löslichkeit abhängig vom pH-Wert des umgebenden Mediums. Gängige schwache PE sind Polyacryl- oder Polymethacrylsäure (Polyanionen) oder Polyethylenimin (Polykation) [134-136].

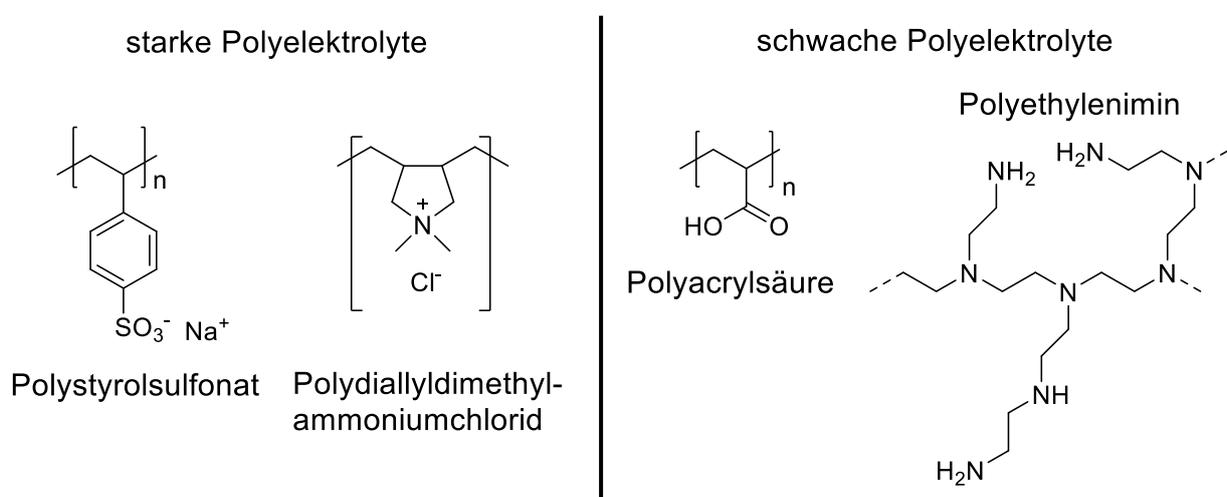


Abbildung 13: Beispiele für starke und schwache Polyelektrolyte.

Werden gegensätzlich (anionisch und kationisch) geladene Polyelektrolyte gemischt, bilden sich durch elektrostatische (Coulomb) Wechselwirkung sogenannte Polyelektrolytkomplexe (PEC) aus [137]. Die Bildung der PEC wird durch Freisetzung der assoziierten Gegenionen der Makromoleküle unter Entropiezunahme begünstigt [138]. Zusätzlich wird das gebildete Polyelektrolytnetzwerk durch hydrophobe Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert [139]. Charakteristisch für die molekulare Morphologie der PEC sind geordnete Kettenstrukturen, welche leiterähnlich aufgebaut sind und ungeordnete Einheiten (sog. „Röhrei“-Domänen) aufweisen [134, 140, 141].

Dabei sind die Eigenschaften und die makromolekulare Morphologie der PEC stark abhängig von der Ladungsstöchiometrie, dem Molekulargewicht der verwendeten Polyelektrolyte und der umgebenden Lösung [142].

In der Pharmazie und Biomedizin finden Polyelektrolytkomplexe bei der gezielten Übertragung von Genmaterial, Arznei-Wirkstoffen oder Impfstoffen breite Anwendung [143-146]. In der Ölförderung werden Nanopartikel auf Basis von Polyelektrolytkomplexen zur verzögerten Freisetzung von „enzyme breaker“ für Fracturing Fluide eingesetzt. Die schützende Polyelektrolytkomplex-Hülle ist aus dem Wasserretentionsmittel Polyethylenimin und Dextransulfat aufgebaut [147, 148]. Der Polyelektrolytkomplex verzögert die Freisetzung des „breakers“ und schützt diesen während des Verpumpens vor dem stark alkalischen pH-Wert und dem Einfluss der Temperatur. Des Weiteren kann im Rahmen der Ölförderung durch Ausbildung von PEC auf Basis von Polyvinylsulfonat (PVS) und Polyethylenimin die Lebensdauer des Ablagerungsinhibitors PVS im Vergleich zum freien PVS verlängert werden [149]. Aber auch zur Verkapselung von Wasserretentionsmitteln in der Tiefbohrzementierung können Polyelektrolytkomplexe eingesetzt werden. Im Jahr 2019 publizierten Andersen et al., dass durch Ausbildung einer PEC-Hülle die anfängliche Viskosität der Zementschlämme ohne Einbußen bezüglich der Wasserretentionswirkung herabgesetzt werden kann. Dabei wurden ein primäres Wasserretentionsmittel und zugleich Geliermittel (CMHEC), ein sekundäres Wasserretentionsmit-

tel und zugleich Verdicker (PEI) sowie ein Verzögerer, zugleich „friction reducer“ (Polyacrylsäure, PAA) kombiniert. Die CMHEC wurde in einer PEC-Nanopartikel-Hülle aus PEI und PAA verkapselt, dadurch der Wasserzutritt zur CMHEC limitiert und die Freisetzung verzögert [150]. PEI als schwacher Polyelektrolyt in neutralem Medium weist im sauren Milieu einen stark kationischen Charakter auf [151]. Durch die Protonierung der Aminogruppen liegt das Makromolekül, verglichen zum ungeladenen PEI, in einer gestreckten Konformation vor.

Die Ausbildung von PEC des PEI mit anionischen Additiven (Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd oder Aceton-Formaldehyd-Sulfit Polykondensate), selbst im basischen Milieu der Zementschlämme, ist Grund für die gute Wasserretentionswirkung des PEI [92].

Auf Basis dessen soll in dieser Arbeit das Konzept der Deaktivierung durch Bildung von Polyelektrolytkomplexen zweier verdickender Wasserretentionsmittel, nämlich dem CaATBS-co-NNDMA und dem Polyethylenimin, untersucht werden. CaATBS-co-NNDMA fällt aufgrund seiner vom umgebenden Medium unabhängigen Ladung in die Kategorie der starken PE, wohingegen PEI ein schwaches PE repräsentiert. In Abhängigkeit des pH-Werts fällt ein PEC durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen den anionischen und kationischen Einheiten der Polyelektrolyte im sauren pH-Bereich aus.

Zusätzlich wird der Einfluss von starken kationischen Polyelektrolyten unterschiedlicher kationischer Ladung, basierend auf Acrylamid und (3-Trimethylammoniumpropyl) methacrylamidchlorid (Visiomer® MAPTAC), getestet.

Die getrockneten PEC-Agglomerate sollen dann durch Dissoziation im Zement (bei pH > 12,5) zeitlich gestaffelt nach und nach freigesetzt werden (**Abbildung 14**).

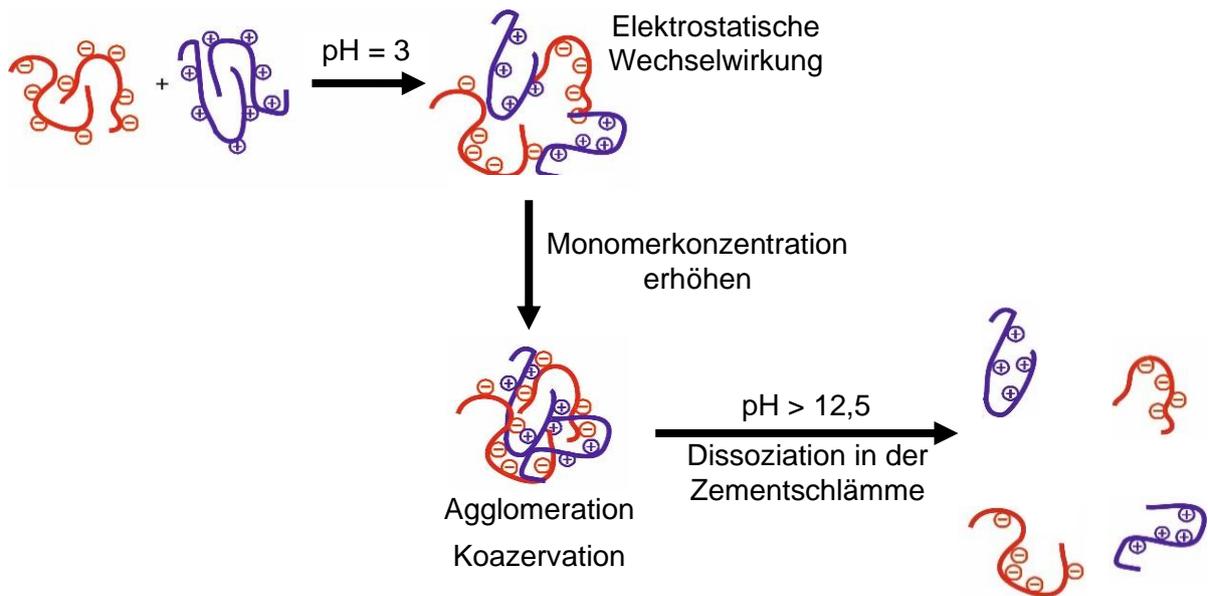


Abbildung 14: Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes im sauren Milieu und seine Dissoziation in der Zementschlämme (pH > 12,5).

3.6.2. Chemische Deaktivierung durch Vernetzung

3.6.2.1. Freie radikalische Polymerisation

In der Bauchemie werden aus olefinischen Verbindungen mit Hilfe der radikalischen Polymerisationsreaktion eine Vielzahl an Additiven hergestellt, so auch das ATBS-NNDMA-Copolymer. **Abbildung 15** veranschaulicht die grundlegenden Schritte der radikalischen Polymerisationsreaktion [152].

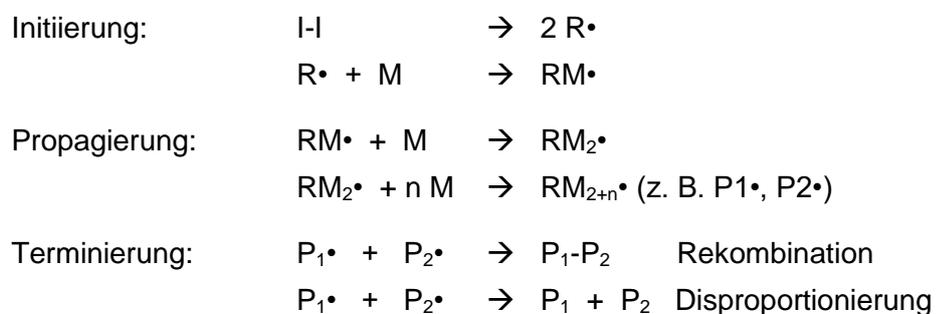


Abbildung 15: Allgemeines Schema zur Initiierung, Propagierung und Terminierung der freien radikalischen Polymerisation.

Durch Zugabe geringer Mengen eines Initiators (I-I) wird die Kettenreaktion der Polymerisation gestartet. Der Zerfall des Initiators zum Start der radikalischen Polymerisation kann thermisch, photochemisch oder durch Redoxreaktion erfolgen, wobei thermische Initiatoren die gebräuchlichsten sind. Sie zerfallen bei erhöhter Temperatur in Radikale ($R\bullet$), auch Primärradikale genannt. Typische Vertreter sind Azoverbindungen, anorganische oder organische Peroxide, Persulfate oder Persäuren [153].

Ein Primärradikal $R\bullet$ greift die Doppelbindung eines Monomers M an, wodurch das Kettenwachstum durch Addition des Primärradikals an dessen Doppelbindung beginnt. Durch Reaktion des dabei gebildeten Makroradikals $RM\bullet$ mit einer weiteren Monomer-Einheit wird das Polymerkettenwachstum propagiert. Das Kettenwachstum wird so lange fortgesetzt, bis durch Aufeinandertreffen zweier Makroradikale $P_1\bullet$ und $P_2\bullet$ die Wachstumsreaktion abgebrochen wird. Der Abbruch (Terminierung) erfolgt normalerweise auf zwei unterschiedliche Arten, durch Kombination oder durch Disproportionierung zweier Polymerradikale $P_1\bullet$ und $P_2\bullet$. Während bei der Kombination eine gesättigte Kohlenwasserstoffverbindung gebildet wird, entstehen bei der Disproportionierung unter Übertragung eines Wasserstoffatoms eine ungesättigte und eine gesättigte Verbindung [154].

Polymere, die über freie radikalische Polymerisation hergestellt werden, besitzen zumeist eine breite Molmassenverteilung, welche mittels des Polydispersitätsindex (PDI) veranschaulicht wird. Die Molmassenverteilung eines Polymers wird nicht nur durch die Art der Termination beeinflusst, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Konzentration der Reagenzien (Monomer, Initiator) [155]. Außerdem beeinflusst die Viskosität der Polymerisationslösung die Reaktionsgeschwindigkeit, welche sowohl für die Kontrolle der Diffusion der Reaktanden als auch den Wärmetransport innerhalb der Reaktionslösung mitverantwortlich ist.

Während der freien radikalischen Polymerisation des CaATBS-co-NNDMA in Lösung nimmt die Viskosität mit wachsendem Umsatz stark zu. Durch die verringerte Beweglichkeit der Makroradikale nimmt die Wahrscheinlichkeit der Kettenabbruchreaktion ab. Die Folge dessen

ist eine starke Zunahme der Radikalkonzentration, welche zu einer Beschleunigung der Polymerisation führt. Diese Selbstbeschleunigung der Polymerisation wird auch Trommsdorf-Norrish Effekt (Gel-Effekt) genannt [154]. Zusätzlich besteht durch die unkontrollierte Selbstbeschleunigung die Möglichkeit der Ausbildung einer unerwünschten bimodalen Molmassenverteilung (vgl. Anhang **Abbildung A.1**).

3.6.2.2. Heterogene radikalische Polymerisation

Aufgrund der steigenden Viskosität während der freien radikalischen Polymerisation werden die in **Kapitel 5.4** beschriebenen Polymere durch Wasser-in-Öl-Suspensionspolymerisation (sog. inverse Suspensionspolymerisation), eine Variante der heterogenen radikalischen Polymerisation, hergestellt.

Durch den Einsatz eines Lösungsmittels, in dem das Reaktionsmedium unlöslich ist, kann bei heterogenen radikalischen Polymerisationen die Viskosität der Reaktion unabhängig vom Umsatz gestaltet werden. Ebenfalls lassen sich dadurch hohe Molmassen erzielen, womit die anfängliche Löslichkeit der Polymere in der Zementschlämme herabgesetzt wird [156].

Weitere Vorteile der heterogenen Polymerisationsreaktion sind, dass diese Reaktionsart einfacher kontrollierbar ist, einen besseren Umsatz aufweist (**Abbildung 16**) und das Polymerisat in Perlforn vorliegt und damit leichter abzutrennen ist. Außerdem wird die während der Polymerisation freigesetzte Energie zuverlässig durch das umgebende Medium abgeführt [154, 157].

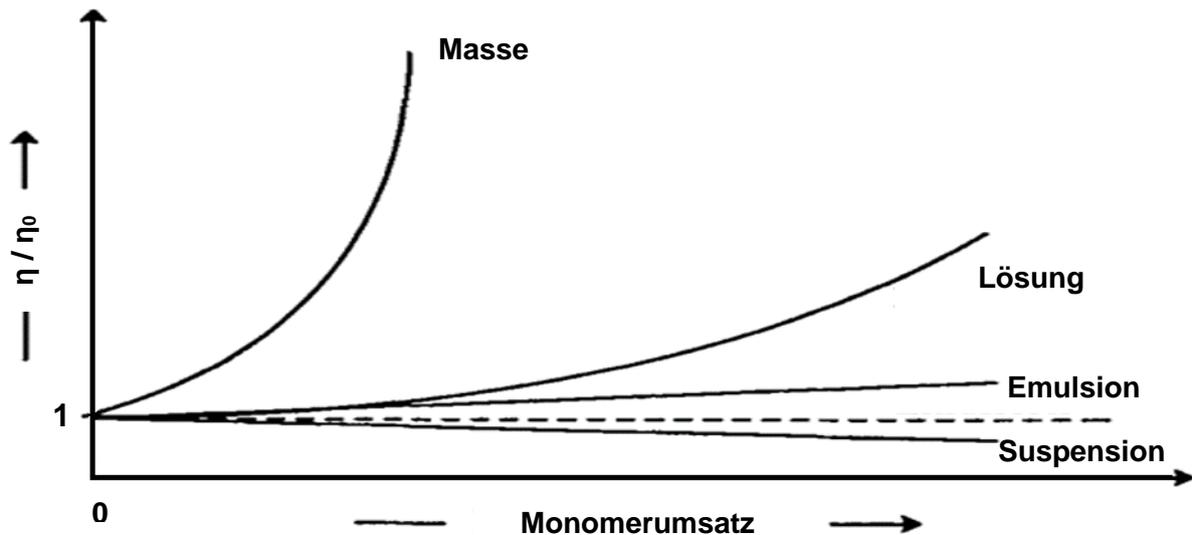


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Monomerumsatz und Viskositätsverhältnisse bei unterschiedlichen Polymerisationsarten (Abb. 10-18 in [154]).

Es wird zwischen unterschiedlichen Arten der heterogenen Polymerisation unterschieden, nämlich der Suspensions-, Emulsions- oder Dispersions- sowie Fällungspolymerisation.

Bei allen liegt früher oder später eine Dispersion zweier nicht mischbarer Phasen vor. Neben Monomer und Initiator können auch Emulgatoren zugesetzt werden, welche die Monomertropfen stabilisieren. Abhängig von der resultierenden Partikelgröße wird der angewandte Prozess als Emulsions- ($< 1 \mu\text{m}$) oder Suspensionspolymerisation ($> 1 \mu\text{m}$) bezeichnet [158].

Nach Arshady können Polymerisationen von Vinyl-Monomeren über folgende Kriterien in Suspensions-, Emulsions- oder Dispersions- sowie Fällungspolymerisation eingeteilt werden [158, 159]:

1. Ausgangsbedingung des Polymerisationssystems
2. Kinetisches Verhalten der Polymerisation
3. Mechanismus der Partikelbildung
4. Form und Größe der resultierenden Polymerpartikel

Anders als bei der Emulsions- und Suspensionspolymerisation sind bei der Dispersions- und Fällungspolymerisation sowohl das Monomer als auch der Initiator im Polymerisationsmedium gelöst. Das Polymerisationsmedium ist jedoch in beiden Fällen ein schlechtes Lösungsmittel für das resultierende Produkt. Mit fortschreitender Polymerisation erfolgt also ein Wechsel von einer homogenen Polymerisationsumgebung zu einem heterogenen System.

Abbildung 17 verdeutlicht das Zusammenspiel und die Einteilung der unterschiedlichen Techniken im Zusammenhang mit der Größe der während der Synthese entstehenden Partikel. Außerdem rät Ardashy dazu, die Terminologien der inversen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation zu vermeiden, und stattdessen diese als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Systeme zu bezeichnen. Auch weist er darauf hin, dass in der Literatur die verschiedenen Terminologien der heterogenen Polymerisationsreaktion häufig falsch verwendet werden [158].

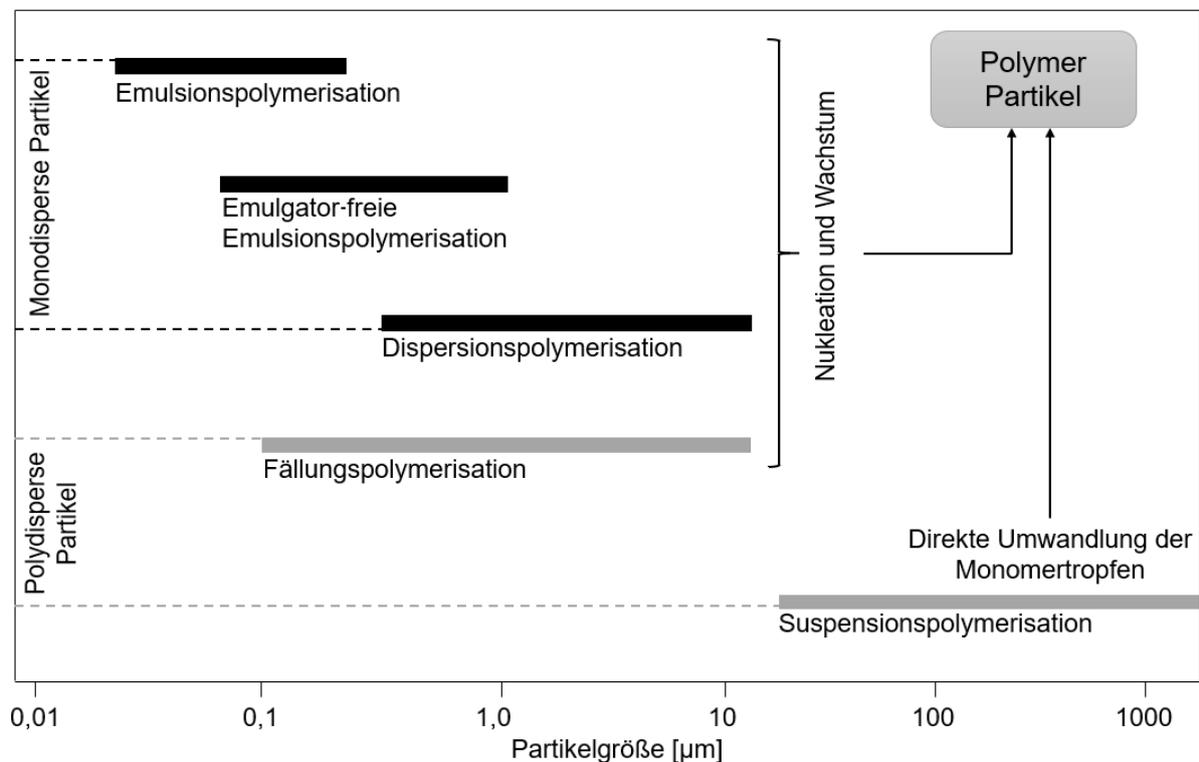


Abbildung 17: Allgemeine kinetische Merkmale und Partikelgrößen der verschiedenen heterogenen Polymerisationsprozesse; nach [158].

Eine Öl-in-Wasser-Suspensionspolymerisation beschreibt eine Polymerisation, bei der die wasserunlöslichen Monomere in Wasser mit einem Verhältnis von 0,1 – 0,5 emulgiert vorliegen. Zur Stabilisierung der kleinen Tröpfchen werden Emulgatoren zugesetzt.

Typische Beispiele für in der Industrie über Öl-in-Wasser polymerisierte Produkte sind Polystyrol oder Polyvinylchlorid. Über Wasser-in-Öl werden zum Beispiel Polyacrylamide oder wasserlösliche Polyacrylate synthetisiert [122, 158].

Ausschlaggebend für die Größe der Partikel ist die eingesetzte Emulgatorkonzentration. Bei einer Wasser-in-Öl-Polymerisation werden Emulgatoren mit einem HLB-Wert zwischen 4 und 8 eingesetzt. Der HLB-Wert beschreibt das Verhältnis der lipophilen und hydrophilen Einheiten in einem Molekül zueinander und damit die Grenzflächenaktivität des Tensids. Nach *Griffin* wird der HLB-Wert nach **Gleichung 4** berechnet [160, 161]:

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M}$$

Mit M_h = Molmasse des hydrophilen Teils

M = Molmasse des gesamten Moleküls

Gleichung 4: Berechnung des HLB-Werts nach *Griffin*.

Der HLB-Wert wird 0, wenn alle Gruppen im Molekül lipophil sind. Moleküle mit einem HLB-Wert < 3 lösen sich nicht in Wasser. Nach **Gleichung 4** kann der HLB-Wert maximal den Wert 20 annehmen und zwar dann, wenn alle Gruppen im Molekül hydrophil sind. Für Öl-in-Wasser-Anwendungen werden Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 benötigt [162].

Beispiele für gängige nichtionische Emulgatoren mit ihren berechneten HLB-Werten sind in **Tabelle 2** aufgelistet.

Tabelle 2: HLB-Werte gängiger Emulgatoren [162].

Produktname	Chemische Bezeichnung	HLB-Wert
Span 85	Sorbitantrioleat	1,8
Span 60	Sorbitanmonostearat	4,7
Span 40	Sorbitanmonopalmitat	6,7
Span 20	Sorbitanmonolaurat	8,6
Tween 85	Polyoxyethylensorbitantrioleat	11
Tween 80	Polyoxyethylensorbitanmonooleat	15
Tween 40	Polyoxyethylensorbitanmonopalmitat	15,6

Durch eine höhere Konzentration eines in der Ölphase löslichen Emulgators können durch Anwendung der Emulsionspolymerisation Partikelgrößen von 0,01 µm bis 1 µm erzielt werden [154]. Suspensionspolymerisationen generieren hingegen normalerweise Partikel in der Größenordnung 10 µm bis 2 mm [163].

3.6.2.3. Chemische Vernetzung

Die in dieser Arbeit chemisch vernetzten Polymere wurden mittels Wasser-in-Öl Suspensionspolymerisation in Form von ~ 1 - 2 mm großer Partikel hergestellt. Denn die durch Wasser-in-Öl Suspensionspolymerisation entstehenden Polymer-Partikel benötigen aufgrund ihrer geringeren Gesamtoberfläche eine längere Zeit zum Hydratisieren.

Durch Vernetzung kann das Molekulargewicht des betreffenden Polymers deutlich erhöht werden, wodurch dessen Löslichkeit und damit der verdickende Einfluss des Polymers stark abnehmen. Durch Einfügen thermisch sensibler Monomere, wie Ester- oder Amidverbindungen, können diese vernetzten Stellen mit steigender Temperatur (> 130 °C) im basischen Milieu über basisch katalysierte Hydrolyse (Verseifung) zersetzt werden (**Abbildung 18**) [164].

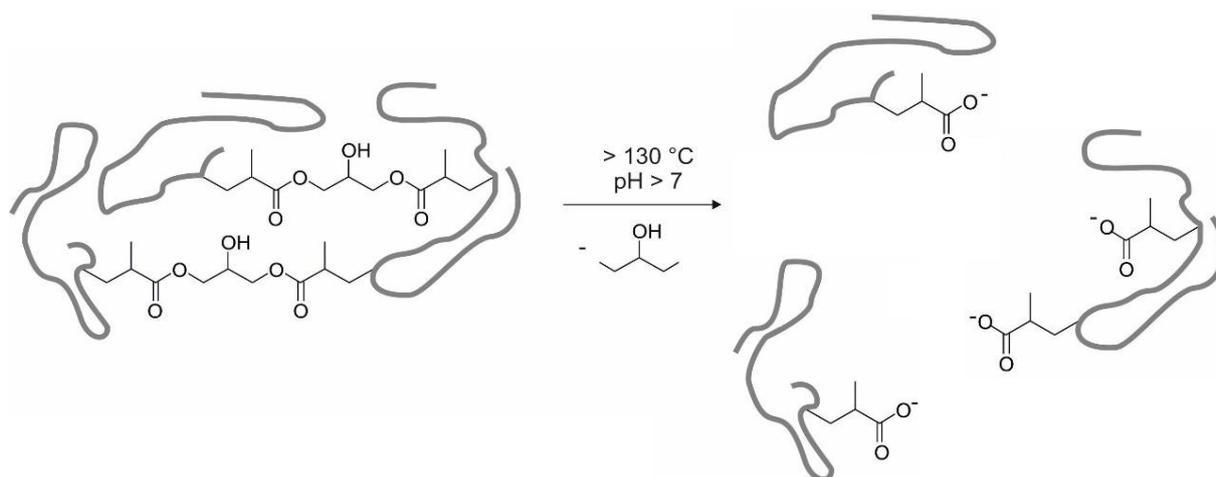


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Hydrolyse chemisch vernetzter Bereiche eines Polymers.

Im Gegensatz zur säurekatalysierten Hydrolyse von Estern ist die Verseifung irreversibel. Im ersten Schritt greift ein Hydroxidion am Carbonyl-Kohlenstoff an. Dieser Angriff verläuft reversibel. Entweder wird ein OH^- -Ion abgespalten und es entsteht der anfängliche Ester, oder der irreversible Weg der Abspaltung des OR^2 erfolgt. Die gebildete Carbonsäure wird anschließend im basischen Milieu zum Carboxylat deprotoniert. Aufgrund der Mesomerie-Stabilisierung endet die Reaktion beim Carboxylat, und der Ester kann durch erneuten Angriff eines Hydroxydions nicht wieder gebildet werden (**Abbildung 19**).

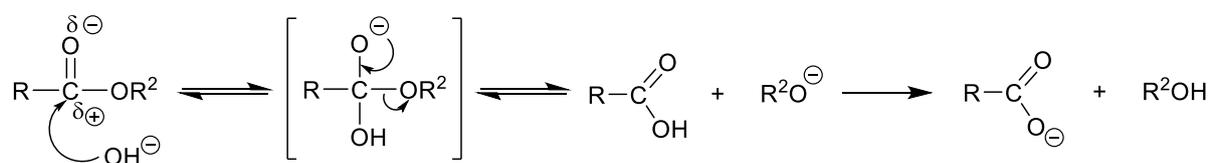


Abbildung 19: Irreversible basenkatalysierte Hydrolyse von Esterverbindungen.

Die Hydrolyse von Amidien ist vor allem für biologische Prozesse wichtig. So werden Peptide und Proteine sowohl säure- als auch basenkatalysiert hydrolysiert. Der Mechanismus verläuft ähnlich dem der Hydrolyse des Esters, jedoch deutlich langsamer. Das Hydroxydion greift

dabei am Carbonyl-Kohlenstoff an, und über eine tetraedrische Zwischenstufe wird ein Amin abgegeben (**Abbildung 20**).

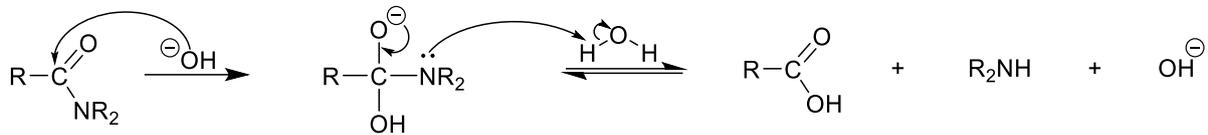


Abbildung 20: Irreversible basenkatalysierte Hydrolyse von Amidverbindungen.

Die chemische Vernetzung wird normalerweise zur Herstellung von Hydrogelen verwendet [165]. Hydrogele werden v.a. in der pharmazeutischen Industrie als Wirkstoff-Versorgungssystem und zur Gewebeentwicklung (tissue engineering) eingesetzt [166-168].

Die Polymerisation zu hochmolekularen, vernetzten Polymeren sollte bei möglichst hoher Monomerkonzentration heterogen durchgeführt werden, da bei Polymerisation in Lösung die einsetzbare Monomerkonzentration durch die entstehende Reaktionswärme limitiert ist. Außerdem tendiert ein in Lösung polymerisiertes, getrocknetes und gemahlenes Produkt dazu, bei Wasserkontakt stärker anzuschwellen [169]. Durch den Einsatz der Emulsionspolymerisation lassen sich Polymere mit geringerem Quellverhalten herstellen [118, 170, 171].

Hochmolekulare, in Emulsion polymerisierte Polyacrylamide sind aus der Erdölindustrie nicht mehr wegzudenken. Sie werden sowohl für Bohrspülungen als auch zur Verbesserung der Ausbeute von Erdölfeldern eingesetzt [172]. Dazu zählen die Anwendung in Fracturing Fluiden, die Verringerung der Reibung („friction reducers“) oder zur Reduzierung der Menge an mitgeführtem Wasser [173-175]. Die ungewollte Förderung von Wasser während der Ölproduktion kostet die Ölindustrie zusätzliche 45 Mrd. USD jährlich, die durch die Förderung, Entsorgung oder Rückführung des Wassers entstehen [176, 177]. Bei den Fracturing Fluiden werden, aufgrund ihrer guten Temperaturstabilität, synthetische Polymere basierend auf vernetzten Polyacrylamiden oder deren Derivaten verwendet. So kann garantiert werden, dass das Stützmittel („proppant“) vom Fracturing Fluid weit genug in die Gesteinsformation vordringen kann, um die generierten Haarrisse offen zu halten [178].

Werden hydrophobe Gruppen in das Polymer eingefügt, können bei Wasserkontakt intramolekulare und intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen hervorgerufen werden [179]. Ähnlich wie bei Micellen lagern sich die hydrophoben Moleküleinheiten zusammen, wodurch der hydrodynamische Radius des gelösten Polymers vergrößert und damit die Viskosität des umgebenden Mediums erhöht werden kann [180]. Normalerweise werden diese mit hydrophoben Einheiten modifizierten Additive zur verbesserten Ölförderung eingesetzt [181].

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit der chemischen Vernetzung über Ester und Amid-Verbindungen sowie die Verwendung eines hydrophoben Monomers genauer betrachtet und ihre Funktionalität als Stabilisierer in der Zementschlämme evaluiert.

3.6.3. Deaktivierung durch Verkapselung

3.6.3.1. Mikropartikel – Unterteilung und Herstellung

Eine weitere Möglichkeit der kontrollierten Substanzfreisetzung stellt die Verkapselung dar. Die Beschichtung oder Verkapselung von Wirk- oder Geschmacksstoffen spielt eine zentrale Rolle in der Medizin- oder Lebensmittelindustrie. Dabei kann eine gezielte Freisetzung bestimmter Wirkstoffe erzielt, aber auch die Trennung inkompatibler Komponenten vorgenommen werden. Unabhängig vom Einsatzgebiet wird immer eine Hülle oder Wandung um einen zu schützenden Kern gelegt [182-184].

Grundsätzlich werden Mikropartikel in Mikrokapseln und mikrosphärische Partikel unterteilt (siehe **Abbildung 21**).

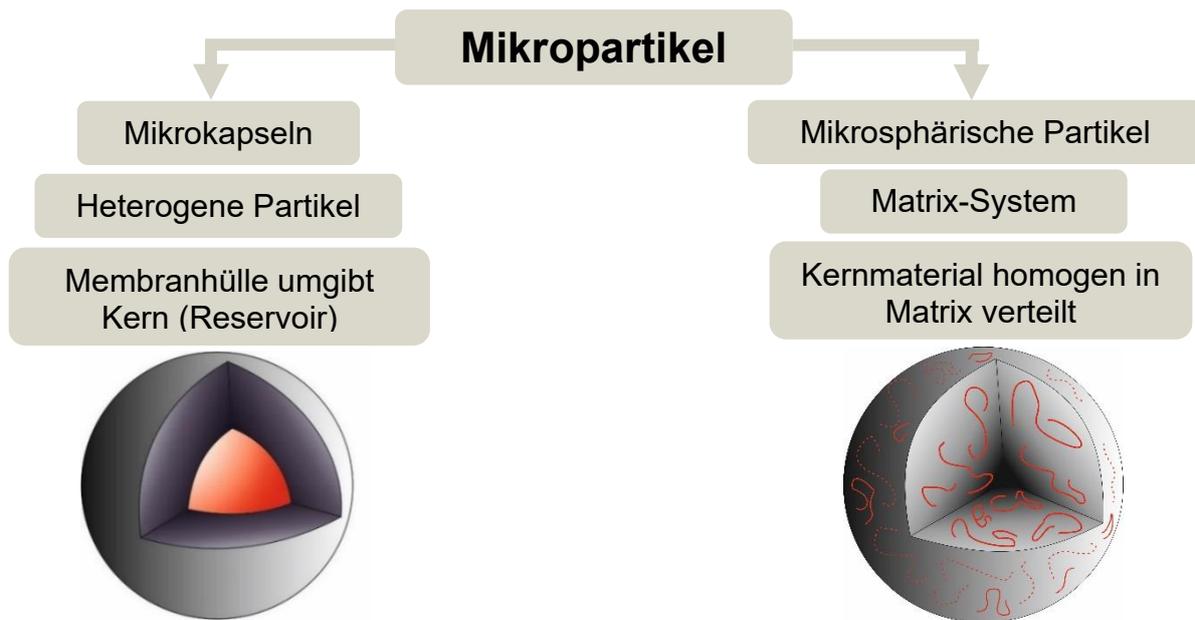


Abbildung 21: Unterteilung von Mikropartikeln in Mikrokapseln und mikrosphärische Partikel.

Diese beiden Partikel unterscheiden sich in der Art der Verkapselung [185]. Bei Mikrokapseln, zu denen auch sog. Core-Shell-Partikel zählen, handelt es sich um mono- oder polynuklide Kapseln (**Abbildung 22**), in welchen Gas, Feststoff oder Flüssigkeit von einer festen Hülle umgeben sind [186]. Spricht man jedoch von mikrosphärischen Partikeln (microspheres), sind Matrixsysteme gemeint, in welchen das Kernmaterial homogen in einer Matrix eingebettet ist [187].



Abbildung 22: Mono- und polynuklide Mikrokapseln; (a) mononuklides Core-Shell-Partikel, (b) mononuklides Core-Shell-Partikel mit mehreren Beschichtungen; (c) polynuklides Core-Shell-Partikel (nach [188]).

Diese Mikropartikel können über chemische oder mechanische Beschichtungsmethoden erhalten werden. **Abbildung 23** zeigt eine Auswahl der gängigen Methoden zur Herstellung von Mikropartikeln.

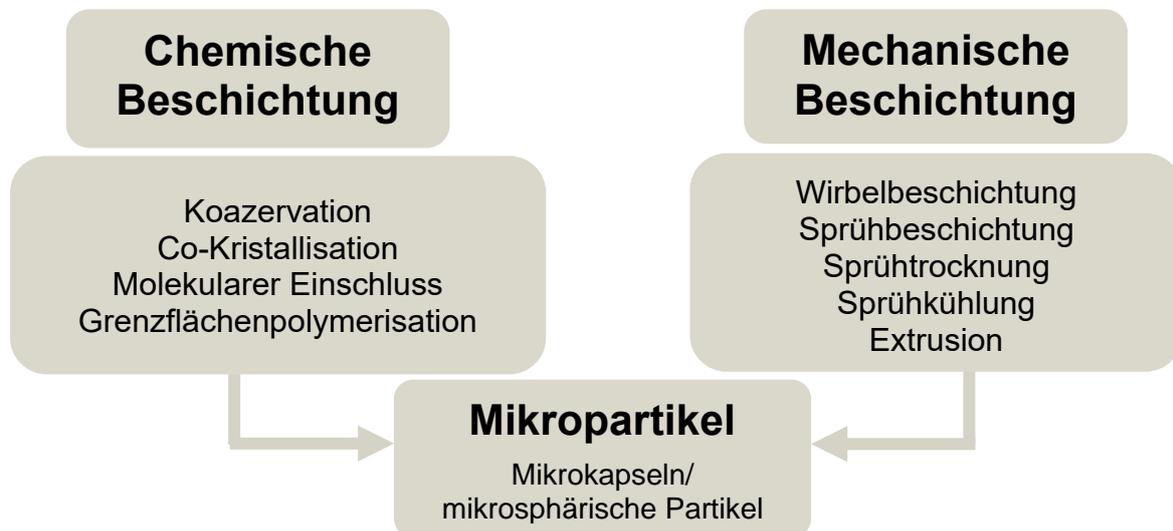


Abbildung 23: Unterschiedliche Beschichtungsmethoden zur Herstellung von Mikropartikeln; nach [189].

Abhängig vom Aggregationszustand des zu verkapselnden Materials wird die passende Beschichtungsmethode und das geeignete Beschichtungsmaterial gewählt. Flüssige Komponenten werden in der Lebensmittelindustrie über Trocknungsprozesse beschichtet, dazu zählen Techniken wie Sprühtrocknung, Beschichtung im Wirbelbett, Schmelzvorgänge (melt injection) oder Extrusionsprozesse [190]. Für Extrusionsprozesse werden häufig 0,6 - 3 M.-% Alginatlösungen verwendet, die in Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen um den Kern vergelen [191]. Bei Wirbelbeschichtungsprozessen werden Feststoffpartikel in einer Wirbelschicht kontinuierlich oder im Batch bei einer bestimmten Temperatur mit einem zerstäubten Beschichtungsmaterial umzogen [192].

Verkapselung und Freisetzung der inkorporierten Substanz erfolgen dabei auf unterschiedliche Arten. Im Falle der Core-Shell-Partikel wird beispielsweise eine wasserempfindliche Substanz mit einem Wasser unempfindlichen Material beschichtet. Die Freisetzung des Kernmaterials aus Core-Shell-Partikeln ist ein diffusionslimitierter Prozess, bei dem

das Kernmaterial mit fortschreitender Zeit anquillt und durch seine Volumenzunahme die umgebende Hülle zerstört [193]. Je nach Anwendungsgebiet werden unterschiedliche Beschichtungsmaterialien verwendet. In der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie werden häufig Biopolymere, wie Stärke- oder Cellulose-Derivate, eingesetzt, die unlöslich im sauren, aber löslich im basischen Milieu sind [194-196].

Im Falle der matrixkontrollierten Freisetzung des Kernmaterials kommt neben der Diffusionslimitierung auch die Beschränkung durch die Löslichkeit des Beschichtungsmaterials zum Tragen. Werden im Umgebungsmedium lösliche Materialien als Matrix verwendet, limitiert die Zersetzung der Matrix die Freisetzung. Wird jedoch eine unlösliche Matrix gewählt, ist die Freisetzung diffusionslimitiert und abhängig von der Porosität oder dem Quellverhalten des Matrixmaterials [197, 198]. Bei der Verwendung quellfähiger Matrices kann gezielt genutzt werden, dass oberflächennahe Wirkstoffe schnell herausgelöst werden, während ein Teil diffusionslimitiert freigesetzt wird [199]. Als Matrix kann eine Vielzahl an unterschiedlichsten Materialien dienen, beispielsweise poröse Mineralien oder Naturstoffe wie vernetzte Polysaccharide [200].

Erste Anwendungsgebiete verkapselter Materialien in der Ölfeldchemie waren verkapselte Ablagerungs- und Korrosionsinhibitoren sowie Frac Fluid „breaker“ [201, 202].

Im Falle der Fracturing Fluide muss der „breaker“ (Enzyme oder bei höherer Temperatur Persulfate) zuverlässig verkapselt sein zur Vermeidung eines frühzeitigen Verlustes an Viskosität und Wasserrückhaltevermögen. Zur gezielten Freisetzung des „breakers“ bei hoher Beanspruchung oder innerhalb eines bestimmten Temperaturfensters bedarf es einer optimalen Wahl der Dicke des Beschichtungsmaterials [202-204]. Deshalb werden Copolymere auf Polyvinylchloridbasis verwendet, welche zusätzlich gegenüber Persulfaten chemisch inert sind [205].

Eine weitere Anwendung von beschichteten Materialien in der Bauchemie ist die diffusionskontrollierte Freisetzung von Lithiumsulfat als Beschleuniger. Das von Seidl et al. 2011 patentierte Verfahren umfasst die Beschichtung von Lithiumsulfat-Mikropartikeln mit Shellack in einem Wirbelbeschichter. Durch die gezielte, punktuelle Freisetzung des Beschleunigers bei

hohem pH kann die Zeit des Abbindens verkürzt sowie durch die verzögerte Freisetzung eine verbesserte Verarbeitbarkeit der Zementschlämme gewährleistet werden [206].

In der Tiefbohrzementierung sind die Eigenschaften des Beschichtungsmaterials essenziell, da das Beschichtungsmaterial keinesfalls die Zementschlämme an der Oberfläche beeinflussen darf, beispielsweise durch Wasserabsorption. Gleichzeitig muss es aber die Freisetzung des inkorporierten Materials mit steigender Temperatur gewährleisten.

3.6.3.2. Naturlatex als Beschichtungsmaterial

Da die mechanische Stabilität von Mikrokapseln unter Druck oder hohen Scherspannungen nicht gegeben ist, liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Verkapselung mittels Matrixverfahren [207]. Die Auswahl eines geeigneten Beschichtungsmaterials erfolgt nach der Prämisse der Löslichkeit oder des Erweichens bei zunehmender Temperatur. Außerdem darf das Beschichtungsmaterial keine verdickende Wirkung auf die Zementschlämme bei Raumtemperatur haben und muss Anmischgeschwindigkeiten von 12.000 U/min standhalten. Diese Eigenschaften können im Material des Naturlatex vereint werden.

Zusätzlich weist es weitere Vorteile auf wie Preiseffizienz und ökologische Verträglichkeit, da es ein nachwachsender Rohstoff ist [208]. Naturlatex wurde seinen synthetischen Homologen vorgezogen, da es deutlich schneller verfilmt, elastischere Eigenschaften besitzt sowie eine hohe Temperaturstabilität aufweist.

Hauptbestandteil von natürlichem Latex ist das Polymer Poly(cis-1,4-Isopren), das in wässriger Dispersion vorliegt (**Abbildung 24**).

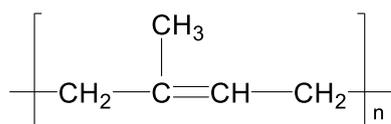


Abbildung 24: Chemische Struktur von Poly(cis-1,4-Isopren).

Das Poly(cis-1,4-Isopren) weist eine hohe molekulare Masse ($1 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ Da) sowie hohe Taktizität auf [209]. Neben Wasser und dem Poly(cis-1,4-Isopren) liegen noch geringe Anteile an Proteinen, Zuckern, Fettsäuren und anorganischen Salzen in der Dispersion vor. Die Proteine und Fettsäuren (Phospholipide) dienen der Stabilisierung des Polymers in der wässrigen Dispersion. Durch Adsorption auf der Oberfläche der sphärischen Latexpartikel und Zugabe von Ammoniak werden die Latexpartikel stabilisiert (**Abbildung 25**) und das Bakterienwachstum unterbunden [210, 211].

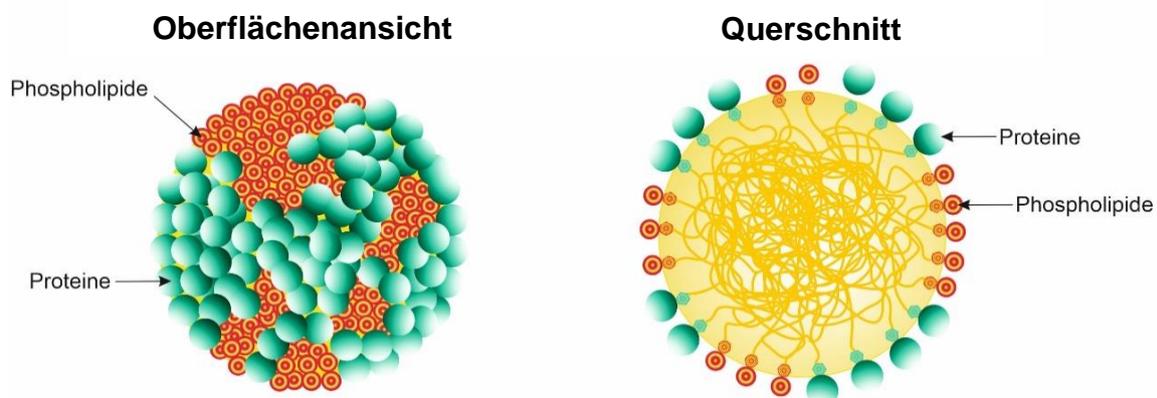


Abbildung 25: Stabilisierung sphärischer Naturlatex-Partikel in Dispersion durch Adsorption von Phospholipiden und Proteinen (nach [212]).

Naturlatex wird aus der Pflanze *Hevea brasiliensis* gewonnen, welche ursprünglich aus dem brasilianischen Amazonasgebiet stammt [213]. Heutzutage wird Naturlatex jedoch hauptsächlich in Südostasien produziert [214]. Der Milchsaft der *Hevea brasiliensis* wird nach Anritzen der Baumrinde zunächst in kleinen Gefäßen gesammelt, anschließend wird der Polymeranteil in der Latexmilch vor Ort von ca. 30 M.-% auf 60 M.-% Feststoffgehalt aufkonzentriert [215]. Naturlatex zeigt eine mittlere Partikelgrößenverteilung von 0,15 - 3,0 μm , eine Dichte von $0,91 \text{ g/cm}^3$ und einen Glasübergangspunkt T_g von $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie eine niedrige Mindest-Filmbildungstemperatur von $1 - 2 \text{ }^\circ\text{C}$ [216]. Nach Koagulation bildet Naturlatex homogene, viskoelastische, reißfeste Polymerfilme [217].

Die flüssige Latexdispersion zeigt jedoch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber pH-Veränderungen oder Verunreinigungen (z. B. Bakterien, Salze). Die durch pH-Veränderung initiierte Protonierung anionischer Gruppen im Serum und an der Partikeloberfläche führt zu einer Destabilisierung des kolloidalen Systems und damit einer Koagulation der Latex-Partikel [218]. Durch ihre filmbildenden Eigenschaften sind Latexdispersionen für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet. Hauptabnehmer des Naturkautschuks ist die Reifenindustrie, aber auch in Schläuchen, Gurten, Einweghandschuhen und Klebmitteln findet Naturlatex Anwendung [215]. Die verfilmenden Eigenschaften des Polymers sind von der Mindest-Filmbildungstemperatur (MFT) und der Glasübergangstemperatur T_g abhängig. In **Abbildung 26** ist dargestellt, wie die Verfilmung flüssiger Latexdispersionen in vier Phasen unterteilt werden kann.

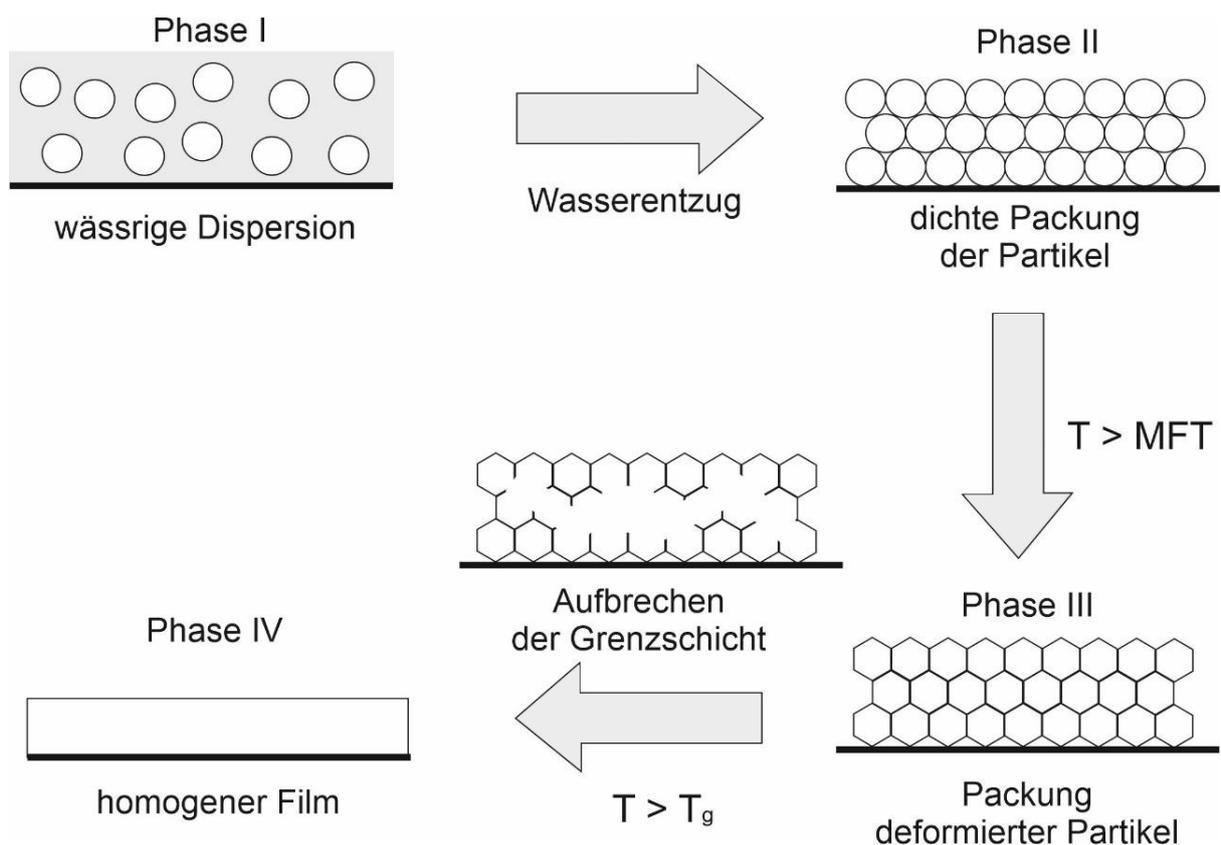


Abbildung 26: Einzelne Schritte bei der Verfilmung wässriger Polymerdispersionen [219].

Ausgehend von einer flüssigen Latexdispersion ordnen sich die sphärischen Polymerpartikel bei Wasserentzug zu einer dichtesten Packung an. Bei weiterem Aufkonzentrieren (Entzug

von Wasser aus den Partikelzwischenräumen) und einer Temperatur oberhalb der MFT kommt es zu einer Deformation der Latexpartikel, sodass die ursprünglich mit Wasser besetzten Zwischenräume mit Polymer gefüllt werden. Triebkraft der Ausbildung der hexagonal geformten Polymerpartikel ist die Minimierung der Oberflächenenergie, da die Grenzflächenspannung zwischen Polymer und flüssigem Medium verringert wird. Wird die Glasübergangstemperatur T_g überschritten, tritt eine Interdiffusion der Polymerketten unter Aufbruch der Partikelgrenzen ein, und es bildet sich ein geschlossener, transparenter Polymerfilm (Koaleszenz) [220-222].

4. Experimenteller Teil

4.1. Charakterisierung des Tiefbohrzements und des Silicamehls

Für die Untersuchungen wurde ein *API Class G* Tiefbohrzement (*Dyckerhoff „black label“*, Dyckerhoff AG, Wiesbaden, Deutschland) eingesetzt. Die Phasenzusammensetzung des *API Class G* wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (*Bruker axs D8 Advance*, Bruker, Karlsruhe, Deutschland) und anschließender Durchführung der *Rietveld*-Verfeinerung analysiert [223]. Die Bestimmung des freien CaO-Gehaltes (Freikalk) erfolgte in modifizierter Form nach *Franke* [224].

Mittels eines Lasergranulometers (*CILAS 1064* der Firma *Cilas*, Marseilles, Frankreich) wurde eine Korngrößenverteilung (d_{50} -Wert) von 11,0 μm ermittelt. Die nach *Blaine* gemessene spezifische Oberfläche beträgt 3100 cm^2/g .

Das verwendete Silicamehl (*SSA-1[®]* von Halliburton, Celle, Germany) enthält (M.-%) 97,6 Quarz, 0,56 CaO, 0,18 MgO, 0,17 Al_2O_3 und 0,06 TiO_2 (bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse) mit einer spezifischen Dichte von 2,65 kg/L . Die spezifische Oberfläche, bestimmt nach der *Blaine*-Methode, beträgt 1860 cm^2/g , und der d_{50} -Wert ist 32,7 μm [94].

4.2. Charakterisierung der verwendeten Polymere

4.2.1. Feststoffgehalt

Die Bestimmung des Feststoffgehalts der synthetisierten Polymere erfolgte mit einer Infrarot-Trocknungswaage Moisture Analyzer 35 der Firma Sartorius AG (Göttingen, Deutschland). Dazu wurde jeweils 1,0 g Polymerprobe auf ein Filterpapier gegeben und nach 15 Minuten Trocknen bei 90 °C der entsprechende Gewichtsverlust ermittelt. Die verwendeten Werte ergeben sich aus der Mittelung dreier unabhängiger Messungen. Die Abweichungen der Messwerte belaufen sich typischerweise auf $\pm 3 \%$.

4.2.2. Gefriertrocknung

Mit Hilfe einer Gefriertrocknungsanlage (Christ alpha1-4 LD plus, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland) wurden in flüssigem Stickstoff gefrorene Proben in Feststoffe überführt (-53 °C, 0,35 mbar).

4.2.3. Bestimmung der Ladungsmenge

Die spezifische Ladungsmenge (kationisch und anionisch) der Polymere wurde mittels eines Particle Charge Detectors PCD 03 pH (BTG Müttek GmbH, Herrsching, Deutschland) bestimmt. Dazu wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 0,1 g/L mit Zementporenlösung, DI Wasser oder wässriger HNO₃ (0,01 mol/L) als flüssiges Medium hergestellt. Die Titration im Falle der anionischen Polymere erfolgte gegen eine wässrige Lösung (0,001 mol/L) an kationischem PolyDADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid). Im Falle der kationischen Polyelektrolyte erfolgte die Titration gegen eine wässrige Lösung (0,001 mol/L) an anionischem PesNa (Poly(natriumvinylsulfonat)).

Anhand des Verbrauchs an zutitriertem Polyelektrolyten wurde die spezifische Ladungsmenge q bestimmt (**Gleichung 5**).

Eine Lösung mit 0,001 mol/L des jeweiligen Polyelektrolyten entspricht einer Ladungsmenge von 0,001 eq/L. Der Fehler dieser Methode beträgt typischerweise $\pm 50 \mu\text{eq/g}$.

$$q_{\text{spez.}} = \frac{c \times V}{m}$$

q = spezifische Ladungsmenge (eq/g)

c = Konzentration der Titrationspolyelektrolyt-Lösung (eq/L)

V = Verwendetes Volumen der Titrationspolyelektrolyt-Lösung bis zum Neutralpunkt (L)

m = Feststoffgehalt der gemessenen Probe

Gleichung 5: Berechnung der Ladungsmenge eines Polyelektrolyten anhand der Titration.

Die theoretische spezifische Ladungsmenge einer Polymerprobe wurde aus der Ladung pro Wiederholungseinheit (n_{Ladung}) und dem Molekulargewicht (M_w) der Wiederholungseinheit berechnet (**Gleichung 6**).

$$q_{\text{theo. spez.}} = \frac{n_{\text{Ladung}}}{M_w}$$

Gleichung 6: Berechnung der theoretischen spezifischen Ladungsmenge eines Polymers.

4.2.4. Gelpermeationschromatographie

Die Molmassen (gewichtsgemittelte Molmasse M_w und zahlengemittelte Molmasse M_n) und der Polydispersitätsindex (PDI) des CaATBS-co-NNDMA wurden an einem Waters 2695 Separationsmodul (Waters, Eschborn, Deutschland), ausgestattet mit einer Vorsäule und zwei Aquagel-OH 60 Säulen der Firma Polymer Laboratories (vertrieben durch Varian, Darmstadt, Deutschland), bestimmt.

Darauffolgend wurden mit einem dynamischen 18-Winkel-Lichtstreuendetektor (Dawn EOS von Wyatt Technologies, Santa Barbara, CA, USA) und einem 2414 Brechungsindex-Detektor der Firma Waters (Eschborn, Deutschland) die Proben analysiert.

Als Laufmittel wurde eine 0,2 M wässrige NaNO_3 -Lösung (pH mittels 0,1 M NaOH auf 9,0 eingestellt) mit einer Pumprate von 1,0 mL/min verwendet. Die Polymerkonzentration betrug jeweils 2 g/L. Als dn/dc -Wert für die Berechnung der Molmassen (M_w , M_n) wurde für ATBS-basierte Polymere 0,156 mL/g, entsprechend dem Wert von Polyacrylamid, verwendet [225].

4.2.5. NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 300 Spektrometer (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) bei einer Frequenz von 300 MHz und einer Magnetfeldstärke von 7 Tesla aufgenommen. Die Proben wurden in 4 mm ZrO_2 -Rotoren bei 15 kHz rotiert. Die Verschiebungen wurden mittels Kreuzpolarisation (CP) aufgenommen (CP-Kontaktzeit: 3 ms, recycle delay: 2 s, Scanzahl: 113.000 – 40.000), in Relation zu Adamantan als externem Standard.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AV 400 Spektrometer (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen (^1H -NMR: 400 MHz, 16 Scans; ^{13}C -NMR: 100 MHz, 1024 Scans). Als Lösungsmittel wurde D_2O oder CDCl_3 verwendet, welche gleichzeitig als interner Standard dienen.

Die chemische Verschiebung δ ist in (ppm) angegeben.

4.2.6. Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Polymere wurden mit einem ATR-FTIR-Spektrometer (Vertex 70, Bruker Optics, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen. Für die Transmissionsmessungen wurde eine Diamant-ATR-Zelle verwendet (MPV-Pro, Harrick Scientific Products, Pleasantville, NY, USA). Es wurden 128 Scans bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Bereich von $4500 - 500\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software Opus 6.5 der Firma Bruker (Karlsruhe, Deutschland).

4.2.7. Thermische Alterung der Polymere

Die Polymerproben wurden in einem beheizbaren Roller Oven (OFI Testing Equipment Inc., Houston, TX, USA) gealtert. Hierfür wurden 3,6 g des Polymers in 200 g Zementporenlösung dispergiert (entspricht 1,8 M.-%) und in einen Teflonbehälter gefüllt. Der befüllte Teflonbehälter wurde in einer 500 mL Edelstahl-Hochdruckzelle (#175-50, OFI Testing

Equipment, Houston, TX, USA) verschlossen und mit einem Stickstoff-Druck von 35 bar be-
legt. Das Verhältnis von Gasraum zu flüssiger Probe betrug ca. 200 mL : 300 mL. Der Roller
Oven wurde auf die gewünschte Temperatur (150 °C) geheizt und die befüllte Hochdruck-
zelle für unterschiedliche Zeiten bei 25 U/min rotiert. Nach der Alterung wurde die Zelle aus
dem Roller Oven entfernt, an Luft und anschließend in einem Wasserbad auf Raumtempe-
ratur abgekühlt. Nach langsamem Ablassen des Druckes wurde die gealterte Probe der
Hochdruckzelle entnommen.

4.2.8. Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Bilder der Partikel wurden mit einem ESEM XL 30 FEG der Firma FEI Company
(Eindhoven, Niederlande) aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten im REM-Modus unter
Hochvakuum und mittels SE-Detektor. Die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 4 kV
und 12 kV variiert. Die Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung erfolgte über einen mit
flüssigem Stickstoff gekühlten EDX-Detektor. Zur Präparation wurden die Proben auf einem
PLANO Leit-Tab (Plano, Wetzlar, Deutschland) fixiert und mittels Sputter-Coater HHV Scan-
coat Six (Edwards, Burgess Hill, Großbritannien) unter Argon mit Gold beschichtet. Die Be-
schichtungszeit beträgt 120 s bei ca. 800 V und 35 mA. Die Auswertung erfolgte mit der
Software XLdocu 3.1 (Soft Imaging Systems, Münster, Deutschland).

4.2.9. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

EDX-Aufnahmen und „Elemental Mapping“ wurden, wie die REM-Bilder, mit einem ESEM
XL 30 FEG (FEI Company, Eindhoven, Niederlande) aufgenommen. Für die Elementarbestimmung
wurde ein energiedispersiver Röntgendetektor verwendet (New XL30, EDAX Inc.,
Mahwah, NJ, USA). Der Detektor besteht aus einem Lithium-dotierten Silicium-Kristall.

4.3. Herstellung der Additive zur Hochtemperatur-Stabilisierung von Zementschlämmen

4.3.1. Synthese der Polyelektrolytkomplexe

Die Präparation der Polyelektrolytkomplexe erfolgte im sauren Medium. Dazu wurden sowohl die kationischen als auch die anionischen Polymere mit Salpetersäure auf einen pH = 3 eingestellt. Unter tropfenweiser Zugabe wurde eine 20 M.-% wässrige Lösung des kationischen Polymers zu einer 5 M.-% wässrigen Lösung des anionischen Polymers unter Rühren zugetropft. Je nach Ladung beider Polyelektrolyte wurden entsprechende Mengen benötigt (siehe **Kapitel 5.3**).

Als anionisches Polymer diente das Wasserretentionsmittel CaATBS-co-NNDMA, als kationische Polyelektrolyte das Polyethylenimin Epomin® P-1000 30 M.-% in Wasser (Nippon Shokubai, Japan) sowie festes Poly(allylamin)hydrochlorid (Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA). Außerdem wurden selbst synthetisierte Copolymere mit unterschiedlicher kationischer Ladung, basierend auf Acrylamid (Sigma-Aldrich, München, Deutschland) und Visiomer® MAPTAC ((3-Trimethylammoniumpropyl) methacrylamidchlorid, Evonik, Essen, Deutschland) als kationische Polyelektrolyte verwendet (**Kapitel 5.3.1.1**). Ihre Herstellung ist im nachfolgenden Abschnitt **4.3.2** beschrieben.

Die Polyelektrolyte wurden bis zum optischen Sättigungspunkt titriert (Agglomeration der Polyelektrolyte, klare Lösung als Überstand). Anschließend wird die überstehende Flüssigkeit abdekantiert, bevor das Agglomerat im Gefriertrockner bei -53 °C und 0,35 mbar für 72 h getrocknet wird. Man erhält den Polyelektrolytkomplex als dichte, weiße Masse, die im Mörser zerkleinert und anschließend durch Sieben fraktioniert wird (Mesh-Größe < 0,5 mm und < 1 mm).

4.3.2. Synthese der kationischen Polyelektrolyte Acrylamid-co-MAPTAC

Die synthetisierten kationischen Copolymere wurden mittels freier radikalischer Polymerisation in Wasser hergestellt. Die Menge an Acrylamid (Sigma-Aldrich, München, Deutschland) und Visiomer® MAPTAC ((3-Trimethylammoniumpropyl) methacrylamidchlorid, Evonik Performance Materials GmbH, Darmstadt, Deutschland) wurden entsprechend **Tabelle 3** variiert. Im Folgenden wird beispielhaft die Synthese des Copolymers mit 40 M.-% MAPTAC beschrieben [226]. In einen 500 mL Dreihalskolben werden 159,2 g H₂O vorgelegt und die Monomere darin gelöst (49,6 g (113 mmol, 0,67 Äq.) einer 50 M.-% MAPTAC-Lösung; sowie 12 g (168 mmol, 1 Äq.) Acrylamid). Nachdem die Innentemperatur 70 °C erreicht hat, wurde die Polymerisation durch Zugabe des Initiators (2 mL 10 M.-% Ammoniumpersulfat-Lösung) gestartet. Die Reaktionstemperatur wurde für 2 h gehalten. Nach Abkühlen wird eine gelbliche, niedrig viskose Flüssigkeit erhalten.

Tabelle 3: Molare Zusammensetzung der synthetisierten kationischen Polymere.

Bezeichnung	MAPTAC (mol-%)	Acrylamid (mol-%)	MAPTAC 50 M.-% (g)	Acrylamid (g)	H ₂ O (g)	Feststoffgehalt (M.-%)	pH-Wert
MAPTAC_20	20	80	24,0	16	128,0	18,1	2,8
MAPTAC_40	40	60	49,6	12	159,2	18,0	3,7
MAPTAC_60	60	40	37,0	4	94,0	17,5	4,5

4.3.3. Synthese von vernetzten ATBS-NNDMA-SEM-25-Polymeren

Die vernetzten Polymere wurden über inverse Suspensionspolymerisation hergestellt. Im Folgenden wird die Synthese beispielhaft an einem mit 1,1 mol-% Glycerol-Dimethacrylat (GDMA, primärer Vernetzer) und 0,002 mol-% N,N'-Methylenbisacrylamid (NMBA, sekun-

därer Vernetzer) vernetzten ATBS-NNDMA-SEM-25-Terpolymer beschrieben, jeweils bezogen auf die eingesetzte Monomermenge. In **Tabelle 4** ist die Herkunft der verwendeten Edukte aufgelistet. Für die Synthese werden in einem 500 mL 5-Hals-Rundkolben 5,0 g Sorbitanmonostearat als Emulgator in 200,0 g Cyclohexan als hydrophobes Lösungsmittel vorgelegt. Bei 72 °C wird die Monomerlösung, bestehend aus 5,5 g H₂O, 6,5 g 30 M.-% NaOH, 10,0 g (48,3 mmol, 1 Äq.) ATBS, 30,0 g (303 mmol, 6,28 Äq.) NNDMA, 7,33 g (2,55 mmol, 0,05 Äq., 55 M.-%) Sipomer[®] SEM-25, 1,0 g (3,86 mmol, 0,08 Äq., 88 M.-%) GDMA, 0,25 mL (0,008 mmol, 1,6 x 10⁻⁴ Äq.) 0,5 M.-% NMBA in Wasser, sowie 0,4 mL 10 M.-% Natriumpersulfat in Wasser über 90 min hinzugegeben. Nach Zugabe wird die Temperatur bei 65 °C für weitere 30 min gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man den Stabilisierer als fein dispergierten, weißen Feststoff. Nach Abdekantieren und Waschen mit Aceton wird das Produkt bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet.

Tabelle 4: Herkunft der verwendeten Edukte für die Synthese vernetzter ATBS-NNDMA-SEM-25-Polymere.

Chemikalie	Hersteller
ATBS	Lubrizol, Wickliffe, OH, USA
NNDMA	Sigma-Aldrich, München, Deutschland
Sipomer [®] SEM-25	Rhodia, Aubervilliers Cedex, Frankreich
GDMA	Evonik, Essen, Deutschland
NMBA	Sigma-Aldrich, München, Deutschland
NaOH	Sigma-Aldrich, München, Deutschland
Natriumpersulfat	Sigma-Aldrich, München, Deutschland
Cyclohexan	Sigma-Aldrich, München, Deutschland
Sorbitanmonostearat	Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA

4.3.4. Beschichtung von ATBS-NNDMA-Copolymeren mit Naturlatex

100 g des CaATBS-co-NNDMA-Pulvers werden über ein L-förmiges Rohr in einen Sprühtrockner, NUBILOSA Type 142 LTC (Zweistoffdüse, max. Wasserverdampfkapazität 7,5 kg/h) dosiert, während gleichzeitig 170 g einer 40 M.-% Naturlatex-Emulsion über 5 min eingespeist werden. Die Eintrittstemperatur liegt bei 140 °C, die Austrittstemperatur bei 80 °C, das Durchlaufvolumen an Trockenluft beträgt 80 m³/h und der geschätzte Wasserverdampfvolumenstrom liegt bei 2,5 kg/h. Das entstehende Zwischenprodukt besteht aus CaATBS-co-NNDMA-Partikeln (60 M.-%), die partiell von Naturlatex (40 wt.-%) umgeben sind.

In einem nächsten Schritt wird über einen Walzentrockner das Zwischenprodukt mit weiterem NRL vermengt, um eine weitere und vollständige Einbettung des verdickenden Polymers zu erzielen. Dafür wurde ein Walzentrockner (R1, 16/32 kW / 400 V / 50 Hz) bei 130 °C und 0,8 U/min verwendet.

28 g des sprühgetrockneten Zwischenproduktes (60 M.-% CaATBS-NNDMA-Copolymer, 40 M.-% Naturlatex) wurden in 8 Zyklen mit insgesamt 63,6 g 57 M.-% Naturlatex-Emulsion getränkt (jeweils 3,5 g Zwischenprodukt getränkt mit 7,95 g Naturlatex-Emulsion) und bei einer Spaltbreite des Walzentrockners von 2 mm getrocknet.

Die entstandenen Streifen (~ 64,3 g) werden anschließend in 5 mm breite Streifen geschnitten und erneut mit 63,6 g der 57 M.-% Naturlatex-Emulsion getränkt. Die getränkten Streifen werden geschichtet und zusammengepresst gewalzt, bis Stapel von max. 3 mm Dicke entstanden sind.

Diese werden wie zuvor in 5 mm breite Streifen geschnitten und erneut mit 63,6 g der 57 M.-% Naturlatex-Emulsion getränkt, geschichtet und auf 3 mm Dicke gepresst.

Die 3 mm dicken Platten werden anschließend in ~ 1 - 3 mm große Partikel zerschnitten. Die finale Zusammensetzung des Produktes beträgt 14 M.-% CaATBS-co-NNDMA und 86 M.-% NRL. **Abbildung 27** skizziert das Vorgehen während des Walzentrocknens.

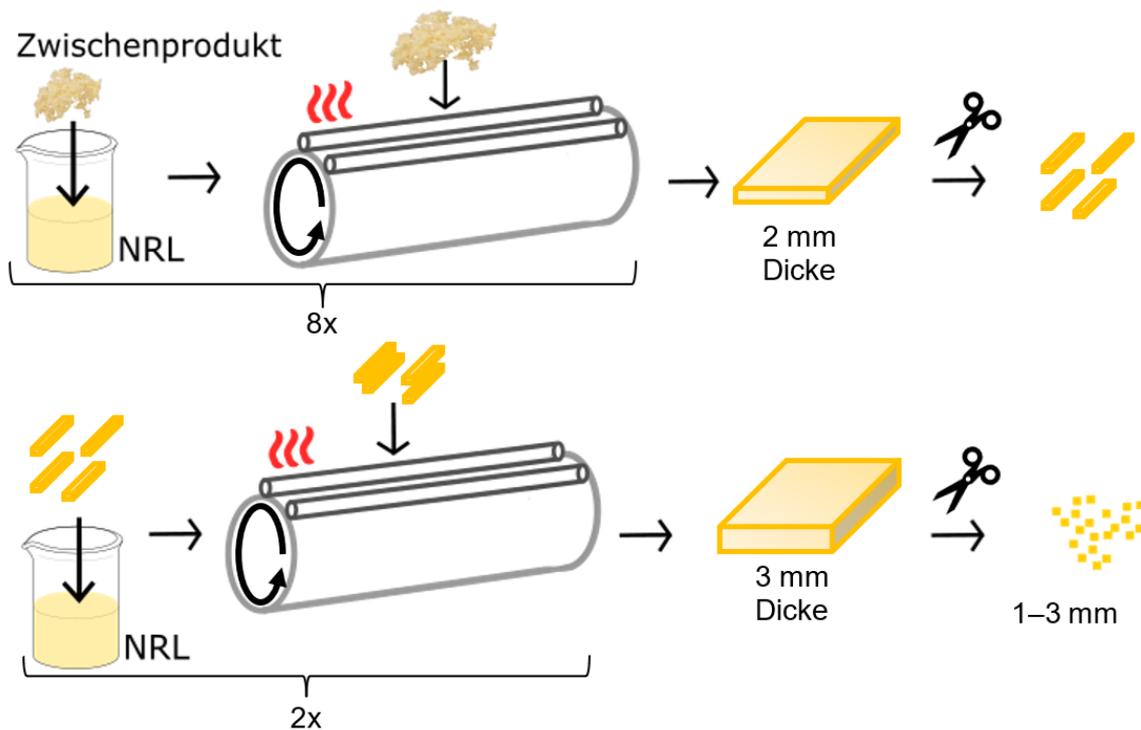


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Walzentrocknens zur Herstellung des mit Naturlatex beschichteten CaATBS-co-NNDMA.

4.3.5. Verwendete Additive

Tabelle 5 listet die Herkunft der in dieser Arbeit verwendeten Additive auf.

Tabelle 5: Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Zementadditive.

Additiv	Stoffklasse	Hersteller	Funktion
HR-25®	Weinsäure	Halliburton, Celle, Deutschland	Verzögerer
SCR-100®	ATBS-Acrylsäure-Copolymer	Halliburton, Celle, Deutschland	Verzögerer
45PC4	MPEG PCE	Lehrstuhl für Bauchemie, TUM, München	Fließmittel
HPEG Precast	HPEG PCE	Jilin Chemical Industrial, Jilin, China	Fließmittel
Tego® Antifoam MR 2132	Organosiloxan mit geringen Mengen an Silicastaub	Evonik, Essen, Deutschland	Entschäumer

Als Verzögerer wurden die Additive HR-25[®] und SCR-100[®] eingesetzt. HR-25[®] (natürliche, L-Weinsäure) ist ein Hochtemperaturverzögerer bzw. Verzögerungs-Verstärker für andere Verzögerer wie SCR-100[®]. Normalerweise wird es in einem Temperaturbereich von 93 °C bis 204 °C mit einer Dosierung zwischen 0,5 – 2 % bzw. eingesetzt [227]. SCR-100[®] wird typischerweise bei Temperaturen zwischen 121 °C und 177 °C angewendet. Wenn SCR-100[®] zusammen mit Verzögerungs-Verstärkern verwendet wird, kann SCR-100[®] bis 221 °C eingesetzt werden (jeweils BHCT) [228]. Chemisch besteht SCR-100[®] aus ATBS und Acrylsäure in einem Molverhältnis von 1:1 [229]. Tego[®] Antifoam MR 2132 ist ein Entschäumer für wasserbasierte Systeme und Polymerdispersionen. Chemisch ist der Entschäumer ein Organosiloxan, welches geringe Mengen an Silicastaub (fumed silica) enthält [230]. Als Fließmittel wurden ein MPEG-Polycarboxylat Fließmittel 45PC4 und ein industrielles Polycarboxylat-Fließmittel HPEG Precast verwendet. Beide Fließmittel werden über freie radikalische Polymerisation hergestellt. Das 45PC4 besitzt eine Molmasse M_w von 23.700 g/mol und eine anionische Ladung von 1610 $\mu\text{eq/g}$ [231]. Das HPEG Precast wurde von JiLin Chemical Industrial Co. Ltd. (Jilin, China) bezogen. Es weist ein Molekulargewicht von $M_w = 35.300$ g/mol und eine anionische Ladung von 1750 $\mu\text{eq/g}$ auf. Die chemischen Strukturen der Fließmittel sind in **Abbildung 28** dargestellt.

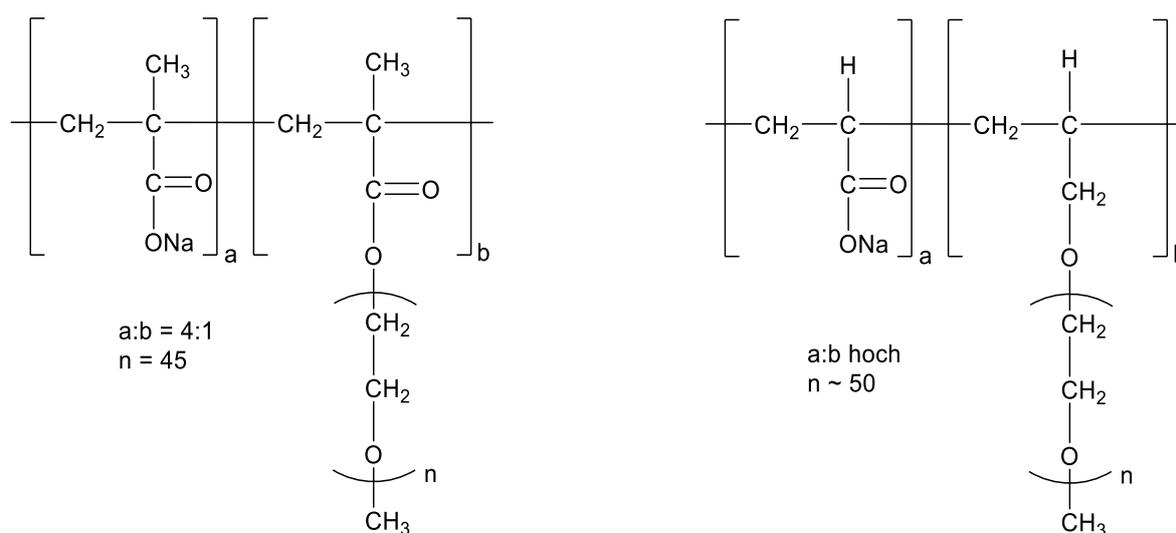


Abbildung 28: Chemische Strukturen des MPEG PCE 45PC4 (links) und des HPEG PCE HPEG Precast (rechts).

4.4. Wechselwirkung der Polymere mit Tiefbohrzement

4.4.1. Herstellung der Zementschlämmen

Die Zementschlämmen wurden gemäß *API Specification 10B-2* angemischt [232]. Zu 272,8 g vollentsalztem Wasser, vorgelegt in einem Waring Blender (Waring Products, Torrington, CT, USA), werden 620 g Dyckerhoff *API Class G* (black label) Tiefbohrzement, vermengt und homogenisiert mit 217 g Silicamehl SSA-1[®] und allen festen Additiven, innerhalb von 15 s bei 4000 U/min dem Anmachwasser zugegeben. Anschließend wird die Suspension 35 s bei 12.000 U/min geschert. Flüssige Additive werden im Anmachwasser vor dem Anmischen der Zementschlämme gelöst. **Tabelle 6** zeigt die Einwaagen der Additive in Abhängigkeit von der Prüftemperatur für die Zementschlämme.

Für die Herstellung von Zementschlämmen, welche mit Partikeln versetzt waren, die mit Naturlatex beschichtet wurden, wurden die Anmischzeiten auf 30 s bei 4000 U/min und 60 s bei 12.000 U/min erhöht.

Tabelle 6: Komposition der Zementschlämmen (w/z = 0,44) mit unterschiedlicher Additivzusammensetzung bei den jeweiligen Prüftemperaturen.

Komponenten	150 °C		180 °C		200 °C	
	Einwaage (g)	Dosierung (% bwoc)	Einwaage (g)	Dosierung (% bwoc)	Einwaage (g)	Dosierung (% bwoc)
<i>API Class G</i>	620,0	-	620,0	-	620,0	-
SSA-1 [®] Silicamehl	217,0	35	217,0	35	217,0	35
Wasser (entionisiert)	272,8	(w/z = 0,44)	272,8	(w/z = 0,44)	272,8	(w/z = 0,44)
SCR-100 [®] Verzögerer	4,34	0,7	5,58	0,9	11,16	1,8
HR-25 [®] Verzögerer	4,34	0,7	5,58	0,9	11,16	1,8
CaATBS-co- NNDMA	3,10	0,5	3,10	0,5	3,10	0,5
Tego [®] Antifoam	1,5 mL	-	1,5 mL	-	1,5 mL	-

Die in dieser Arbeit eingesetzten Dosierungen von Additiven sind stets in Massenprozent, bezogen auf die Zementeinwaage (% bwoc) angegeben. Zu Beginn der HT/HP Konsistometer-Untersuchungen wurde die Dosierung der beiden Verzögerer in den formulierten Zementschlämmen zur Erzielung kürzerer Messzeiten auf 0,5 % und 0,6 % reduziert.

In **Tabelle 7** sind die eingesetzten Dosierungen an Stabilisierern bei den jeweiligen Temperaturen aufgelistet.

Tabelle 7: Dosierung und Einwaage der bei den jeweiligen Prüftemperaturen eingesetzten Stabilisierer.

Komponente	150 °C		180 °C		200 °C	
	Einwaage (g)	Dosierung (% bwoc)	Einwaage (g)	Dosierung (% bwoc)	Einwaage (g)	Dosierung (% bwoc)
Vernetzter Stabilisierer	3,10	0,5	-	-	-	-
Beschichteter Stabilisierer	9,92	1,6	15,50	2,5	18,60	3,0

4.4.2. Herstellung synthetischer Zementporenlösung

Zur Herstellung von 1 L synthetischer Zementporenlösung wurden 1,72 g/L $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 6,959 g/L Na_2SO_4 und 4,757 g/L K_2SO_4 nacheinander in 1 L entionisiertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der synthetischen Zementporenlösung wurde anschließend mit 7,12 g/L KOH auf ~ 13 eingestellt.

4.4.3. Rheologische Messungen

Die Rheologie der in synthetischer Zementporenlösung (SCPS) gealterten Polymere wurde mittels eines Rotationsviskosimeters Model 35SA der Firma Fann Instrument Company

(Houston, TX, USA) vermessen, das mit einem R1 Rotormantel (Rotorradius = 18,4 mm) und einem B1 Bob (Radius = 17,3 mm; Höhe = 38 mm) mit einer Scherratenkonstante von $1,7 \frac{s^{-1}}{U/min}$ ausgestattet ist. Nach *API Specification 10B-2* wird bei sechs verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten (Drehzahl), nämlich 3-6-100-200-300-200-100-6-3 und 600 U/min die Schubspannung ermittelt [232].

Um den Effekt der thermischen Verdünnung von Zementschlämmen zu demonstrieren sowie den Einfluss des CaATBS-co-NNDMA auf die Zementschlämme zu eruieren, wurde die Rheologie der Zementschlämmen mit einem koaxialen Zylinder-Rotationsviskosimeter vom Couette-Typ (Modell PVS Rheometer, Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, MA, USA) untersucht.

Im Falle der thermischen Verdünnung wurden die Messungen bei Raumtemperatur oder 150 °C bei einem N₂-Druck von 70 bar mit einem B5H Bob (Scherratenkonstante von $0,85 \frac{s^{-1}}{U/min}$) und 25 mL Zementschlämme durchgeführt. Die Zementschlämme wurde bei 30 U/min auf die gewünschte Temperatur erwärmt und die Temperatur für 30 min gehalten, bevor die Messungen durchgeführt wurden. Die Messungen der Schubspannung wird auch bei sechs verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten durchgeführt, nämlich 3-6-100-200-300-200-100-6-3-600 U/min.

Zur Bestimmung des Einflusses der höheren Dosierungen des CaATBS-NNDMA-Copolymers wurde die Rheologie der Zementschlämmen bei Raumtemperatur bestimmt. Dafür wurde ein B2H Bob (Scherratenkonstante von $0,377 \frac{s^{-1}}{U/min}$) und 40 mL Zementschlämme verwendet. Die Zementschlämme wurde direkt nach dem Anmischen in den Messbecher des Rheometers gegeben und vermessen. Die Messungen werden erneut bei folgenden Umdrehungsgeschwindigkeiten durchgeführt: 3-6-100-200-300-200-100-6-3-600 U/min.

4.4.4. Ansteifzeit („thickening time“) im HT/HP Konsistometer

Um die Zeit, während der die Zementschlämme verpumpbar ist, und um die Konsistenz (Viskosität) der Zementschlämme zu bestimmen, wurden HT/HP Konsistometer-Tests (Modell 8240 von Chandler Engineering, Tulsa, Oklahoma, USA) durchgeführt. Dabei wird die Viskosität der Zementschlämme in der dimensionslosen Einheit „Bearden Units of Consistency“ (Bc) angegeben, die aus der Auslenkung des Paddels in der hydratisierenden Zementschlämme erhalten wird. In diesem Testverfahren wird das Ansteifen der Zementschlämme durch den Anstieg der Viskosität von anfänglichen ca. 10 - 40 Bc auf > 70 Bc signalisiert. Sobald die Zementschlämme 70 Bc erreicht hat, wird der Test abgebrochen, das System auf ~ 92 °C abgekühlt und die Schlämme aus dem Messgefäß entnommen.

Für Additive, die sich bei 150 °C als wirksam herausstellten, wurden auch Tests bei 180 °C und 200 °C durchgeführt. Die Zementschlämme wurden mit einer Heizrate von 2,5 °C/min und auf 700 bar mit unterschiedlichen Druckraten (siehe **Tabelle 8**) konditioniert. Der Druck wurde für alle Messungen bei 700 bar gehalten, da der alleinige Einfluss der höheren Temperatur auf die Zementschlämme getestet werden sollte. Die Fehlertoleranz für den Wert der Konsistenz im HT/HP Konsistometer liegt bei 3 Bc.

Zu Beginn wurden Untersuchungen bei geringerem Druck (5,8 kpsi = 400 bar) durchgeführt. Der angelegte Druck wurde in späteren Messungen auf 700 bar (10 kpsi) erhöht, damit dieser in einem feldtypischen Bereich liegt [118].

Tabelle 8: Druckraten der HT/HP Konsistometer-Tests bei unterschiedlichen Temperaturen bis zum Erreichen eines finalen Drucks von 700 bar.

Finale Temperatur	150 °C	180 °C	200 °C
Druckrate (bar/min)	11,7	9,2	8,8

4.4.5. Tests zur Überprüfung der Stabilität der Zementschlämmen

Nachdem die Temperatur im HT/HP Konsistometer für 30 min bei der Messtemperatur gehalten worden war, wurde der Motor des HT/HP Konsistometers für 15 min abgeschaltet (off-Intervall). Sofern ein Absetzen der Zementpartikel in dieser Periode stattfindet, tritt beim anschließenden Anschalten des Motors (Beginn des on-Intervalls) ein deutlicher Anstieg („spike“) in der Konsistenzkurve auf. Es wurden jeweils drei aufeinander folgende 15'/15'-off/on-Zyklen mit Intervallen von 15 min off und 15 min on durchgeführt.

In weiteren Tests wurden 15' bzw. 60'-off/on-Zyklen mit Intervallen von 15 min off und 60 min on durchgeführt.

Für Dichtemessungen wurden den nach der Messung auf 92 °C abgekühlten Testschlämmen Segmente aus dem oberen, mittleren und unteren Drittel des Zement-Zylinders entnommen und für 16 h unter Wasser gelagert, bevor deren Dichte über das Archimedes-Prinzip bestimmt wurde [76].

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Thermisch bedingter Viskositätsrückgang von Zementschlämmen

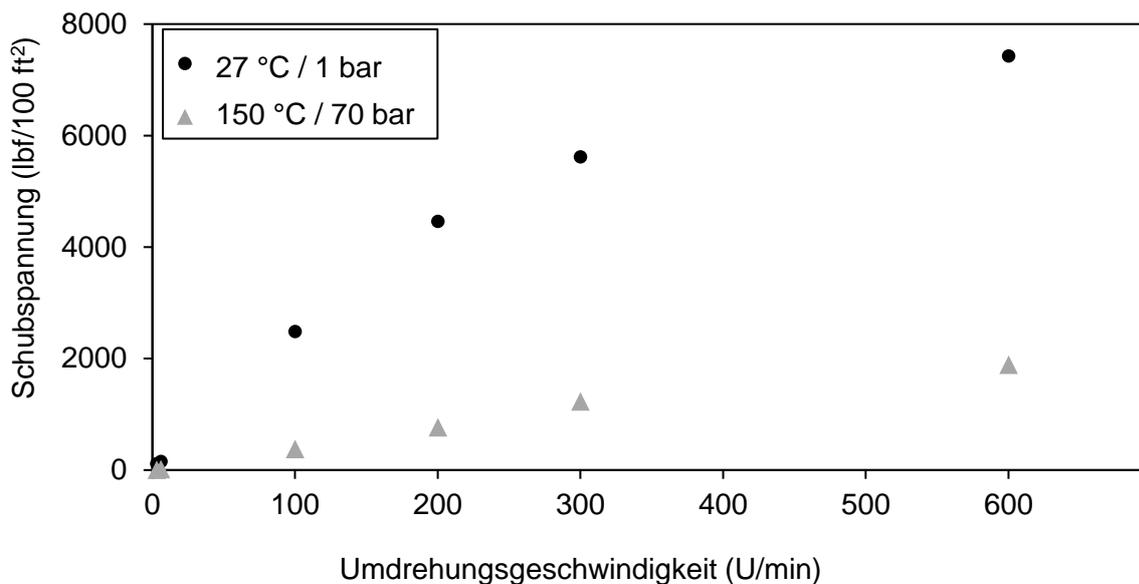
Im Folgenden wird anhand von Messungen der Rheologie einer Zementschlämme bei Raumtemperatur und 150 °C gezeigt, wie sich die Temperatur auf die Viskosität (Fließgrenze und plastische Viskosität) der Zementschlämme auswirkt (**Abbildung 29**).

Im Vordergrund dieser Messungen steht die qualitative Beurteilung des Effekts der „thermischen Verdünnung“.

Zur Darstellung der Rheologie in **Abbildung 29** wurden die Mittelwerte aus den unterschiedlichen Messwerten gebildet (**Anhang Tabelle A.1**). Die Zementschlämme zeigt generell einen scherverdünnenden Kurvenverlauf, wobei der Verlauf unter 200 U/min annähernd linear ist. In diesem linearen Bereich kann das Verhalten der Zementschlämme dem eines Bingham-Körpers angenähert werden.

Aus **Abbildung 29** ist klar zu erkennen, dass bei erhöhter Temperatur (hier 150 °C) die Rheologie der Zementschlämme stark abnimmt („thermische Verdünnung“). In derart niedrigviskosen Schlämmen setzen die Zementpartikel weitgehend ab.

Nach Konvertierung der Messwerte in SI-Einheiten kann anhand von **Gleichung 3 (Kapitel 3.3.3.1)** aus der linearen Regression der ungemittelten Messwerte, unter Ausschluss der Werte bei 300 U/min und 600 U/min, die plastische Viskosität (PV) und die Fließgrenze (YP) bestimmt werden (**Abbildung 30**). Dabei entspricht PV der Steigung und YP dem Schnittpunkt mit der Y-Achse. Es wird deutlich, dass bei 150 °C sowohl die Fließgrenze (um das 36-fache) als auch die plastische Viskosität (um das 6-fache) der Zementschlämme verringert werden.



Temperatur (°C)	Druck (bar)	Schubspannung (lbf/100 ft²) bei Drehzahl (U/min)					
		3	6	100	200	300	600
27	1	118	157	2490	4463	5622	7431
150	70	10	16	370	690	1027	1470

Abbildung 29: Vergleich der Viskosität (Schubspannung) einer Zementschlämme ohne Stabilisierer bei 27 °C bzw. 150 °C zur Verdeutlichung des Effekts des Viskositätsrückgangs bei erhöhter Temperatur; Zusammensetzung der Zementschlämme (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1, 0,7 % SCR-100®, 0,7 % HR-25®, 0,5 % CaATBS-co-NNDMA, w/z = 0,44.

Eine quantitative Aussage zu den Fließgrenzen der jeweiligen Zementschlämme war schwierig, da die Messwerte sehr streuten. Die hohe Streuung resultiert aus der großen Anzahl an Einflussfaktoren, wie die Konditionierung der Zementschlämme, die verwendete Messmethode und vor allem das verwendete Scherelement. Generell ist laut Clark et al. ein Rheometer, das mit einem Vane-Paddel ausgerüstet ist, besser geeignet für die quantitative Bestimmung der Fließgrenze als ein Rheometer mit Bob [233]. Dennoch lässt sich ein eindeutiger Trend belegen.

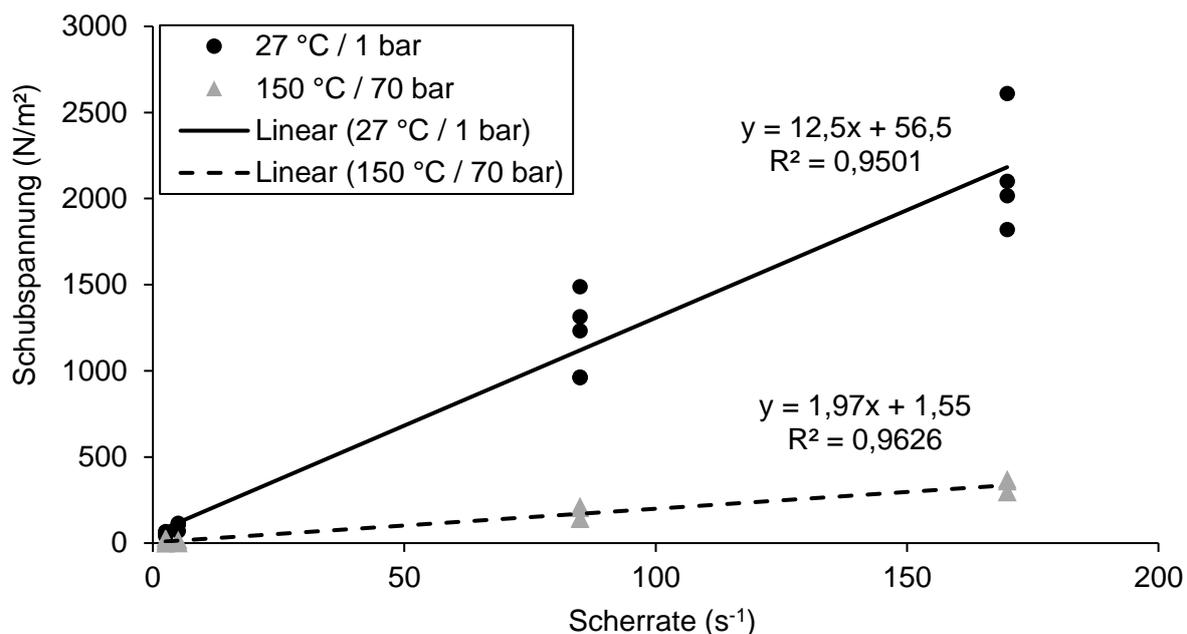


Abbildung 30: Lineare Regression der rheologischen Messwerte zur Bestimmung der Fließgrenze (YP) und der plastischen Viskosität (PV). Für die einzelnen Messwerte siehe **Tabelle A.1**.

5.2. Viskositätsverhalten von Zementschlämmen ohne Stabilisierer im Hochtemperaturbereich

In einem nächsten Schritt wird die Konsistenz der Zementschlämmen ohne Stabilisierer im HT/HP Konsistometer bei 150 °C und 180 °C verfolgt und der thermische Einfluss auf die Zementschlämme mittels Sedimentationstests im HT/HP Konsistometer eruiert. Durch off/on-Zyklen des Motors sollte zudem untersucht werden, ob Sedimentation auftritt. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf der Arbeit als Ausgangswerte herangezogen.

5.2.1. Messtemperatur 150 °C

Zu Beginn wird eine Zementschlämme ohne Wasserretentionsmittel und Stabilisierer betrachtet. **Abbildung 31** zeigt, dass diese Zementschlämme generell sehr dünnflüssig ist (Ausgangskonsistenz ca. 4 Bc). Wenig überraschend tritt nach einem off/on-Zyklus von 15 min bei 150 °C deshalb ein deutlicher Ausschlag („spike“) in der Konsistenz auf. Dieser „spike“ signalisiert, dass Sedimentation stattgefunden hat. Aufgrund der starken Sedimentation musste dieser Test abgebrochen werden. Der Versuch zeigt, dass die Zementschlämme eine gewisse Mindestviskosität aufweisen muss, damit keine Sedimentation eintritt.

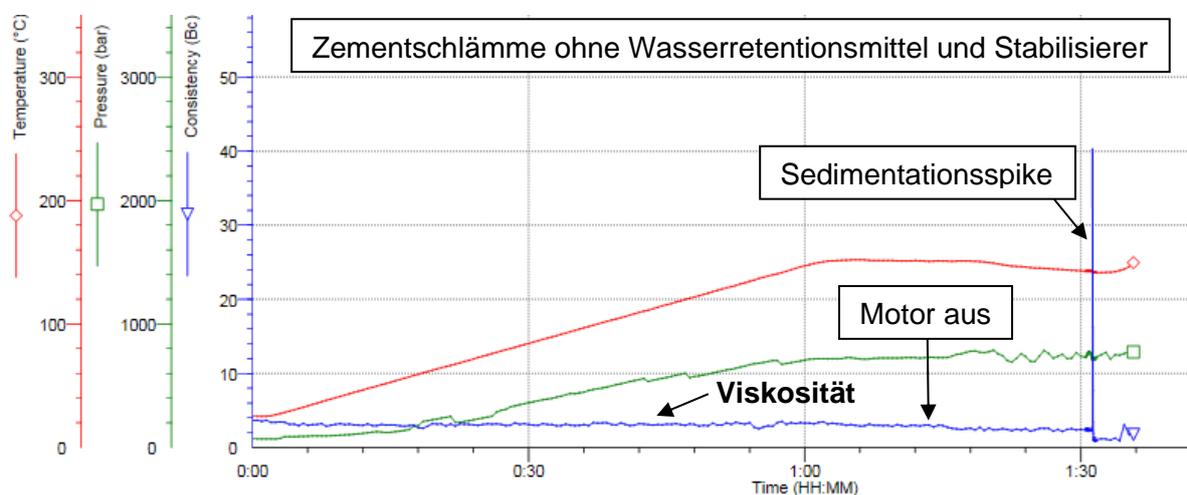


Abbildung 31: Zementschlämme, die bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt und gealtert wurde; Sedimentation bei 1 h 30 min nach einem 15 min off-Zyklus. Zusammensetzung der Zementschlämme (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1, 0,7 % SCR-100®, 0,7 % HR-25®, w/z = 0,44.

Im folgenden Versuch wurde deshalb ein verdickendes Polymer, das WRM CaATBS-co-NNDMA, zugesetzt. **Abbildung 32** verdeutlicht das dabei auftretende Problem der thermischen Verdünnung, wenn kein Stabilisierer in der Zementschlämme enthalten ist und die Dosierung des WRM nur 0,5 % beträgt. Bereits während der Aufheizperiode verringert sich die Rheologie der Zementschlämme bis auf nahezu 0 Bc, infolge des bekannten Effekts der thermischen Verdünnung. Während die Temperatur weiter erhöht wird, fällt die Konsistenz der

Zementschlämme auf ein absolutes Minimum von 2 Bc ab. Das ist bei einer Temperatur von 150 °C weit zu niedrig, um die Zementpartikel in Suspension zu halten (vgl. **Kapitel 5.1**).

Durch Erhöhung der Dosierung des Wasserretentionsmittels CaATBS-co-NNDMA auf 0,73 % kann eine stabilere Zementschlämme erhalten werden (**Abbildung 33**). Der Einsatz solcher erhöhter Dosierungen an CaATBS-co-NNDMA verursacht jedoch extrem hohe Anfangsviskositäten (65 Bc) während und nach dem Anmischen. Das bedeutet, dass die Zementschlämme mit üblicher Ausrüstung im Feld nur schwer anzumischen ist. Denn ab einer Anfangskonsistenz von 40 Bc gelten Zementschlämme als zu viskos für die üblichen Mischgeräte [76]. Somit ist diese Zusammensetzung der Zementschlämme nicht feldtauglich. Ein Vorteil dieser Rezeptur ist jedoch, dass bei off/on-Zyklen kein Sedimentieren auftritt (**Abbildung 33**).

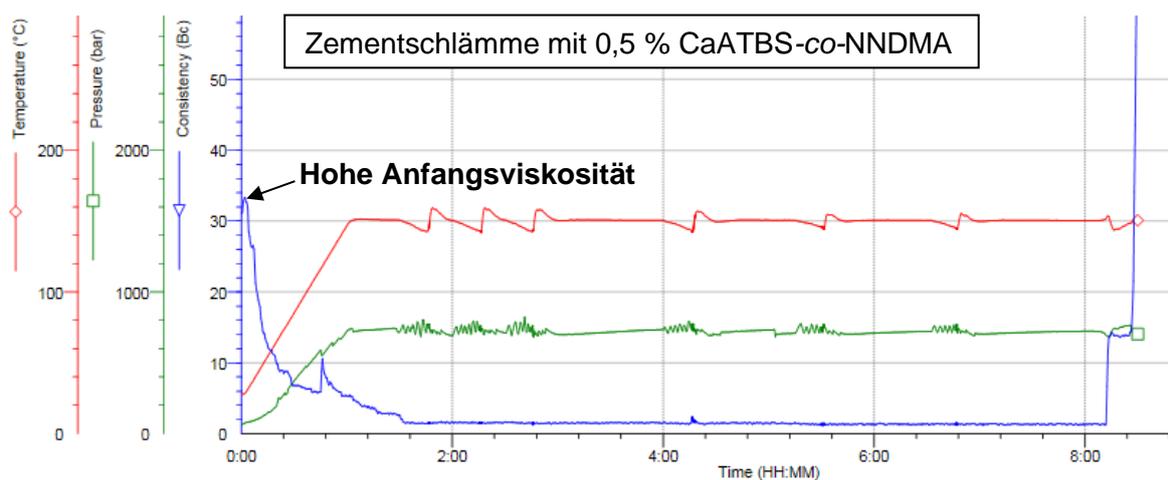


Abbildung 32: Zementschlämme mit 0,5 % CaATBS-co-NNDMA, gerührt bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer. Zusammensetzung der Zementschlämme (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1, 0,7 % SCR-100®, 0,7 % HR-25®, 0,5 % CaATBS-co-NNDMA, w/z = 0,44.

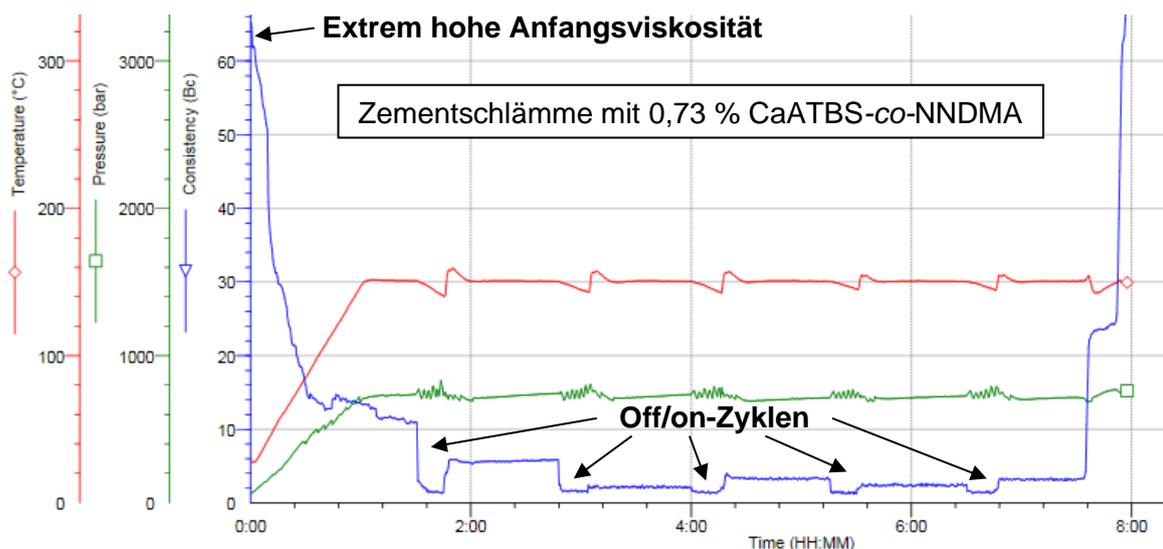


Abbildung 33: Zementschlämme mit 0,73 % CaATBS-co-NNDMA, gerührt bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer. Zusammensetzung der Zementschlämme (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1, 0,7 % SCR-100®, 0,7 % HR-25®, 0,73 % CaATBS-co-NNDMA, w/z = 0,44.

5.2.2. Messtemperatur 180 °C

Wird die Temperatur auf 180 °C erhöht, zeigt sich bei der Schlämme mit 0,5 % WRM bereits nach dem ersten off-Zyklus starke Sedimentation („spike“ in der Konsistenz). Ähnlich wie bei 150 °C (siehe **Abbildung 31**) unterliegt die Zementschlämme der thermischen Verdünnung und verliert dadurch ihre Konsistenz (**Abbildung 34**). Dies belegt, dass bei noch höheren Temperaturen der Effekt der thermischen Verdünnung noch stärker wird. Deshalb ist es gerade ab 150 °C zwingend notwendig, einen Hochtemperatur-Stabilisierer einzusetzen. Zudem beeinflusst auch die höhere Dosierung des Verzögerers, die aufgrund der hohen Temperatur benötigt wird, die Fließgrenze negativ und erhöht die Gefahr der Sedimentation weiter.

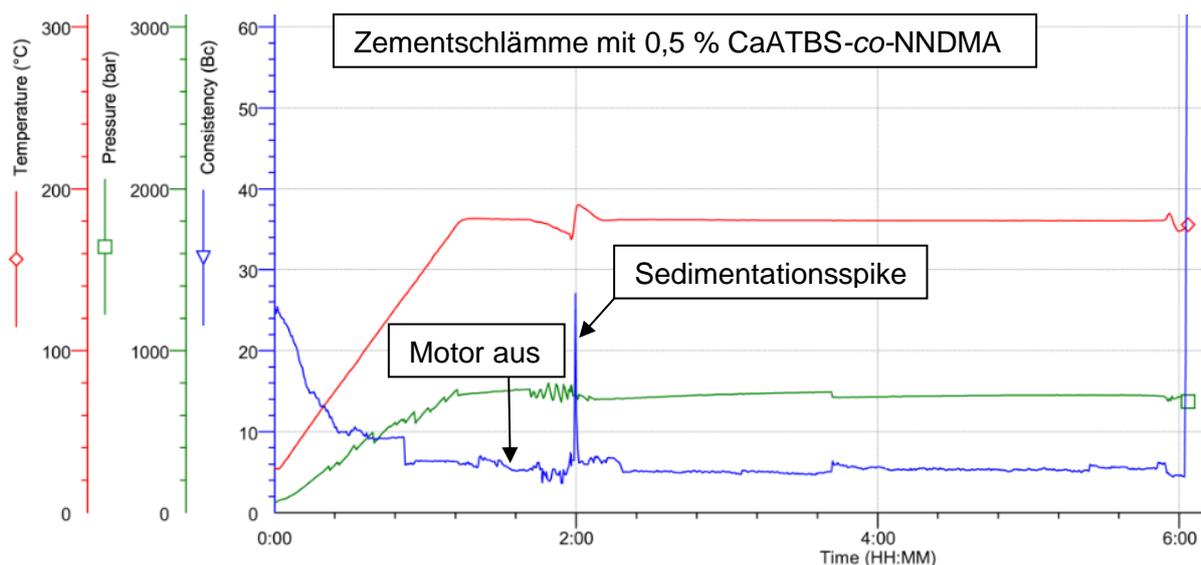


Abbildung 34: Zementschlämme mit 0,5 % CaATBS-co-NNDMA, im HT/HP Konsistometer bei 180 °C und 700 bar gerührt. Zusammensetzung der Zementschlämme (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1, 0,9 % SCR-100®, 0,9 % HR-25®, 0,5 % CaATBS-co-NNDMA, w/z = 0,44.

5.2.3. Einfluss von CaATBS-co-NNDMA auf die Zementschlämme bei Raumtemperatur

Gängige Additive zur Unterbindung der Sedimentation bewirken in der Regel eine starke Viskositäts-erhöhung der Zementschlämme bei Raumtemperatur. Das führt dazu, dass die Zementschlämme bei Oberflächenbedingungen, d. h. vor dem Einpumpen ins Bohrloch, schwierig anzumischen und zu verpumpen ist.

Mittels eines koaxial-zylindrischen PVS-Rheometers wurde die Rheologie von Zementschlämmen bei Anwesenheit unterschiedlicher Additivkombinationen untersucht (**Tabelle 9, Abbildung 35**). Dazu wurden Zementschlämmen gemessen, die nur Verzögerer und 0,5 % bwoc CaATBS-co-NNDMA enthalten. Diese Menge entspricht der Dosierung an Wasserretentionsmittel, die bei Tiefbohrungen üblicherweise der Zementschlämme zur Erzielung eines ausreichenden Wasserrückhaltevermögens zugesetzt wird [107, 234]. Die Vergleichsschlämmen beinhalten jeweils eine geringfügig höhere Menge an CaATBS-co-NNDMA. Diese zugesetzte

Menge ist nötig, um die Zementschlämme bei den jeweiligen Temperaturen ausreichend zu stabilisieren.

Tabelle 9: Verdickungswirkung des WRM CaATBS-co-NNDMA in unterschiedlichen Additivkombinationen (Dosierungen in % bwoc); gemessen im PVS-Rheometer bei 27 °C.

CaATBS-co-NNDMA Dosierung	Weitere Additive	Schubspannung (lbf/100 ft ²) bei Drehzahl (U/min), T = 27 °C					
		3	6	100	200	300	600
0,50 %	35 % SSA-1 [®]	75	89	753	1360	1713	2513
0,73 %	0,7 % SCR-100 [®] 0,7 % HR-25 [®]	118	133	1263	2238	3119	4426
0,50 %	35 % SSA-1 [®]	29	53	774	1442	1642	2765
0,85 %	0,9 % SCR-100 [®] 0,9 % HR-25 [®]	114	157	1618	2655	3676	5582
0,50 %	35 % SSA-1 [®]	86	112	1000	1884	2828	5322
0,92 %	1,8 % SCR-100 [®] 1,8 % HR-25 [®]	192	312	3219	5399	7390	9514

Es wird deutlich, dass erhöhte CaATBS-co-NNDMA-Dosierung die Rheologie der Zementschlämmen auch in Gegenwart anderer Additive stark ansteigen lassen. Höhere Dosierungen des WRM führten zu einer Erhöhung der Fließgrenze und damit besseren Stabilisierung der Zementschlämme bei hohen Temperaturen.

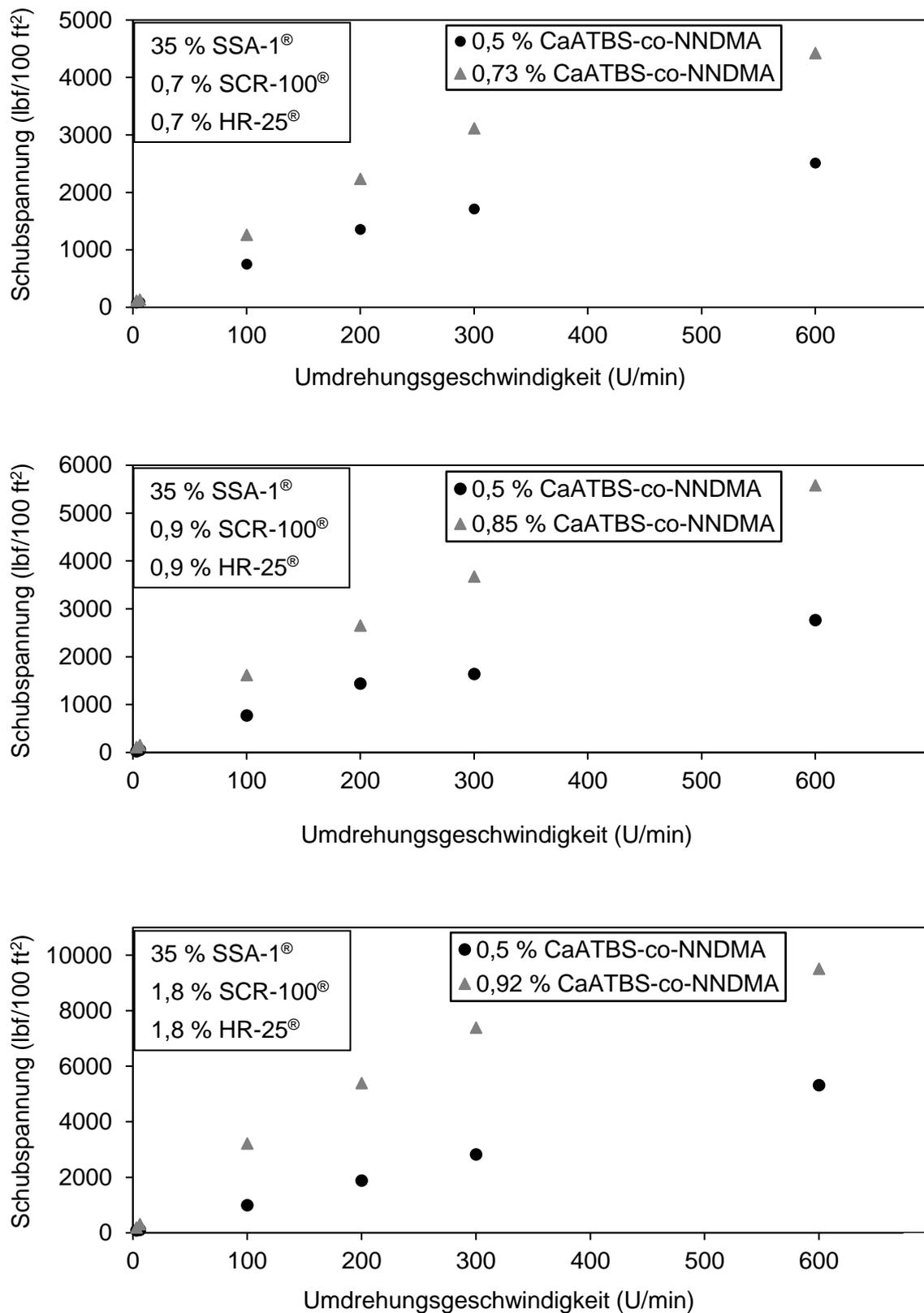


Abbildung 35: Auftragung der rheologischen Werte der Zementschlämme gemäß den Versuchen in **Tabelle 9**.

Die Problematik höherer Dosierungen von CaATBS-co-NNDMA liegt in der stark verdickenden Wirkung bei Oberflächenbedingungen, wie anhand von **Tabelle 9** gezeigt wurde. Die Gründe dafür sind das hohe Molekulargewicht des CaATBS-co-NNDMA (1,7 Mio. Da, **Tabelle 10** und **Anhang Abbildung A.1**) sowie die Wasserstoffbrückenbindungen, die im CaATBS-co-NNDMA auftreten (siehe **Abbildung 7**). Erst bei hohen Scherraten streckt sich die zuvor verknäulte Molekülstruktur des CaATBS-co-NNDMA und die Viskosität reduziert sich (scherverdünnendes Verhalten).

Tabelle 10: Molekulare Eigenschaften des Wasserretentions- und Verdickungsmittels CaATBS-co-NNDMA.

Molekulargewicht			Spezifische Ladung ($\mu\text{eq/g}$)		
M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI M_w/M_n	In DI Wasser (pH = 7)	In SCPS*	bei pH = 3 (HNO ₃)
1.700.000	830.000	2,0	- 4000	- 3600	- 4500

* SCPS = synthetische Zementporenlösung

Die bisherigen Versuche zeigten, dass übliche verdickende Polymere wie CaATBS-co-NNDMA je nach eingesetzter Dosierung bei erhöhter Temperatur zu wenig Viskosität entwickeln, um ein Sedimentieren der Zementschlämme zu verhindern. Wendet man jedoch die für eine Stabilisierung bei hoher Temperatur notwendige höhere Dosierung an, so ist die Zementschlämme an der Oberfläche zu viskos und nicht mehr anmischbar.

Um der starken Verdickungswirkung unter Oberflächenbedingungen entgegenzuwirken, muss das stabilisierende Polymer offensichtlich deaktiviert werden. Das deaktivierte Polymer soll anschließend erst mit zunehmender Temperatur freigesetzt werden und dann seine Wirkung entfalten. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse verschiedener untersuchter Deaktivierungskonzepte (physikochemisch, chemisch und mechanisch) vorgestellt und ihre Tauglichkeit zur Lösung des Problems des „thermal thinning“ beurteilt.

5.3. Polyelektrolytkomplexe

Das erste in dieser Arbeit eingesetzte Konzept basiert auf der Ausbildung von Polyelektrolytkomplexen (PEC) durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen anionischen und kationischen Polymeren. Dafür wurden sowohl starke als auch schwache kationische Polymere als Gegenpolyelektrolyt zum anionischen CaATBS-co-NNDMA verwendet.

5.3.1. Polyelektrolytkomplexe stark kationischer Polyelektrolyte

5.3.1.1. Synthese und Analyse der kationischen Copolymere

Die Zusammensetzung der synthetisierten kationischen Copolymere basierend auf Acrylamid (AM) und (3-Trimethylammoniumpropyl) methacrylamidchlorid (Visiomer[®] MAPTAC) sowie deren kationischer Ladungsgehalt sind in **Tabelle 11** aufgelistet. Die chemische Strukturformel des AM-MAPTAC-Copolymers ist in **Abbildung 36** dargestellt.

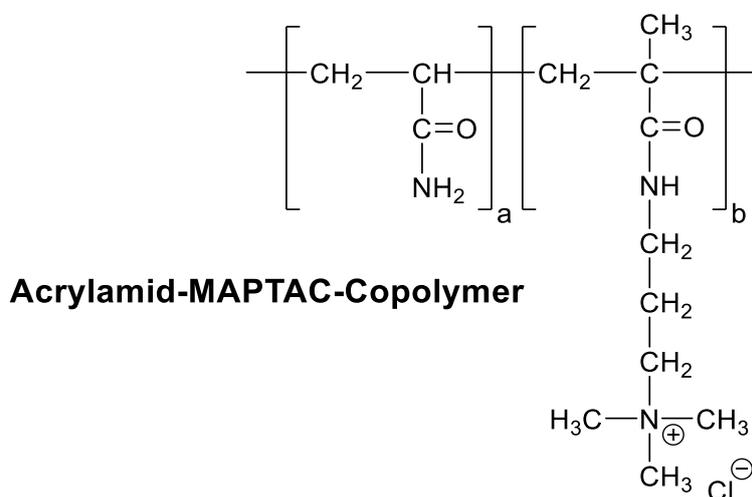


Abbildung 36: Chemische Strukturformel des Acrylamid-MAPTAC-Copolymers.

Die Copolymere wurden über freie radikalische Copolymerisation in Wasser hergestellt. Es wurden drei unterschiedliche Stoffmengen-Verhältnisse verwendet (**Tabelle 11**). Die gemess-

sene kationische Ladung der synthetisierten Copolymere entspricht weitgehend der nach **Gleichung 6** in **Kapitel 4.2.3** theoretisch berechneten. Das Monomer MAPTAC weist unabhängig vom vorliegenden pH-Wert eine endständige kationische Ladung auf. Die synthetisierten Polymere zählen dadurch zur Klasse der starken Polyelektrolyte.

Tabelle 11: Gemessene und berechnete spezifische Ladungsmenge der synthetisierten kationischen Polymere.

Polymer	MAPTAC (mol-%)	Acrylamid (mol-%)	Kationische Ladung gemessen (pH = 3) ($\mu\text{eq/g}$)	Kationische Ladung berechnet ($\mu\text{eq/g}$)
MAPTAC_20	20	80	2140	1980
MAPTAC_40	40	60	3580	3060
MAPTAC_60	60	40	4020	3730

Zur strukturellen Untersuchung und Überprüfung, ob alle Monomere in das Polymer eingebaut wurden und ob Polyacrylamid während der Synthese als Nebenprodukt entstanden ist, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der synthetisierten Polymere aufgenommen (**Abbildung 37**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Copolymers bestehend aus 80 mol-% Acrylamid und 20 mol-% MAPTAC sind weder Polyacrylamid noch freie Monomere sichtbar. Im Spektrum des Copolymers mit 60 mol-% Acrylamid ist noch geringfügig freies Acrylamid erkennbar, was auch die experimentell bestimmte geringfügig höhere kationische Ladung im Copolymer erklärt. Das Spektrum des Copolymers mit 40 mol-% Acrylamid wiederum zeigt eine geringe Menge an freiem MAPTAC. Keines der Copolymere weist jedoch reines Polyacrylamid auf.

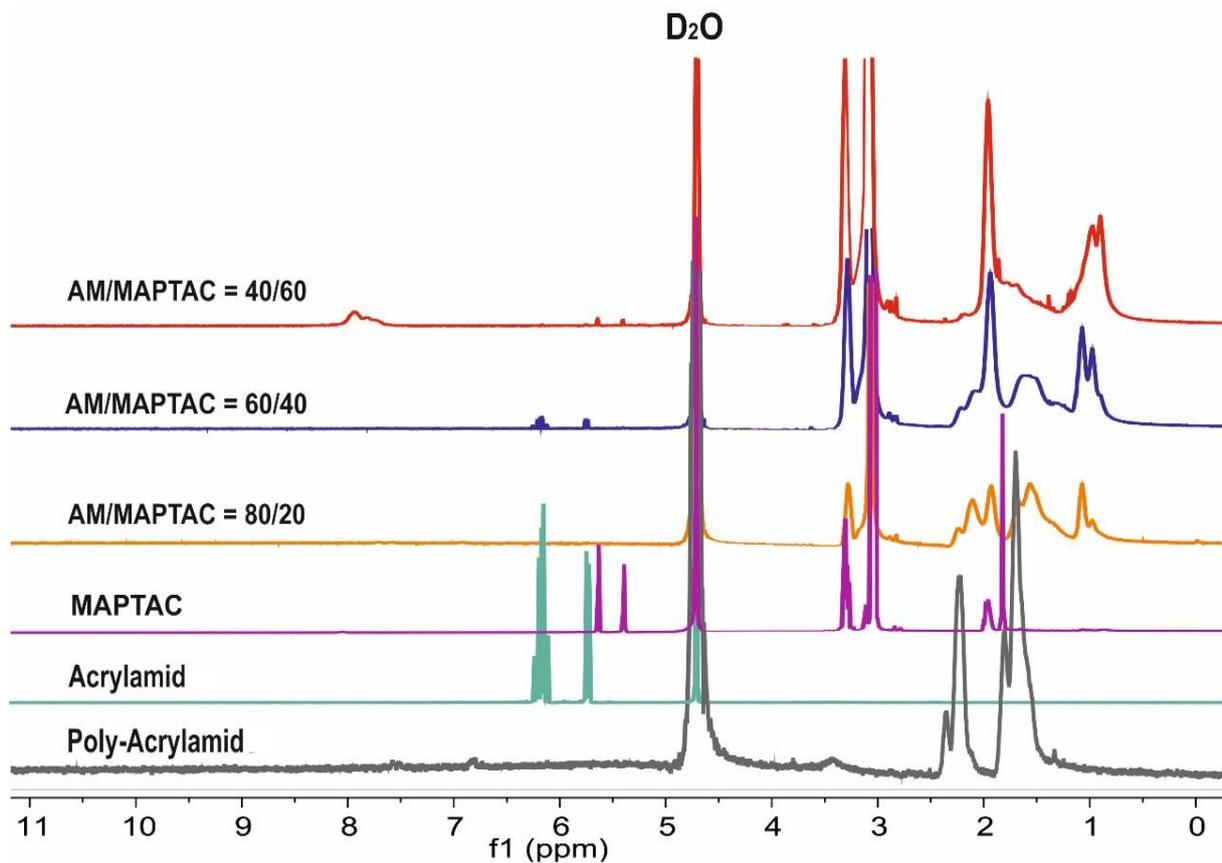


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektren der synthetisierten kationischen Copolymere.

5.3.1.2. Einfluss stark kationischer Polymere auf die Zementschlämme

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss der synthetisierten kationischen Copolymere auf die Verarbeitbarkeitsdauer („thickening time“) der Zementschlämme beleuchtet werden.

Zu einer Zementschlämme mit 0,5 % SCR-100[®] und 0,5 % HR-25[®] wurden noch 0,5 % des jeweiligen kationischen Polymers gegeben. Im HT/HP Konsistometer wurde dann die Wirkung (kein Einfluss oder Verzögerung der Zementschlämme) bestimmt.

Zu Beginn wurde als Referenz eine Zementschlämme ohne kationisches Polymer mit 0,3 % CaATBS-co-NNDMA als Wasserretentionsmittel und jeweils 0,5 % SCR-100[®] sowie 0,5 % HR-25[®] als Verzögerer gemessen. Diese Zementschlämme hat eine Anfangskonsistenz von 26 Bc. Durch Aufheizen auf 150 °C bei 700 bar verliert die Zementschlämme ihre Konsistenz

(thermische Verdünnung, Minimum ca. 5 Bc), sie bleibt jedoch ca. 4,5 h verpumpbar (**Abbildung 38**).

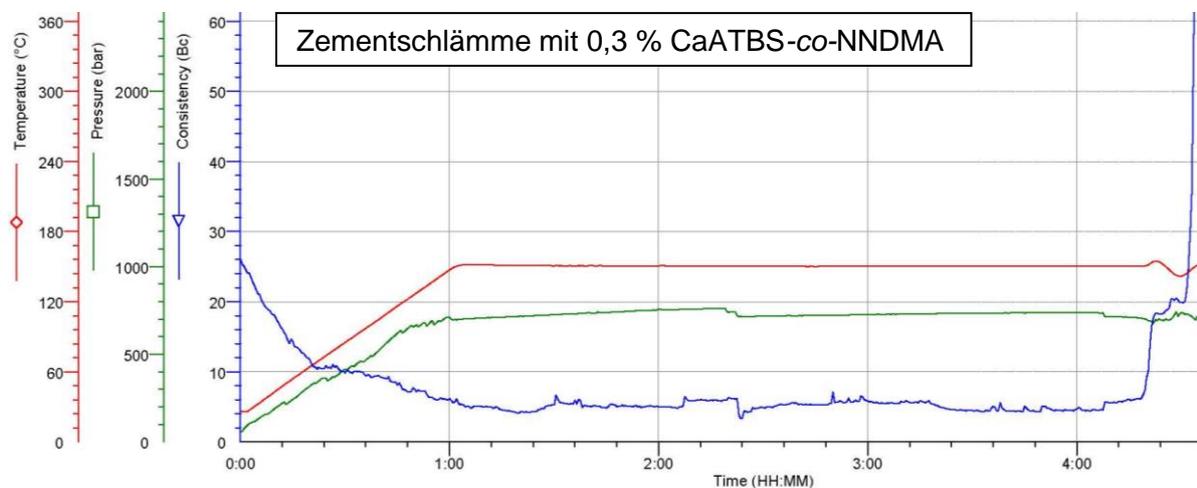


Abbildung 38: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,5 % SCR-100[®], 0,5 % HR-25[®], 0,3 % CaATBS-co-NNDMA.

Wird der Zementschlämme jedoch 0,5 % des am wenigsten kationischen AM-MAPTAC-Copolymers MAPTAC_20 anstelle des CaATBS-co-NNDMA zugesetzt, liegt die anfängliche Konsistenz mit 18 Bc niedriger. Die schwache verdickende Wirkung unterliegt während der Aufheizphase ebenfalls der thermischen Verdünnung. Auf das Ansteifverhalten der Zementschlämme hat das Copolymer keinen Einfluss (**Abbildung 39**).

Durch Zusatz des mittelstark kationischen AM-MAPTAC-Copolymers mit einem MAPTAC-Gehalt von 40 mol-% wird die Zementschlämme bei Raumtemperatur deutlich verdickt (52 Bc) (**Abbildung 40**). Das liegt daran, dass das kationische Polymer mit den Carboxylatgruppen des Verzögerers SCR-100[®] in elektrostatische Wechselwirkung tritt. Bei 150 °C unterliegt die Zementschlämme jedoch dem thermisch bedingten Viskositätsrückgang und verliert nahezu vollständig ihre Konsistenz. Auffällig ist, dass die Verarbeitbarkeit der Zementschlämme um ca. 4 h verlängert wird im Vergleich zu einer Zementschlämme mit 0,3 % CaATBS-co-NNDMA (vgl. **Abbildung 38**).

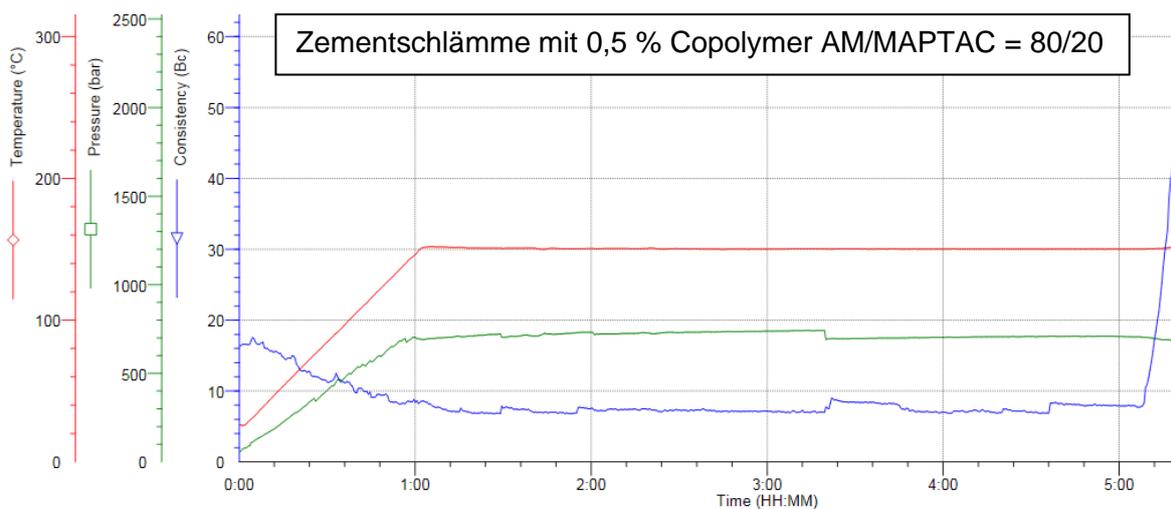


Abbildung 39: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,5 % SCR-100[®], 0,5 % HR-25[®], 0,5 % Copolymer AM/MAPTAC = 80/20.

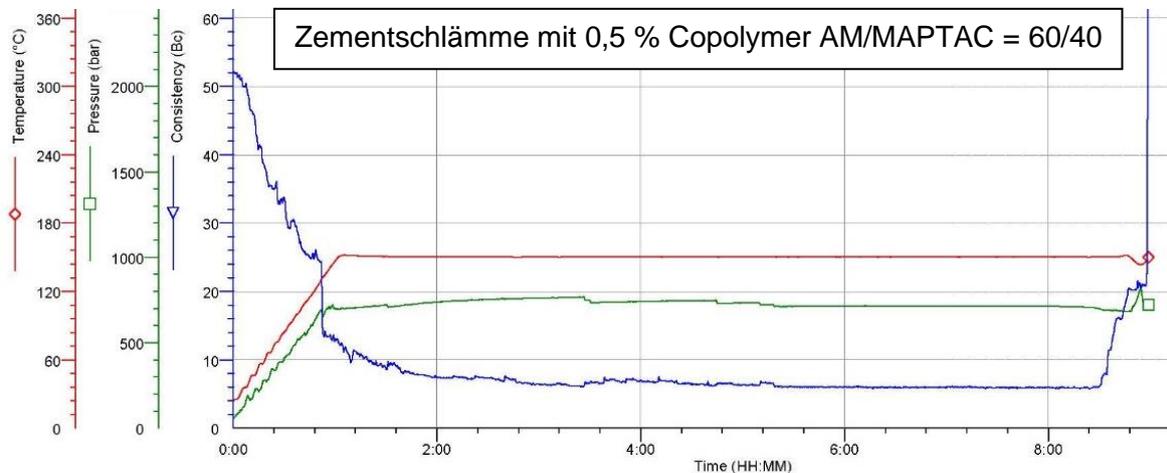


Abbildung 40: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,5 % SCR-100[®], 0,5 % HR-25[®], 0,5 % Copolymer AM/MAPTAC = 60/40.

Bei einem noch höheren kationischen Gehalt von 60 mol.-% MAPTAC im Copolymer ist die Zementschlämme zu viskos und nicht mehr anmischbar (**Abbildung 41**). Die initiale Konsistenz beträgt 98 Bc. Das Ansteifen der Zementschlämme beginnt erst nach 10 h.

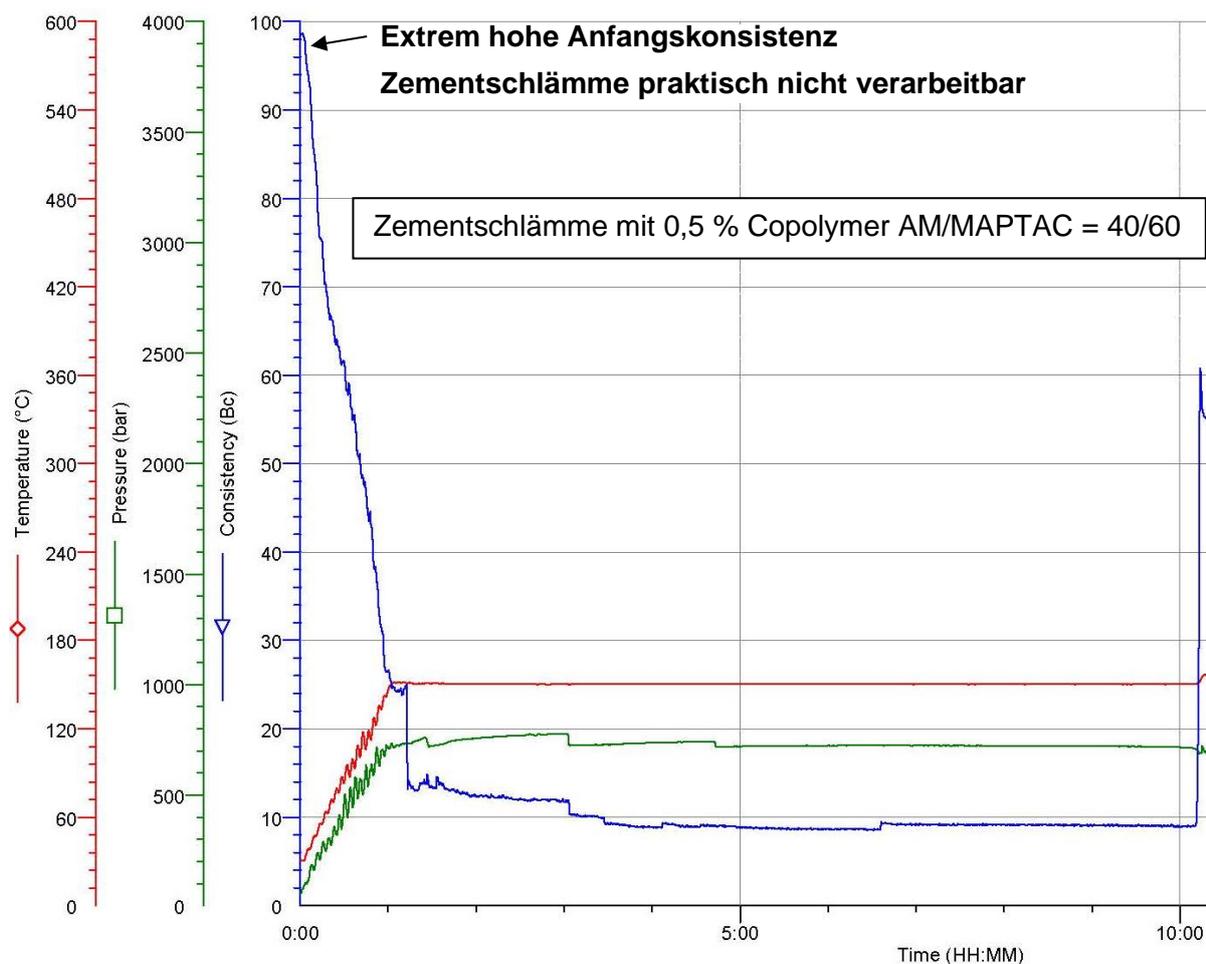


Abbildung 41: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1®, 0,5 % SCR-100®, 0,5 % HR-25®, 0,5 % Copolymer AM/MAPTAC = 40/60.

Das bedeutet, dass mit zunehmendem kationischem Gehalt (hier: MAPTAC) des Copolymers zwar die Zementschlämme bei 150 °C deutlich verzögert, jedoch eine viel zu hohe Konsistenz bei Oberflächenbedingungen eintritt, was das System als nicht praktikabel disqualifiziert.

Der immense Viskositätsanstieg lässt sich darauf zurückführen, dass das MAPTAC ein starker Elektrolyt ist und unabhängig vom pH-Wert eine kationische Ladung aufweist. Dadurch kann das Polymer durch Polyelektrolytkomplex-Bildung mit den Verzögerern vernetzen und die Zementschlämme verdicken. Je höher also die kationische Ladung, desto stärker der Einfluss auf die Konsistenz der Zementschlämme.

Die mit zunehmender kationischer Ladung verzögernde Wirkung auf die Zementschlämme kann darauf zurückgeführt werden, dass die kationischen Polymere auf der hydratisierenden Zementkornoberfläche adsorbieren und das Wachstum der Hydratphasen und damit das Abbinden verhindern.

In **Tabelle 12** sind die Ergebnisse der HT/HP Kurven aus den **Abbildung 38** bis **Abbildung 41** zusammengefasst. Hier sieht man deutlich, dass die Anfangskonsistenz der Zementschlämme mit zunehmender kationischer Ladung im Copolymer deutlich zunimmt. Als Nebeneffekt tritt zudem eine immer stärker werdende Verzögerung auf.

Tabelle 12: Zusammenfassung der HT/HP Konsistometer-Messungen der kationischen AM-MAPTAC-Copolymere.

Additive	Konsistenz der Zementschlämme (Bc)	Ansteifzeit (h)	Spezifische Ladung (pH=3) ($\mu\text{eq/g}$)
0,5 % SCR-100® 0,5 % HR-25® 0,3 % CaATBS-co-NNDMA	26	4:44	- 4500
0,5 % SCR-100® 0,5 % HR-25® 0,5 % MAPTAC_20 (AM/MAPTAC = 80/20)	17	5:36	+ 2140 (berechnet + 1980)
0,5 % SCR-100® 0,5 % HR-25® 0,5 % MAPTAC_40 (AM/MAPTAC = 60/40)	52	8:59	+ 3580 (berechnet + 3060)
0,5 % SCR-100® 0,5 % HR-25® 0,5 % MAPTAC_60 (AM/MAPTAC = 40/60)	98	10:15	+ 4020 (berechnet + 3730)

Die Ergebnisse indizieren, dass derartige kationische Copolymere als Hochtemperatur-Stabilisierer ungeeignet sind.

5.3.1.3. Wirkung von Polyelektrolytkomplexen auf die Rheologie der Zementschlämme

In **Tabelle 13** ist die Menge der jeweiligen kationischen Polymere für die Komplexierung von 4,7 g CaATBS-co-NNDMA aufgelistet. Es wird so lange das kationische Polymer zum CaATBS-co-NNDMA titriert, bis der optische Sättigungspunkt erreicht ist (**Abbildung 42**). Eine quantitative Bestimmung der Sättigungsdosierung während der Titration mittels Leitfähigkeit lieferte keine brauchbaren Werte. Sobald der kationische Polyelektrolyt dem System zugesetzt wird, wird das anionische Polymer schrittweise komplexiert, seine Ladung neutralisiert und dadurch zunehmend unlöslicher. Am Sättigungspunkt fällt der vollständig neutrale Polyelektrolytkomplex schließlich aus. Bei weiterer Zugabe des kationischen Polymers erfolgt Umladung zu positiven Werten, und der PEC geht schrittweise in Lösung.

Tabelle 13: Massenanteile an CaATBS-co-NNMDA und den kationischen Copolymeren in den hergestellten Polyelektrolytkomplexen.

Kationisches Polymer	Menge kationisches Polymer für 4,7 g CaATBS-co-NNDMA	CaATBS-co-NNDMA Anteil	PEC bei Ladungsneutralisation
AM/MAPTAC 80/20	3,4 g	58 M.-%	
AM/MAPTAC 60/40	3,8 g	55 M.-%	
AM/MAPTAC 40/60	4,0 g	54 M.-%	

Je höher die kationische Ladung im Polyelektrolyten ist, desto mehr kationisches Polymer wird für die Ladungsneutralisation bei der Titration benötigt. Durch die höhere Seitenkettendichte und dadurch erhöhte kationische Ladung liegen vermehrt ungeordnete („Rührei“-Domänen) als lineare Einheiten in den Polyelektrolytkomplexen vor [235]. Das ungeordnete Ladungsverhältnis bedingt, dass mehr kationisches Copolymer zur vollständigen Ladungsneutralisation des CaATBS-co-NNDMA benötigt wird.



Abbildung 42: Links: Titration bis zur vollständigen Ladungsneutralisation des CaATBS-co-NNDMA mit AM/MAPTAC = 60/40, optisch verfolgt. Rechts: getrockneter und fraktionierter Polyelektrolytkomplex.

Zur Überprüfung der stabilisierenden Wirkung (Unterbinden der Sedimentation der Zementpartikel) der Polyelektrolytkomplexe aus CaATBS-co-NNDMA und den kationischen Copolymeren wurden off/on-Zyklen im HT/HP Konsistometer bei 150 °C durchgeführt.

Aufgrund der stark verdickenden Wirkung des kationischen Copolymers AM/MAPTAC = 40/60 wurde nur eine Zementschlämme mit dem PEC auf Basis des Copolymers mit 40 mol-% MAPTAC (AM/MAPTAC = 40/60) getestet. Die Dosierung des PEC im Konsistometer-Test betrug 1,5 % (**Abbildung 43**). Somit enthielt das System 0,82 % anionisches CaATBS-co-NNDMA. Um die anfängliche Konsistenz der Zementschlämme bei Oberflächenbedingungen auf unter 40 Bc zu halten, wurden außerdem 0,4 % des PCE-Fließmittels MPEG 45PC4 hinzugefügt.

Wie aus **Abbildung 43** ersichtlich, unterliegt die anfängliche Konsistenz von 23 Bc zunächst der thermischen Verdünnung, bis temperaturbedingt der Polyelektrolytkomplex zerfällt und das so freigesetzte CaATBS-co-NNDMA seine Verdickungswirkung entfalten kann. Drei 10'/30'-off/on-Zyklen bei 150 °C zeigen, dass keine Sedimentation auftritt (keine „spikes“ zu Beginn der on-Phasen erkennbar).

Diese Menge an komplexiertem anionischem CaATBS-NNDMA-Copolymer genügt demnach, um die Zementschlämme ausreichend zu stabilisieren.

Ein Nachteil dieses Systems ist, dass ein Fließmittel benötigt wird, was die Formulierung der Zementschlämme im Feld erschwert. Außerdem fehlt im niedrigeren Temperaturbereich das Wasserretentionsmittel. Dies wird erst nach Freisetzung des Polymers aus dem PEC verfügbar, was in der praktischen Anwendung ein Problem darstellt.

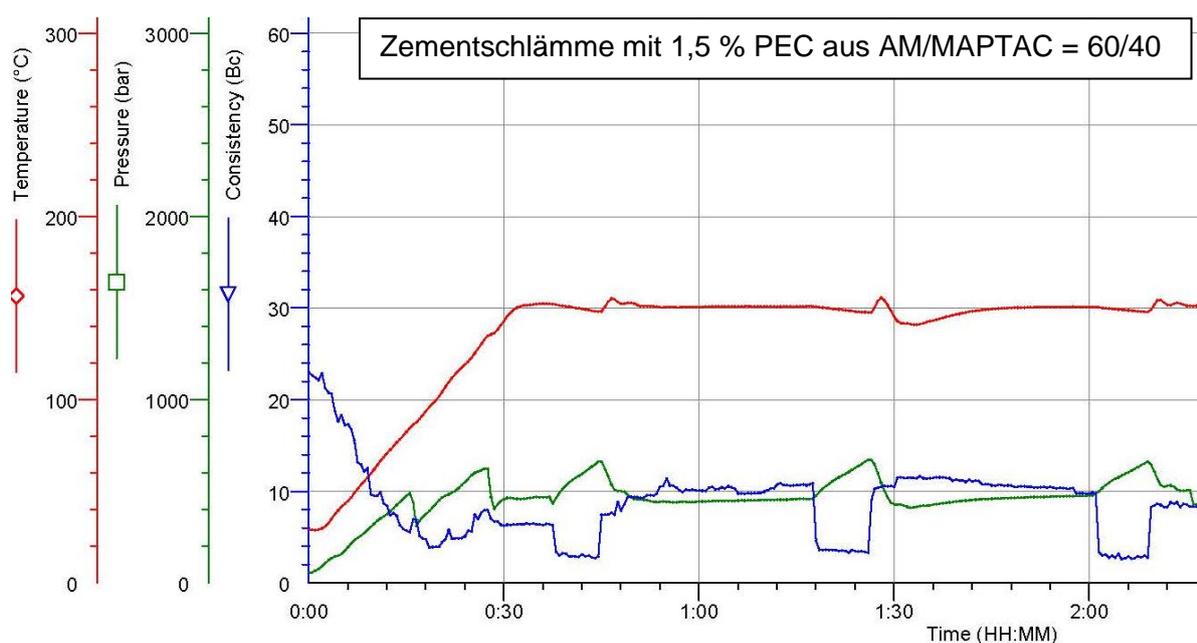


Abbildung 43: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 1,5 % PEC mit AM/MAPTAC = 60/40 (CaATBS-co-NNDMA-Dosierung: 0,82%), 0,4 % MPEG 45PC4.

5.3.2. Polyelektrolytkomplexe schwacher kationischer Polymere

5.3.2.1. Molekulare Eigenschaften der schwach kationischen Copolymere

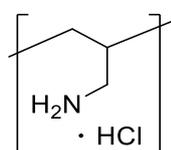
Schwache Polyelektrolyte weisen, anders als starke PE nur eine latente und variable Ladung auf, d.h. ihre Ladung ist vom pH-Wert abhängig. Im Fall der schwachen kationischen Polyelektrolyte liegt die positive Ladung nur bei saurem pH-Wert vor. Als schwache kationische Polyelektrolyte wurden ein verzweigtes Polyethylenimin (PEI, Epomin P-1000®) und ein lineares Poly(allylamin)hydrochlorid (PAH) (**Tabelle 14**) verwendet. Die chemische Struktur des Epomin P-1000® ist stark verzweigt, das Verhältnis der primären, sekundären und tertiären Aminogruppen beträgt gemäß Herstellerangaben 1 : 2 : 1. Das PAH hingegen weist eine lineare Struktur auf (**Abbildung 44**).

Tabelle 14: Molekulare Eigenschaften der schwach kationischen Polymere.

Polymer	Molekulargewicht			Spezifische Ladung (µeq/g)		
	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI M_w/M_n	In Wasser (pH = 7)	In SCPS*	bei pH=3 (HNO ₃)
PEI	230.000	74.000	3,1	+ 2600	+ 200	+ 4000
PAH	70.000	-	-	-	-	-

* SCPS = synthetische Zementporenlösung

Poly(allylamin)hydrochlorid



Polyethylenimin

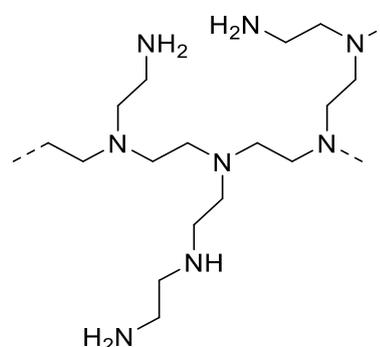


Abbildung 44: Chemische Strukturen des Poly(allylamin)hydrochlorids und ein Ausschnitt aus der chemischen Struktur des Polyethylenimins.

Die Ausbildung der Polyelektrolytkomplexe dieser schwach kationischen Polymere ist bei saurem pH-Wert begünstigt. Da hier die Aminogruppen protoniert und damit positiv geladen vorliegen, wurde die Komplexbildung bei pH = 3 durchgeführt [92, 236].

Außerdem liegt das verzweigte PEI im sauren Milieu durch die Protonierung der Aminogruppen in einer gestreckten Konformation vor. Dadurch steht mehr kationische Ladung zur Komplexbildung zur Verfügung.

5.3.2.2. Einfluss von Polyelektrolytkomplexen schwach kationischer Polymere auf die Zementrheologie

Dieser Abschnitt beschreibt den Einfluss der schwachen kationischen Polyelektrolyte und ihrer Polyelektrolytkomplexe mit CaATBS-co-NNDMA auf die Rheologie einer API Class G Zement-schlämme (w/z = 0,44). Dazu wurde die Schubspannung von Zementschlämmen mit jeweils einem Additiv in einem FANN Spalt-Rheometer gemessen (**Tabelle 15**) und mit der einer Zementschlämme ohne Additive verglichen.

Tabelle 15: Einfluss unterschiedlicher Additive auf die Rheologie von API Class G Zement-schlämmen (w/z = 0,44), die für 20 min bei T = 27 °C konditioniert wurden.

Additiv	Dosierung (% bwoc)	Schubspannung (lbf/100 ft ²) bei entsprechender Drehzahl (U/min); T = 27 °C					
		3	6	100	200	300	600
Blank	-	17	23	65	80	93	138
CaATBS-co-NNDMA	0,5	7	11	86	140	187	>300
PAH	0,5	20	31	73	94	113	165
PEC aus PAH	0,8	7	14	140	237	>300	>300
PEI	0,5	18	27	64	80	94	134
PEC aus PEI	0,8	7	12	121	206	282	>300

Bei hohen Scherraten (> 100 U/min) erhöht der Zusatz von CaATBS-co-NNDMA die Schubspannung. Das liegt an den Wechselwirkungen durch intra- und intermolekulare Van-der-Waals-Kräfte und H-Brücken des CaATBS-co-NNDMA. Bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten (3 U/min und 6 U/min) ist ein leicht dispergierender Effekt auf die Zementschlämme erkennbar. Das lässt sich unter anderem auf die Sulfonatgruppen des Copolymers zurückführen, die auf der Oberfläche der Zementpartikel adsorbieren und die Zementschlämme geringfügig elektrostatisch dispergieren.

Ein gänzlich anderes Verhalten weisen sowohl Polyallylamin als auch Polyethylenimin auf. Beide Additive üben im Vergleich zur Blindschlämme so gut wie keinen Einfluss auf die Rheologie bei der getesteten Dosierung aus.

Durch Ausbildung von Polyelektrolytkomplexen zwischen dem CaATBS-co-NNDMA und den jeweiligen latenten kationischen Polymeren (Ladungsdeaktivierung) sollte die Konsistenz und damit auch das rheologische Verhalten der Zementschlämme nicht beeinflusst werden, d.h. die Rheologie sollte der des Blindwerts ohne Polymere entsprechen. Denn zur Freisetzung der Additive aus dem Polyelektrolyt-Netzwerk müssen die Aminogruppen des kationischen Polyelektrolyte erst neutralisiert sowie die elektrostatischen Wechselwirkungen aufgehoben werden.

Bei beiden PEC, sowohl dem mit Polyethylenimin als auch dem mit Polyallylamin, werden jedoch die Werte für die Rheologie bei den niedrigen Drehzahlen (3 und 6 U/min) erniedrigt. Sie entsprechen denjenigen der Zementschlämme mit reinem CaATBS-co-NNDMA. Dagegen sind die Rheologiewerte bei > 100 U/min deutlich höher als die der Blindschlämme und der Zementschlämmen mit den reinen Polyelektrolyten. Es liegt somit ein dilatantes Fließverhalten vor und die Zementschlämmen mit den PEC werden mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit stark verdickt.

Offenbar führt der schnelle Anstieg des pH-Werts in der Zementschlämme dazu, dass die Ladung der kationischen Polymere neutralisiert und die elektrostatische Anziehung der Additive überwunden wird. Infolgedessen werden die Polymere zu schnell freigesetzt. Dugonjić-Bilić

berichtete, dass das PEI selbst bei basischen pH-Wert in Zementporenlösung zum Teil protoniert vorliegt und dadurch mit dem anionischen Additiv ein Netzwerk bildet [92]. Dieses Netzwerk könnte zwischen den beiden unterschiedlich geladenen Additiven eine höhere Rheologie bei höheren Umdrehungsraten verursachen.

Da das PEI und sein PE-Komplex etwas weniger verdicken als das PAH, wurden diese in einem nächsten Schritt in formulierten Zementschlämmen im HT/HP Konsistometer bei 150 °C getestet. Zur Herstellung des Polyelektrolytkomplexes werden 30 M.-% Polyethylenimin benötigt (**Tabelle 16**). Nach Fällung, Trocknung und Fraktionierung wird dieser Komplex in der Zementschlämme eingesetzt.

Tabelle 16: Massenanteil an CaATBS-co-NNMDA und PEI im hergestellten Polyelektrolytkomplex.

Kationisches Polymer	Menge kationisches Polymer für 4,7 g CaATBS-co-NNMDA	CaATBS-co-NNDMA Anteil	PEC bei Ladungsneutralisation
PEI	1,9 g	70 M.-%	

Durch Verwendung des Wasserretentionsmittels Polyethylenimin werden sowohl die Anfangskonsistenz als auch die Dauer bis zum Ansteifen der Zementschlämme im Vergleich zum CaATBS-co-NNDMA (**Abbildung 38**) nur unwesentlich verändert (**Abbildung 45**). Während des Aufheizens auf 150 °C tritt auch bei diesem System der Effekt der thermischen Verdünnung ein.

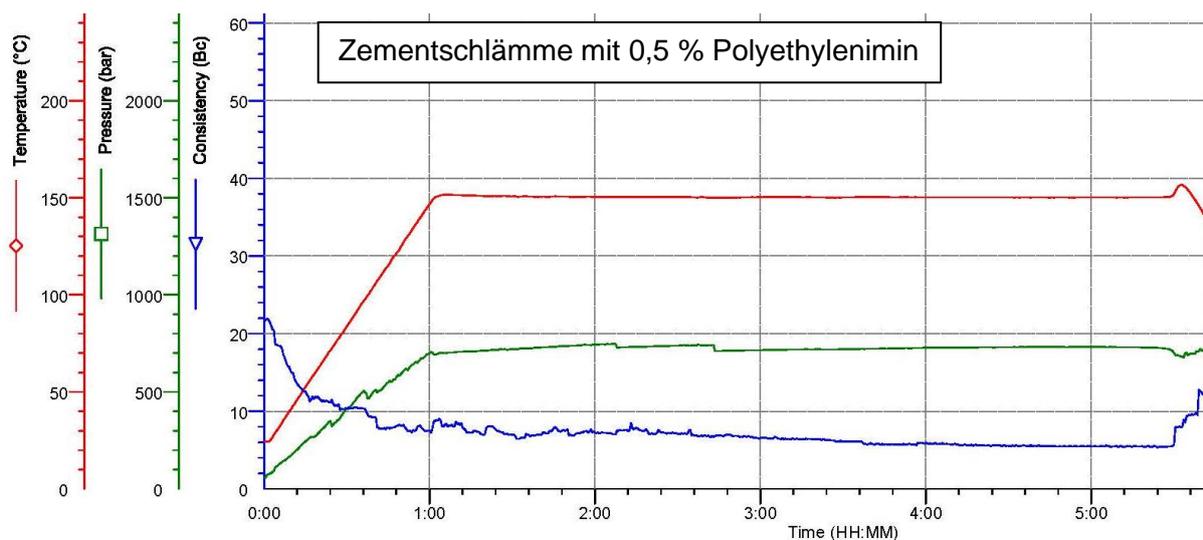


Abbildung 45: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,5 % SCR-100[®], 0,5 % HR-25[®], 0,5 % Polyethylenimin Epomin P-1000[®].

In weiteren Untersuchungen zur Wirkung des PEC mit PEI auf die Zementschlämme wurde die Dosierung der Verzögerer auf jeweils 0,7 % erhöht, um die Dauer der Verarbeitbarkeit bei 150 °C auf eine anwendungstypische Länge auszudehnen.

Wird das Polyethylenimin durch den Polyelektrolytkomplex basierend auf CaATBS-co-NNDMA und PEI ersetzt (Dosierung PEC 1 %, CaATBS-co-NNDMA-Dosierung 0,7 %), so liegt, wie durch die Rheologie-Messung zuvor bereits zu erwarten, die anfängliche Konsistenz der Zementschlämme mit 35 Bc zwar höher, aber noch in einem vertretbaren Bereich. Die Zementschlämme unterliegt anschließender thermischer Verdünnung auf 10 Bc.

Um zu überprüfen, ob die Zementschlämme bei 150 °C ausreichende Stabilität aufweist und keine Sedimentation auftritt, wurden off/on-Zyklen im HT/HP Konsistometer durchgeführt (**Abbildung 46**).

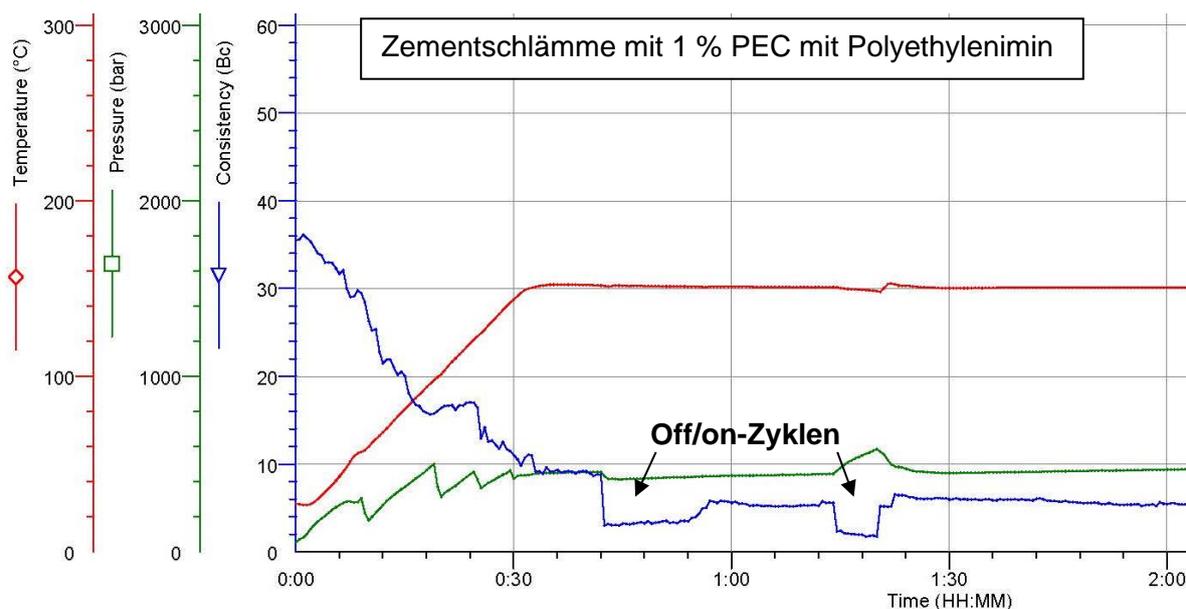


Abbildung 46: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 1,0 % PEC mit PEI (entspricht einer CaATBS-co-NNDMA-Dosierung von 0,7 %)

Nach der ersten off-Phase wurde keine Sedimentation detektiert (kein „spike“ zu Beginn der folgenden on-Phase bei 54 min). Das bedeutet, dass die Zementschlämme eine ausreichende Stabilität aufweist. Die Konsistenz der Zementschlämme liegt allerdings nach der ersten off-Phase des Motors nur noch bei 6 Bc. Auch der zweite off/on Zyklus zeigt trotz niedriger Konsistenz erneut kein Anzeichen von Sedimentation.

Da in dem Test von **Abbildung 46** die Konsistenz der Zementschlämme als zu niedrig empfunden wurde, wurde in einem nächsten Test sowohl die Dosierung des PEC auf 1,5 % erhöht als auch zusätzlich das Wasserretentionsmittel (0,3 % CaATBS-co-NNDMA) von Beginn an hinzugegeben (**Abbildung 47**). Dadurch lag nach Freisetzung aus dem PEC die Gesamtkonzentration an CaATBS-co-NNDMA in der Zementschlämme bei 1,35 %. Diese hohe Dosierung führt dazu, dass durch Netzwerkbildung eine äußerst stabile Zementschlämme mit 20 Bc bei 150 °C erreicht wird, die auch nach drei off/on-Zyklen mit jeweils 15 min off-Phase keine Instabilität zeigt.

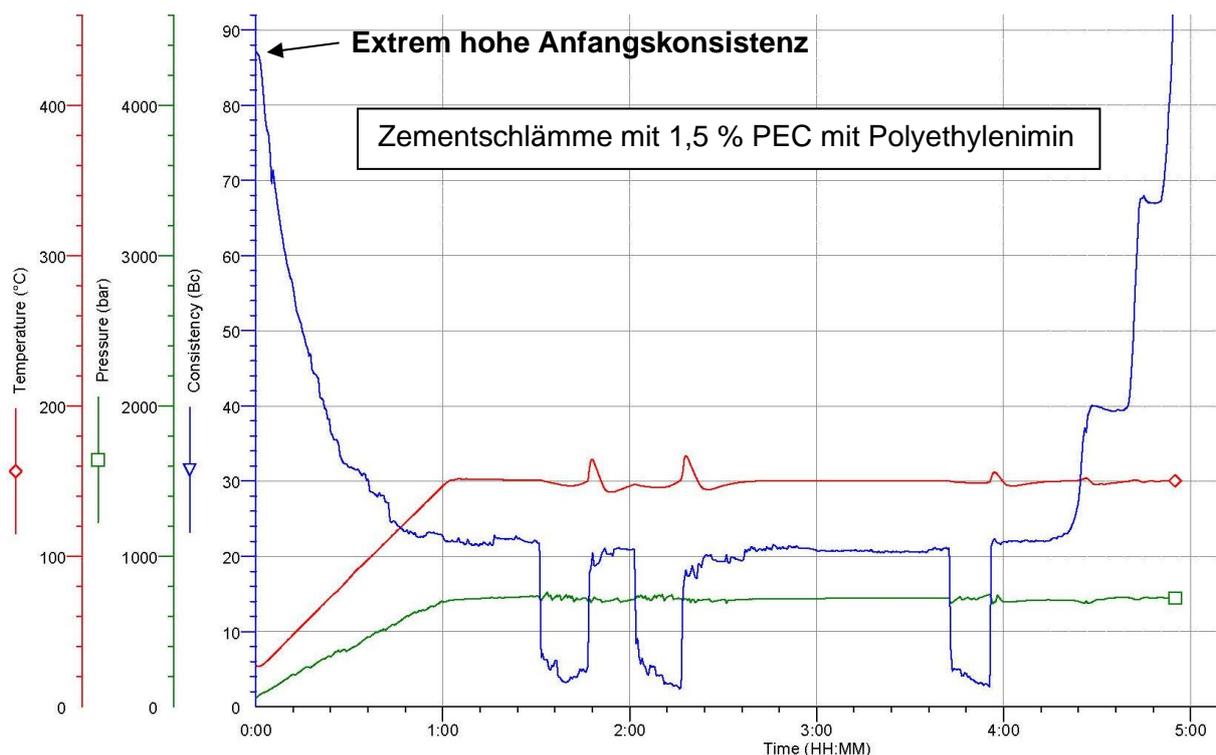


Abbildung 47: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 1,5 % PEC mit PEI (CaATBS-co-NNDMA-Gehalt: 1,05 %), zuzusatzlich 0,3 % CaATBS-co-NNDMA als WRM.

Unterstützt wird dies durch Messungen der Dichte eines ausgehärteten Zementzylinders (**Tabelle 17**). Die gute Stabilität, ausgedrückt durch ähnliche Werte für die Dichte, lässt sich einerseits auf die hohe Dosierung an CaATBS-co-NNDMA zurückführen, andererseits auch auf die Anwesenheit des sperrigen PEI und die Möglichkeit zur Netzwerkbildung zwischen den Polymeren.

Tabelle 17: Dichten des ausgehärteten Zementzylinders, aus dem HT/HP-Versuch gemäß

Abbildung 47.

Bereich im Zylinder	Oben	Mitte	Unten
Dichte (g/mL)	1,98	2,01	2,01

Der große Nachteil dieses Systems ist die hohe anfängliche Konsistenz der Zementschlämme von 87 Bc, welche die Zementschlämme kaum verarbeitbar macht. Um die Konsistenz der Zementschlämme bei Oberflächenbedingungen ausreichend abzusenken, müsste daher eine hohe Dosierung an Fließmittel hinzugesetzt werden. Dieses Fließmittel würde allerdings die gesamte Formulierung und Handhabung der Zementschlämme sehr erschweren.

Zusätzlich verkürzt die hohe CaATBS-co-NNDMA-Dosierung in der Zementschlämme deren Verarbeitbarkeitsdauer von 8 h auf nur noch unter 5 h.

Der Test in **Abbildung 47** verdeutlicht die Komplexität der Wechselwirkungen der unterschiedlichen Polymere untereinander und, dass ein fundiertes Verständnis über die Wirkungsweise und Wechselwirkung der unterschiedlichen Additive für eine erfolgreiche und nachhaltige Lösung des Problems des thermisch bedingten Viskositätsrückgangs zwingend notwendig ist.

5.3.3. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Konzept der Polyelektrolytkomplexbildung zur Deaktivierung des anionischen Copolymers CaATBS-co-NNDMA überprüft.

Polyelektrolytkomplexe bilden sich durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen negativ und positiv geladenen Gruppen von anionischen und kationischen Polymeren. Triebkraft dabei ist die Erhöhung der Entropie durch Freisetzung der Gegenionen der jeweiligen Polymere. Die Stabilität des PEC ist abhängig von der Stärke der Ladung der verwendeten Polyelektrolyte. Bei einem starken Polyelektrolyten ist die Ladungsmenge unabhängig vom umgebenden Medium. Dagegen ist die Ladungsmenge eines schwachen PE abhängig vom pH-Wert. In dem vorangegangenen Abschnitt wurde ein starker anionischer Polyelektrolyt, CaATBS-co-NNDMA (Sulfonatgruppe), sowohl mit starken, selbst synthetisierten Acrylamid-(3-Trimethylammoniumpropyl) methacrylamidchlorid-Copolymeren, als auch schwach kationischen Polymeren (Polyethylenimin, Poly(allylamin)) ausgefällt.

Die synthetisierten kationischen Copolymere weisen eine stark verdickende Wirkung auf die Zementschlämme bereits dann auf, wenn nur Verzögerer im System anwesend sind. Dabei ist

die verdickende Wirkung abhängig von der Ladungsdichte im kationischen Polymer und zurückzuführen auf die Wechselwirkung mit dem anionischen Verzögerer.

Der PEC auf Basis des AM-MAPTAC-Copolymers mit 40 mol-% MAPTAC wurde im HT/HP Konsistometer getestet. Unter Zusatz eines Fließmittels kann die Konsistenz bei Oberflächenbedingungen unter 40 Bc gehalten werden, während bei 150 °C durch die Freisetzung von 0,82 % CaATBS-co-NNDMA aus dem PEC eine stabile Zementschlämme erhalten wird. Off/on-Zyklen im HT/HP Konsistometer weisen keine Anzeichen von Sedimentation auf.

Die PEC auf Basis der schwachen kationischen Polyelektrolyte weisen ebenfalls eine starke verdickende Wirkung auf. Die Bildung und Freisetzung der PEC mit schwach kationischen Polymeren ist pH-abhängig. Die Bildung der Polyelektrolytkomplexe wird bei saurem pH durch die Protonierung der Aminogruppen begünstigt, während im basischen Milieu Neutralisation eintritt. Deshalb lösen sich die PEC auf Basis schwacher PE im basischen Milieu der Zementschlämme zu schnell auf, wodurch die Vernetzung der PE eine sehr hohe initiale Verdickung hervorruft.

Die Zementschlämme mit einem PEC basierend auf PEI weist eine gute Stabilität auf. Im HT/HP Konsistometer sind keine Anzeichen von Sedimentation erkennbar. Dies geht jedoch auf Kosten der Anmischbarkeit und Pumpbarkeit bei Oberflächenbedingungen. Es müssten hohe Dosierungen an Fließmittel zugesetzt werden, was das Potential für antagonistische (störende) Wechselwirkungen zwischen den Additiven erhöht. Dies erschwert das Design der Zementschlämme und ihre Anwendbarkeit im Feld sehr.

Zusätzlich ist dieses Konzept der physikochemischen Deaktivierung nur auf Stabilisierer anwendbar, die eine hohe Ladung besitzen. Alternativ können, wie in **Kapitel 3.6.3.1** erwähnt, Stabilisierer in PEC Hüllen verkapselt werden.

5.4. Chemisch vernetzte Polymere

Eine weitere Herangehensweise, um verdickende Polymere vorübergehend zu deaktivieren, ist, diese chemisch reversibel zu vernetzen. Durch die Polymerisation mit Monomeren, die mindestens zwei zu vernetzende Einheiten besitzen, kann unter geeigneten Polymerisationsbedingungen ein zunächst unlösliches Netzwerk entstehen.

Unter den bei Tiefbohrungen vorliegenden thermischen Bedingungen können die vernetzten Polymere dann an den gezielt eingefügten, im Basischen labilen Einheiten wie Ester- oder Amid-Verknüpfungen wieder gespalten werden. In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Terpolymere mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden zuerst in synthetischer Zementporenlösung und dann in Zementschlämme bezüglich ihrer Eignung als Stabilisierer getestet. Dazu erfolgten Rheologie-Messungen im FANN-Rheometer sowie Messungen der Konsistenz im HT/HP Konsistometer. Zur Überprüfung der Stabilität der Zementschlämme wurden off/on-Zyklen im HT/HP Konsistometer durchgeführt.

Zusätzlich wurden der Einbau des Sipomer® SEM-25 und die thermische Zersetzung des Terpolymers mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft.

5.4.1. Zusammensetzung und Struktur der chemisch vernetzten Terpolymere

Um bei der Synthese eine hohe Molmasse zu erreichen, wurden die vernetzten Terpolymere mittels inverser Suspensionspolymerisation bei einem Monomeranteil von $\sim 72 \text{ M.-%}$ hergestellt. In der Hauptkette des Terpolymers wurde ATBS aufgrund seiner Calcium-Stabilität eingesetzt. Da das Monomer ATBS eine gute Löslichkeit des Polymers zur Folge hat, wurde dessen Anteil niedrig gehalten. Das Monomer NNDMA wird benötigt, um der Polymerkette durch Wasserstoffbrückenbindungen hohe Steifigkeit zu verleihen. Diese verursacht das gute Wasserretentionsvermögen und die Verdickung der Zementschlämme [94].

Sipomer® SEM-25 wurde aufgrund seiner langen Seitenkette und seines latent hydrophoben sowie räumlich sperrigen Seitenkettenendes verwendet. Während der Synthese ordnet sich

dieses Monomer aufgrund seines amphiphilen Aufbaus so an, dass sich der hydrophobe Teil der Kette dem organischen Medium zuwendet. Durch Einbauen dieses Monomers kann das initiale Quellen der resultierenden Terpolymere herabgesetzt werden. Normalerweise findet das Monomer Sipomer[®] SEM-25 in solchen Polymeren Anwendung, die als dispergierender Stabilisierer für Druckerfarben eingesetzt werden, weil die hydrophobe Seitenkette des Sipomer[®] SEM-25 mit den Farbpigmenten interagiert und diese stabilisiert [237]. Außerdem dient es zur Modifikation von alkalisch löslichen Assoziativ-Verdickern. Diese verfügen durch den Einbau des Sipomer[®] SEM-25 eine verbesserte chemische Stabilität sowie wasserabweisende Eigenschaften [238]. Die BASF patentierte bereits 2009 die Funktionalität des Sipomer[®] SEM-25 in Copolymeren zur Anwendung in Zementschlämmen. Dort wird u.a. ein Terpolymer auf Basis von ATBS, NNDMA und Sipomer[®] SEM-25 als Stabilisierer vorgestellt [239]. Die Zusammensetzung der Monomere in dieser Arbeit orientiert sich an dem Patent von Funkhouser et al., das inzwischen aufgrund des fehlenden Absatzes fallen gelassen wurde [119]. Die chemische Struktur der verwendeten Monomere sind in **Abbildung 48** dargestellt.

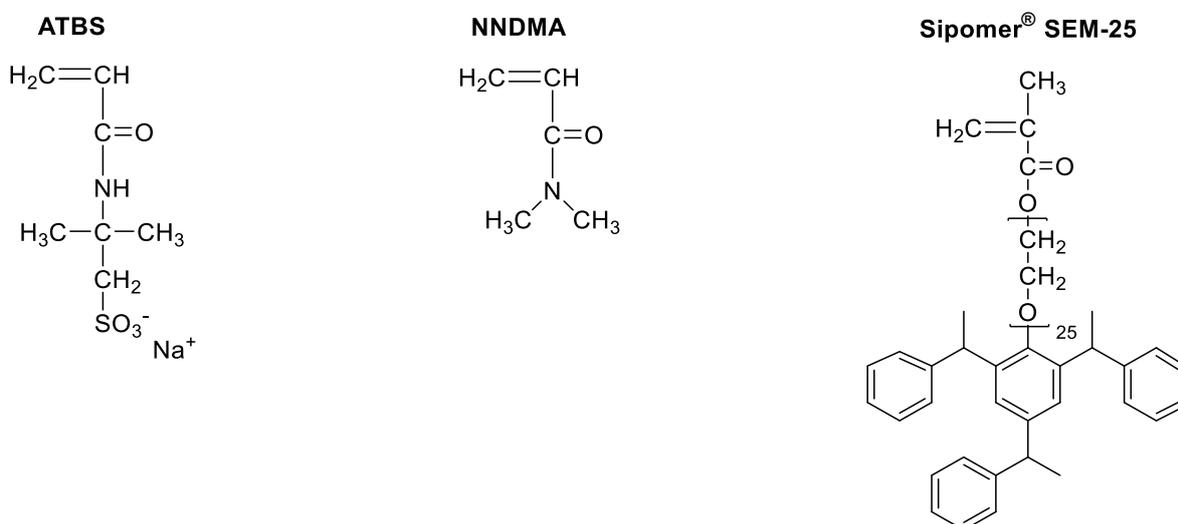


Abbildung 48: Chemische Strukturen der eingesetzten Monomere 2-Acrylamido-tert-butylsulfonsäure (ATBS), N,N-Dimethylacrylamid (NNDMA) und Tristyrylphenol-Polyethoxy-Methacrylat (Sipomer[®] SEM-25).

Bei gleichbleibender molarer Zusammensetzung der Monomere von ATBS : NNDMA : SEM-25 von 1 : 6,27 : 0,05 wurden zwei unterschiedliche primäre Vernetzter und ein sekundärer Vernetzter eingesetzt.

Als primäre Vernetzter wurden zwei esterbasierte Dimethacrylate verwendet, als sekundärer Vernetzter ein amidbasiertes Dimethacrylat (**Abbildung 49**).

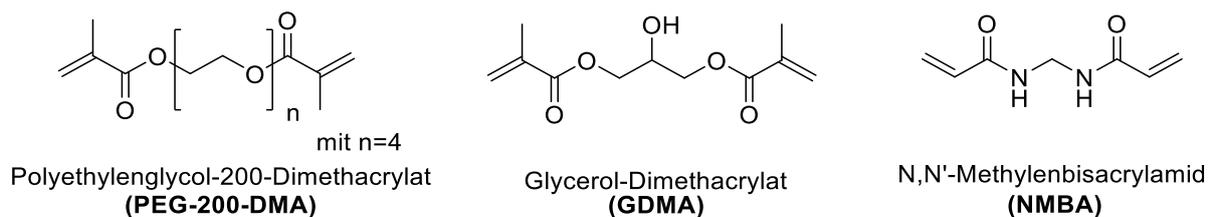


Abbildung 49: Chemische Strukturen der eingesetzten Vernetzter Polyethylenglycol-200-Dimethacrylat (PEG-200-DMA), Glycerol-Dimethacrylat (GDMA) und N,N'-Methylenbisacrylamid (NMBA).

Da Amide langsamer hydrolysieren als Ester, wurde der Anteil an N,N'-Methylenbisacrylamid (NMBA) sehr gering gehalten. Tiemeyer et al. setzten ihrem AHPS-basierten Wasserretentionsmittel NMBA als Vernetzter hinzu, um das Wasserretentionsvermögen und das Molekulargewicht des Polymers zu erhöhen [94].

In **Tabelle 18** sind jene Syntheseansätze aufgelistet, die mit einer bezüglich des anfänglichen Quellverhaltens optimierten molaren Monomerzusammensetzung für ATBS : NNDMA : SEM-25 durchgeführt wurden. Eine Erhöhung des ATBS-Anteils führte zu einem höheren Quellvermögen, ähnlich wie ein Verringern des Anteils des latent hydrophoben Sipomer® SEM-25.

Tabelle 18: Auswahl der durchgeführten Synthesen bei gleichbleibender Monomerzusammensetzung (ATBS : NNDMA : SEM-25 = 1 : 6,27 : 0,05) und variierenden Vernetzer-Anteilen.

Ansatz	Primärer Vernetzer GDMA oder PEG-200-DMA (mol-%)*	NMBA (mol-%)*
7	4,4 (GDMA)	0,006
8	2,2 (GDMA)	0,005
9	1,09 (GDMA)	0,002
10	5 (PEG-200-DMA)	0,006
11	2,5 (PEG-200-DMA)	0,005

*bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren (ATBS + NNDMA + SEM-25)

Um zu prüfen, ob alle Monomere während der Synthese eingebaut wurden, wurden ^{13}C -NMR-Spektren der Monomere und ein ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum des mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA vernetzten Produktes aufgenommen (**Abbildung 50**). Aufgrund der Unlöslichkeit des vernetzten Terpolymers in allen gängigen NMR-Lösemitteln konnten keine ^1H -NMR-Spektren des Produkts aufgenommen werden.

Bei ca. 40 ppm findet sich im Produkt der Peak des NNDMA, während das Resonanzsignal bei ca. 55 ppm dem ATBS zugeordnet werden kann. Hingegen ist es schwierig, den Peak bei 175 ppm eindeutig zuzuordnen.

Aufgrund dessen wurde nach der Synthese die organische Phase abgetrennt und eingeeengt. Es sollte überprüft werden, ob das Monomer Sipomer[®] SEM-25 vollständig eingebaut wurde. Es besteht nämlich die Möglichkeit, dass sich das Sipomer[®] SEM-25 aufgrund seines latent hydrophoben Charakters während der Synthese bevorzugt in der organischen Phase angereichert hat. Es wurden deshalb neben den ^{13}C -NMR-Spektren auch die ^1H -NMR-Spektren des einrotierten Überstands aufgenommen (**Abbildung 51**, **Abbildung 52**).

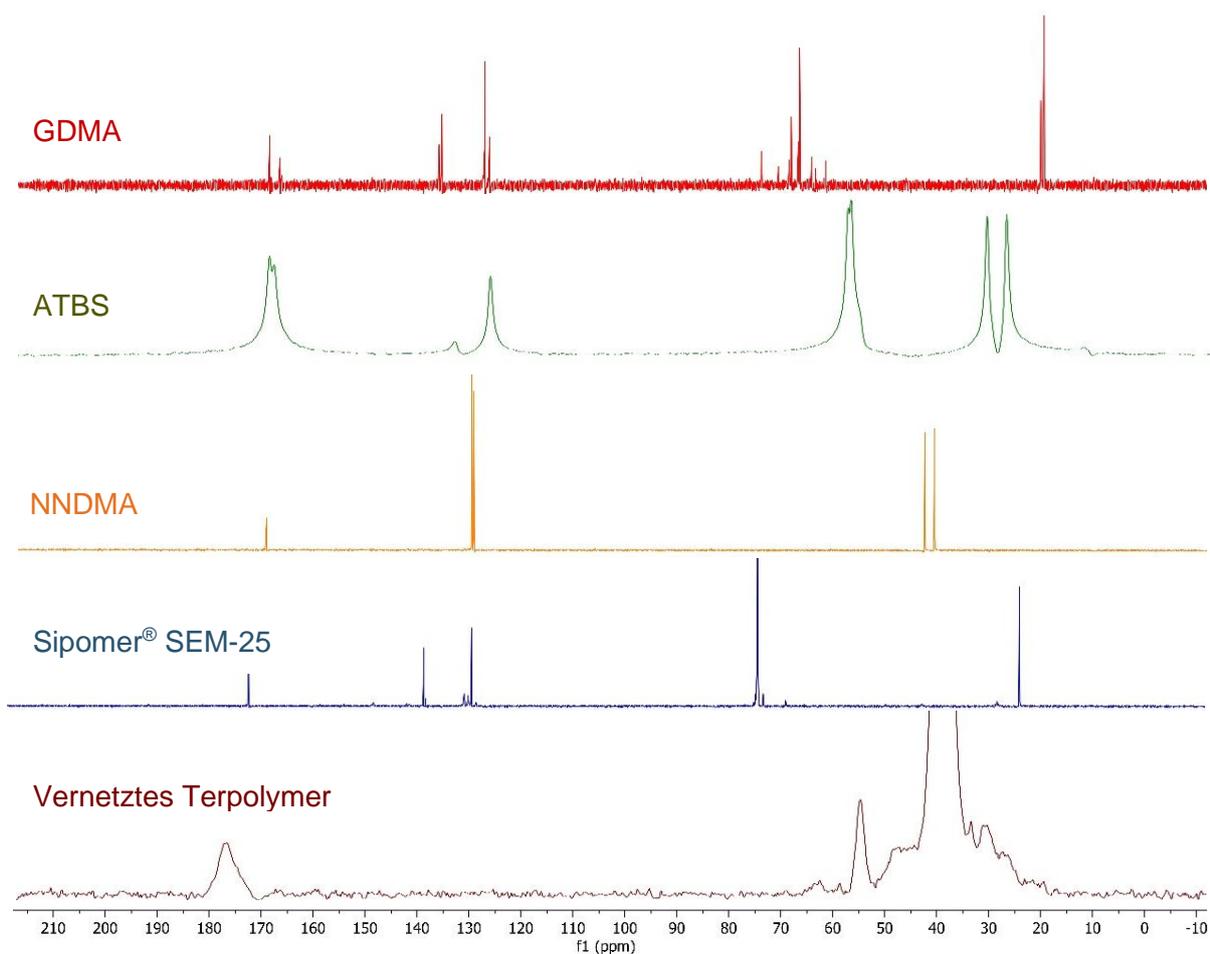


Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektren der Monomere und ^{13}C -MAS-NMR des mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA (bezogen auf die eingesetzten Monomere) vernetzten Terpolymers.

Unter der Annahme, dass die eingesetzten Monomere, vor allem aber das Sipomer[®] SEM-25 während der inversen Suspensionspolymerisation vollständig eingebaut wurden, sollten sich sowohl im ^1H -NMR-Spektrum (**Abbildung 51**) als auch ^{13}C -NMR-Spektrum (**Abbildung 52**) der getrockneten organischen Phase nur Peaks des Emulgators Sorbitanmonostearat detektieren lassen.

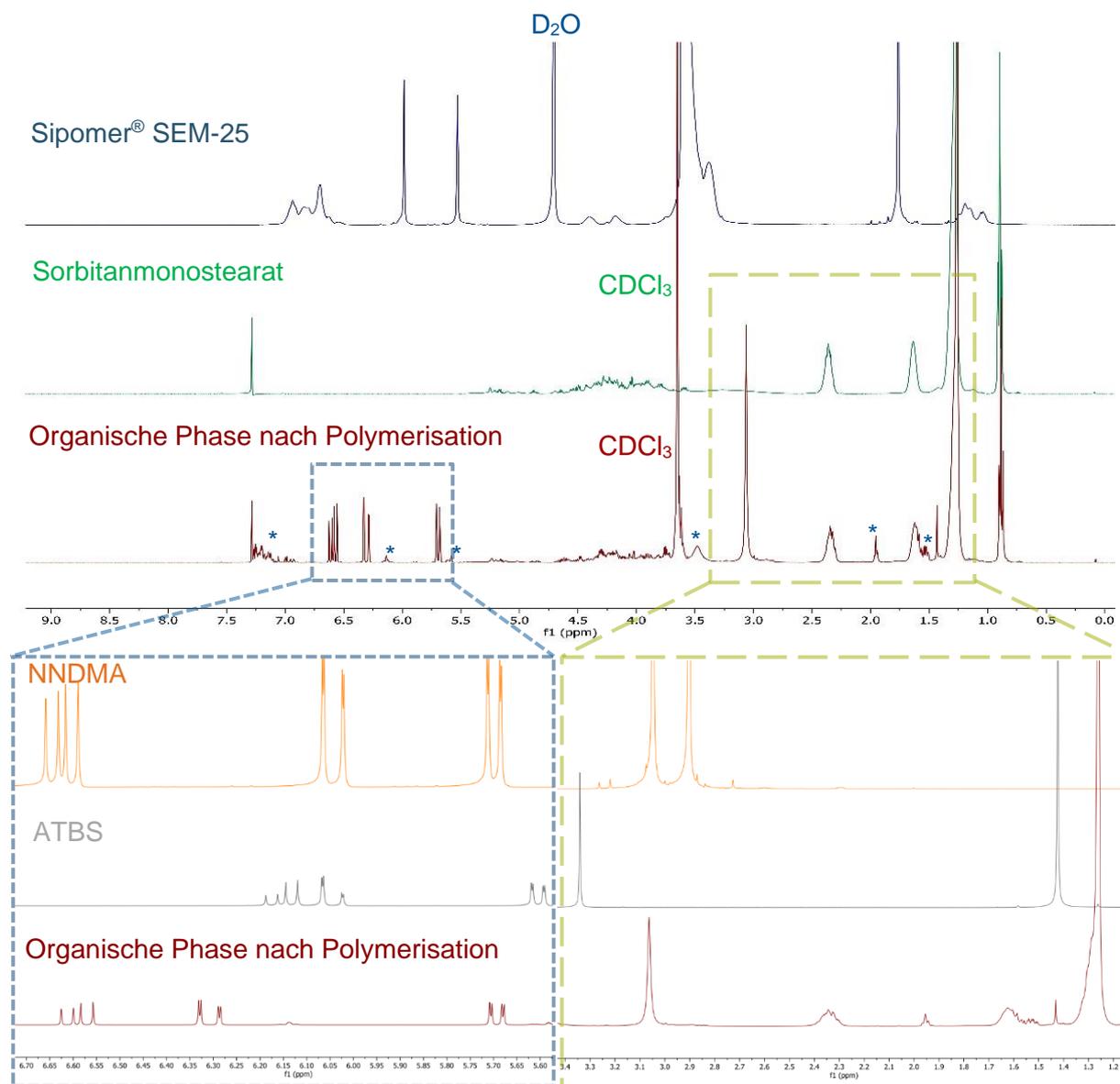


Abbildung 51: Oben: ¹H-NMR-Spektrum der eingeengten organischen Phase nach der Synthese des vernetzten Terpolymers im Vergleich zu denen von Sorbitanmonostearat (jeweils in CDCl₃) und Sipomer[®] SEM-25 (in D₂O).

Unten: ¹H-NMR-Spektrum der eingeengten organischen Phase nach der Synthese des vernetzten Terpolymers im Vergleich zu denen der Monomeren ATBS und NNDMA.

Abbildung 51 zeigt, dass nicht alle Monomere vollständig eingebaut wurden. Es lassen sich Signale von NNDMA oder ATBS und minimale Peaks des Sipomer[®] SEM-25 (*) erkennen.

Somit weicht die tatsächliche Zusammensetzung der vernetzten Polymere von der theoretischen ab.

Im ^{13}C -NMR- Spektrum der organischen Phase sind nur die Peaks des Sorbitanmonostearats sichtbar (**Abbildung 52**).

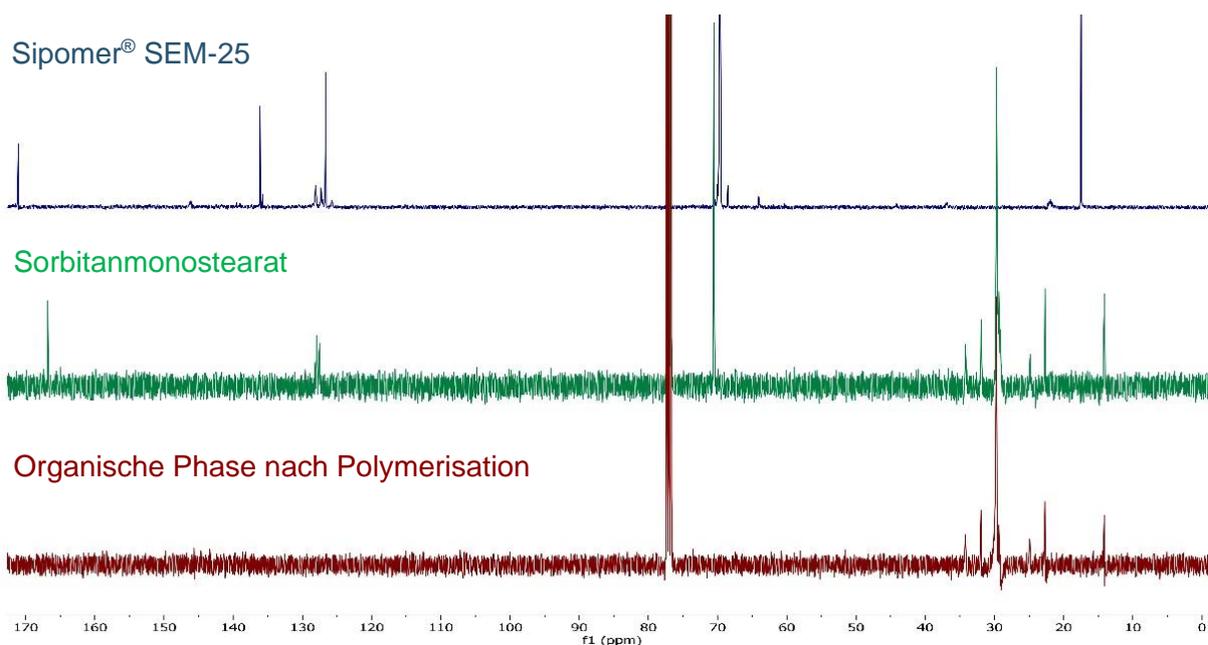


Abbildung 52: ^{13}C -NMR-Spektrum der eingeeengten organischen Phase nach der Synthese des vernetzten Terpolymers im Vergleich zu dem von Sorbitanmonostearat (jeweils in CDCl_3) und Sipomer[®] SEM-25 in D_2O .

5.4.2. Alterung der vernetzten Terpolymere in synthetischer Zementporenlösung

Die synthetisierten vernetzten Terpolymere wurden bezüglich ihres Quellverhaltens und ihrer Zersetzung bei 150 °C untersucht. Dazu wurden die Terpolymere (1,8 M.-%) zunächst in synthetischer Zementporenlösung (SCPS) mit Zusatz von 1,5 mL 30 M.-% NaOH bei 150 °C unter einer Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von 50 bar gealtert. Anschließend wurde die Rheologie der auf Raumtemperatur abgekühlten Proben mit einem FANN Rheometer vermessen (**Tabelle 19** und **Tabelle 20**).

In **Tabelle 19** ist die Rheologie der gealterten Terpolymere mit PEG-200-DMA als Vernetzer vor und nach Alterung bei 150 °C und 50 bar N₂-Druck aufgelistet.

Nach der Alterung sind die Schubspannungswerte der Terpolymerlösungen deutlich erhöht, wobei das Terpolymer mit einem höheren Vernetzungsanteil eine minimal höhere Rheologie aufweist, vor allem bei niedrigen Drehzahlen. Der große Nachteil, der mit PEG-200-DMA vernetzten Terpolymere ist, dass diese ein starkes Quellverhalten bereits bei Raumtemperatur zeigen. Das würde die Zementschlämme bereits bei Raumtemperatur stark verdicken.

Tabelle 19: Rheologie unterschiedlich vernetzter Terpolymere in Zementporenlösung (1,8 M.-%) vor und nach Alterung für 5 h bei 150 °C und 50 bar N₂-Druck. Die rheologischen Messungen wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur durchgeführt.

PEG-200-DMA (mol-%)	NMBA (mol-%)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Schubspannung (lbf/100 ft ²) bei Drehzahl (U/min), T = 27 °C					
				3	6	100	200	300	600
5,0	0,006	25	0,25	1	1	3	4	5	11
		150	5	5	7	32	51	67	112
2,5	0,005	25	0,25	1	2	4	7	9	11
		150	5	2	3	24	41	66	101

Wird GDMA als Vernetzter verwendet, quillt das Terpolymer deutlich weniger an und die beste Rheologie nach Alterung ergibt sich für das Terpolymer mit 2,2 mol-% GDMA und 0,005 mol-% NMBA (bezogen auf den Monomeranteil) (**Tabelle 20**). Eine Verringerung der Menge der Crosslinker auf die Hälfte hat zur Folge, dass auch die Rheologie der gealterten Proben abnimmt.

Tabelle 20: Rheologie unterschiedlicher vernetzter Terpolymere in Zementporenlösung (1,8 M.-%) vor und nach Alterung für 5 h bei 150 °C und 50 bar N₂-Druck. Die rheologischen Messungen wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur durchgeführt.

GDMA (mol-%)	NMBA (mol-%)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Schubspannung (lbf/100 ft ²) bei Drehzahl (U/min), T = 27 °C					
				3	6	100	200	300	600
4,4	0,006	25	0,25	0	0	1	2	2	4
		150	5	2	4	25	44	64	110
2,2	0,005	25	0,25	0	0	2	2	3	6
		150	5	6	9	54	91	226	262
1,1	0,002	25	0,25	0	1	3	4	5	9
		150	5	5	9	48	77	103	145

In **Abbildung 53** sind die in SCPS gealterten Terpolymerproben nach 5 h und 15 h zu sehen. Drei der fünf gealterten Terpolymerlösungen separieren sich und präzipitieren. Nur die Terpolymere mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA sowie 5 mol-% PEG-200-DMA und 0,006 mol-% NMBA trennen sich nicht von der wässrigen Phase.

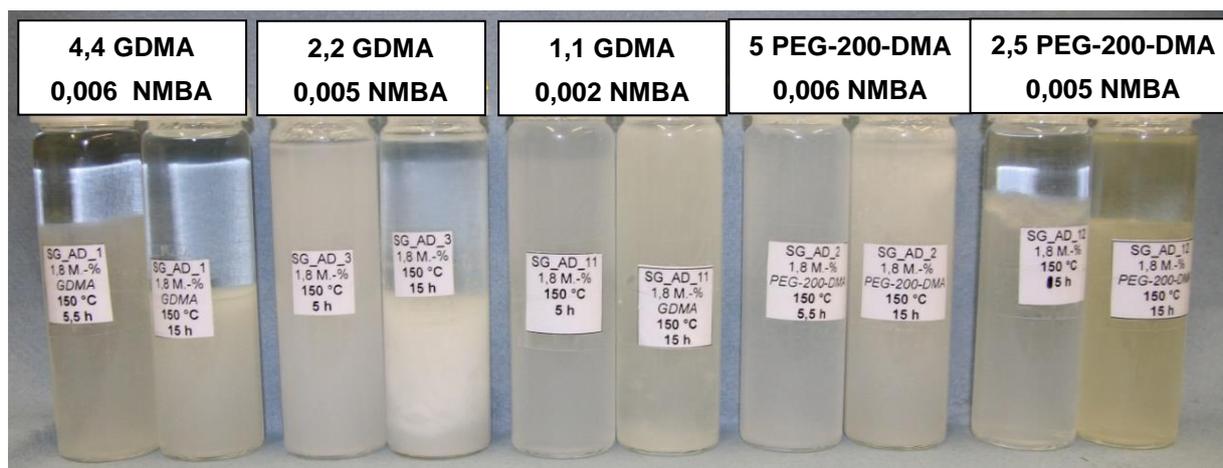


Abbildung 53: Alterung verschiedener vernetzter Terpolymere in Zementporenlösung (1,8 M.-%) für 5 h (jeweils linke Probe) bzw. 15 h (jeweils rechte Probe) bei 150 °C und 50 bar N₂-Druck.

Abbildung 54 zeigt den Vergleich der IR-Spektren des mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA vernetzten Terpolymers vor und nach Alterung in SCPS.

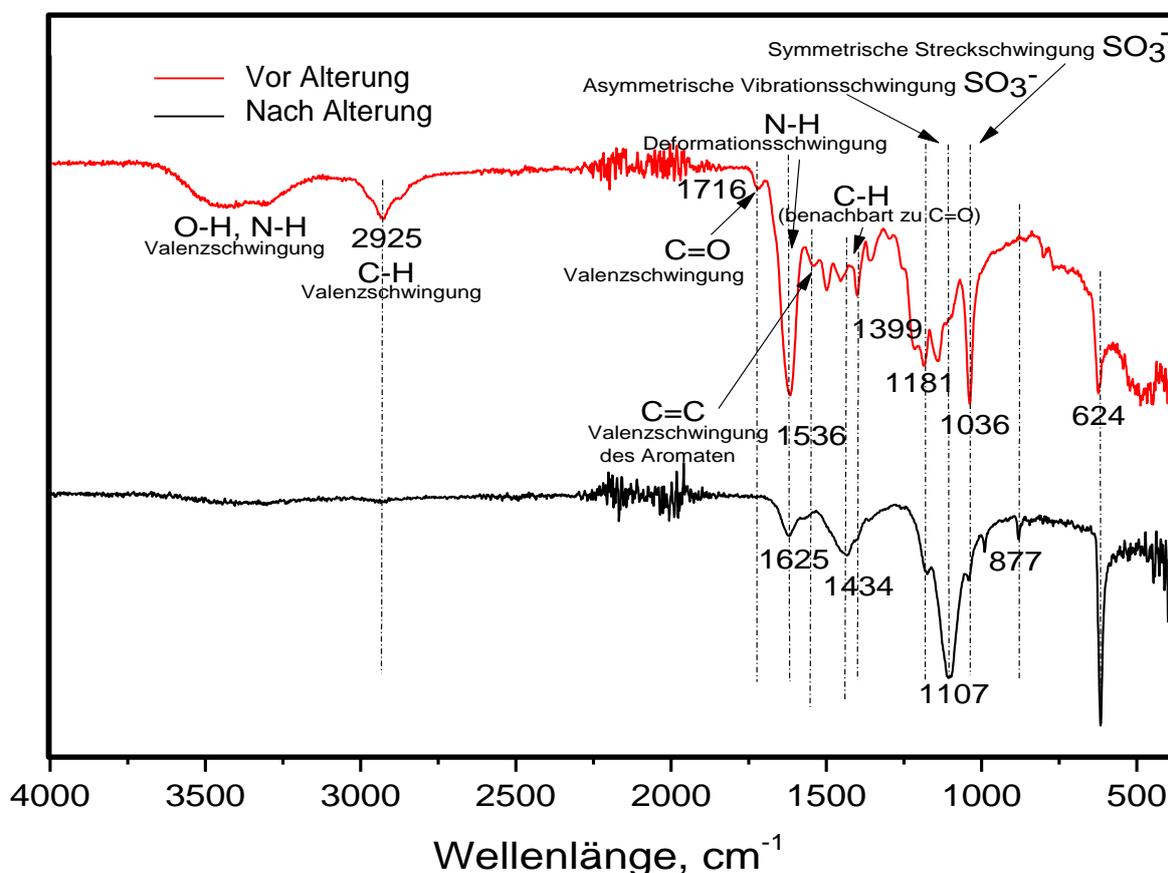


Abbildung 54: IR-Spektren der bei 150 °C und 50 bar N₂-Druck für 5 h gealterten (schwarze Kurve) und der unbehandelten Probe (rote Kurve) des mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA vernetzten ATBS-NNDMA-SEM-25 Terpolymers.

Vor der Alterung erscheint die Valenzschwingung der Amidogruppen bei 3300 cm⁻¹. Diese treten sowohl im ATBS als auch im NMBA auf. Die Valenzschwingung der OH-Gruppe des GDMA überlappt mit den Banden des ATBS und NNDMA bei ca. 3400 cm⁻¹. In diesen Bereich fällt auch die C-H-Valenzschwingung des Aromaten. Bei 2925 cm⁻¹ sind die C-H-Streckschwingungen der Methyl- und Methylen-Gruppen erkennbar, die in allen Monomeren auftreten. Zwischen 1720 cm⁻¹ und 1530 cm⁻¹ werden die Deformationsschwingungen von sekundären Aminen sowie die Streckschwingung der Carbonylgruppen in den Monomeren detektiert. Hier ist auch die C=C-Valenzschwingung des Sipomer[®] SEM-25 zu finden. Bei 1399 cm⁻¹ ist eine

kleine Bande der Deformationsschwingung der Methylgruppen sichtbar. Die bei 1181 cm^{-1} auftretenden Banden sind auf die sekundären Amine zurückzuführen. Die benachbarte Bande bei ca. 1100 cm^{-1} rührt von der Ether-Gruppe in der Seitenkette des Sipomer[®] SEM-25 her. Die Banden 1036 cm^{-1} und 624 cm^{-1} stammen von den Sulfonat-Gruppen des ATBS.

In den IR-Spektren der gealterten Proben fehlt ein Großteil dieser IR-Absorptionen. So werden die Banden der Aromaten bzw. des ATBS deutlich stärker, während die Banden des Vernetzers nicht mehr präsent sind. Dies belegt, dass sich das Terpolymer bei 150 °C zersetzt hat.

In einem nächsten Schritt wurde der Alterungsprozess des vernetzten Terpolymers zeitlich mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Dazu wurden Terpolymerproben unterschiedlich lang in SCPS gealtert, abzentrifugiert und der Überstand anschließend gefriergetrocknet. Die Spektren wurden in D_2O aufgenommen. In **Abbildung 55** sind die ^1H -Spektren der Monomere zum Vergleich aufgelistet. Es wird deutlich, dass viele Peaks der Monomere überlappen.

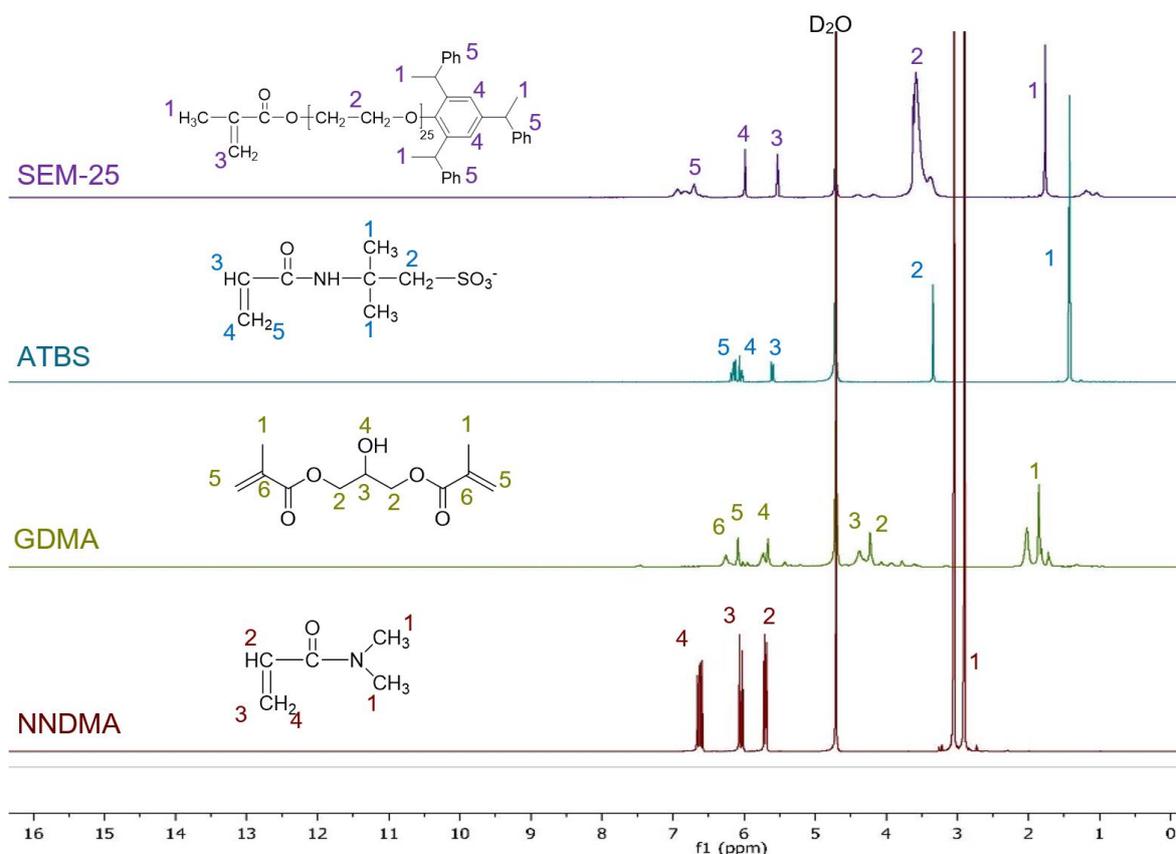


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der bei der Synthese des vernetzten Terpolymers verwendeten Monomere (in D_2O).

NNDMA:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ (ppm) = 6,66 – 6,59 (4), 6,07 – 6,02 (3), 5,71 – 5,68 (2), 3,05 – 2,90 (1).

GDMA:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ (ppm) = 6,25 – 6,19 (6), 6,09 – 5,95 (5), 5,73 – 5,66 (4), 4,38 – 4,07 (3), 3,78 – 3,77 (2), 2,02 – 1,86 (1).

ATBS:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ (ppm) = 6,19 – 6,12 (5), 6,07 – 6,02 (4), 5,62 – 5,59 (3), 3,34 (2), 1,42 (1).

Sipomer[®] SEM-25:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ (ppm) = 6,94 – 6,54 (5), 5,99 (4), 5,53 – 5,52 (3), 3,62 – 3,38 (2), 1,76 (1).

Abbildung 56 zeigt die zeitabhängige Alterung des vernetzten Terpolymers. Hier wurde, wie zuvor, das mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA vernetzte Terpolymer gealtert.

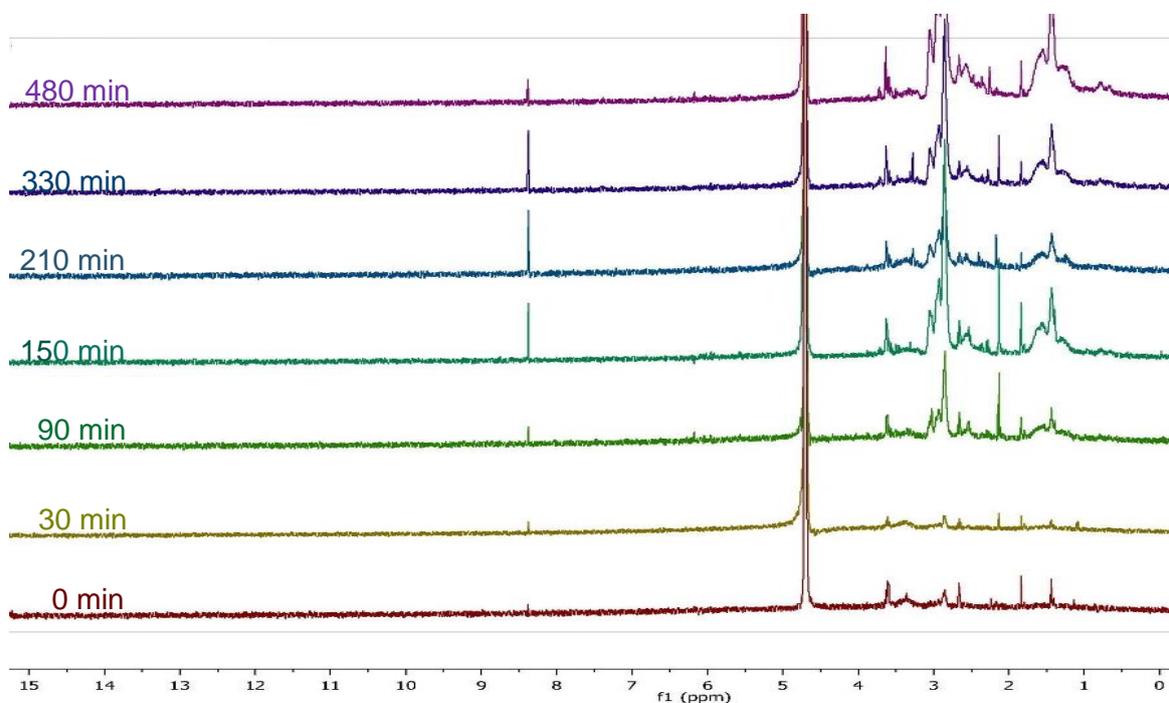


Abbildung 56: Zeitabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Überstands der in SCPS 0 – 480 min gealterten Proben bei 150 °C und 50 bar N_2 -Druck.

Zu Beginn (bei 0 min) und nach 30 min (Aufheizperiode im Ofen) sind kleine Peaks der Methylgruppen des NNDMA ($\delta = 3,03$ ppm, $2,91$ ppm) sowie der Methyl- und Methylen-Gruppen des ATBS erkennbar ($\delta = 3,34$ ppm, $1,42$ ppm). Der Peak bei $\delta = 1,83$ ppm kann auf die Methyl-Gruppen des Sipomer[®] SEM-25, der bei $\delta = 3,63$ ppm auf die Ethylenoxid-Seitenkette des Sipomer[®] SEM-25 zurückgeführt werden. Der Peak bei $\delta = 8,37$ ppm kann entweder von den para-H-Atomen des aromatischen Rings des Sipomer[®] SEM-25 herrühren oder aber vom Wasserstoff am Stickstoff des Amids aus dem sekundären Vernetzer NMBA. Aufgrund des geringen Gehalts an NMBA ist aber zu vermuten, dass der Peak von den para-H-Atomen der Aromaten hervorgerufen wird.

Ab 90 min werden die Peaks der Monomere dominanter, v.a. NNDMA wird sichtbar ($\delta = 2,85$ ppm, $2,12$ ppm). Das lässt darauf schließen, dass der Zersetzungsprozess der vernetzten Einheiten des Terpolymers beginnt. Eine quantitative Auswertung des Spektrums ist aufgrund der starken Überlappungen der einzelnen Peaks nicht möglich.

Aufgrund der Ester-Bindung in der Seitenkette des Sipomer[®] SEM-25 wäre eine Abspaltung der Seitenkette bei den vorliegenden Temperaturen zu erwarten. Dafür sind allerdings keine Anzeichen erkennbar. Im Falle einer Abspaltung müssten die Peaks der Aromaten bei $7,01$ ppm - $7,29$ ppm deutlich stärker werden.

5.4.3. Einfluss invers polymerisierter Stabilisierer auf die Zementschlämme

5.4.3.1. Rheologie und Versteifungszeit im HT/HP Konsistometer

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der synthetisierten vernetzten Terpolymere als Stabilisierer wurden HT/HP Konsistometer-Tests mit formulierten Zementschlämmen durchgeführt.

Zunächst wurden 0,5 % bwoc eines invers polymerisierten, unvernetzten CaATBS-co-NNDMA als Stabilisierer getestet (**Abbildung 57**). Die molare Zusammensetzung entspricht mit ATBS : NNDMA = 1 : 0,63 der des industriellen CaATBS-co-NNMA. Während der Polymerisation beläuft sich der Monomeranteil auf 51 M.-%.

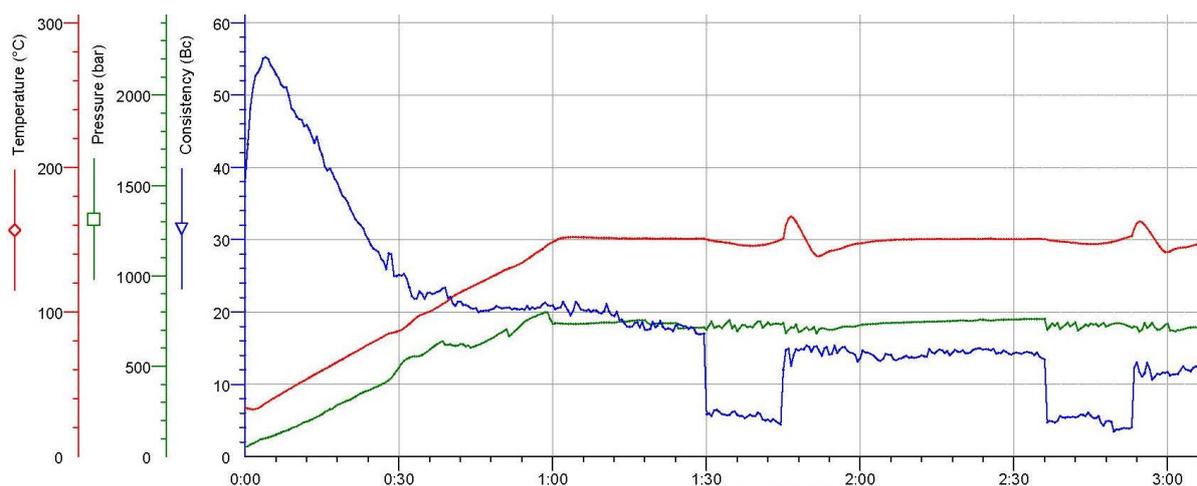


Abbildung 57: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 0,3 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,5 % inverses CaATBS-co-NNDMA (ABTS : NNDMA = 1 : 0,63), 0,35 % HPEG Precast PCE.

Bereits während des Anmischens quoll das invers polymerisierte CaATBS-co-NNDMA stark an. Aus diesem Grund wurden 0,35 % HPEG Precast PCE als Fließmittel hinzugesetzt.

HPEG Precast PCE bewirkt aufgrund seiner hohen anionischen Ladung eine hohe Anfangsverflussigung. Damit konnte die anfänglich hohe Viskosität der Zementschlämme auf ca. 40 Bc herabgesetzt werden. Als Wasserretentionsmittel wurden der Zementschlämme nur 0,3 % des industriellen CaATBS-co-NNDMA hinzugefügt.

Mit zunehmender Zeit und Temperatur quillt der Stabilisierer immer mehr an, die Konsistenz steigt von 40 Bc auf 55 Bc und fällt anschließend aufgrund des thermischen Einflusses ab. Das starke Quellverhalten ist auf den hohen Anteil an ATBS (gute Löslichkeit) und das Fehlen des Vernetzers zurückzuführen.

Nach Erreichen von 150 °C und 700 bar Druck ist die Zementschlämme stabilisiert, wie durch zwei 15'/45'-off/on-Zyklen gezeigt werden kann (**Abbildung 57**). Sedimentationsspikes treten

nicht auf. Trotz Einsatz eines Fließmittels konnte das anfänglich starke Anquellen des Produkts nicht ausreichend unterbunden werden, weshalb sich das inverse Copolymer nicht als Stabilisierer eignet.

Hinzukommt, dass die Menge an Wasserretentionsmittel in der Zementschlämme mit 0,3 % zu gering ist (Retentionswirkung nach *API* nur 166 mL bei Raumtemperatur; üblich sind < 100 mL). Der Einsatz von 0,5 % des Wasserretentionsmittels würde jedoch die anfängliche Konsistenz trotz des Fließmittels weit über 40 Bc ansteigen lassen.

Weil alle vernetzten Terpolymere in synthetischer Zementporenlösung nach Alterung eine Verdickung hervorrufen, wurden diese auf ihre Funktionalität im HT/HP Konsistometer bei 150 °C und 400 bar getestet.

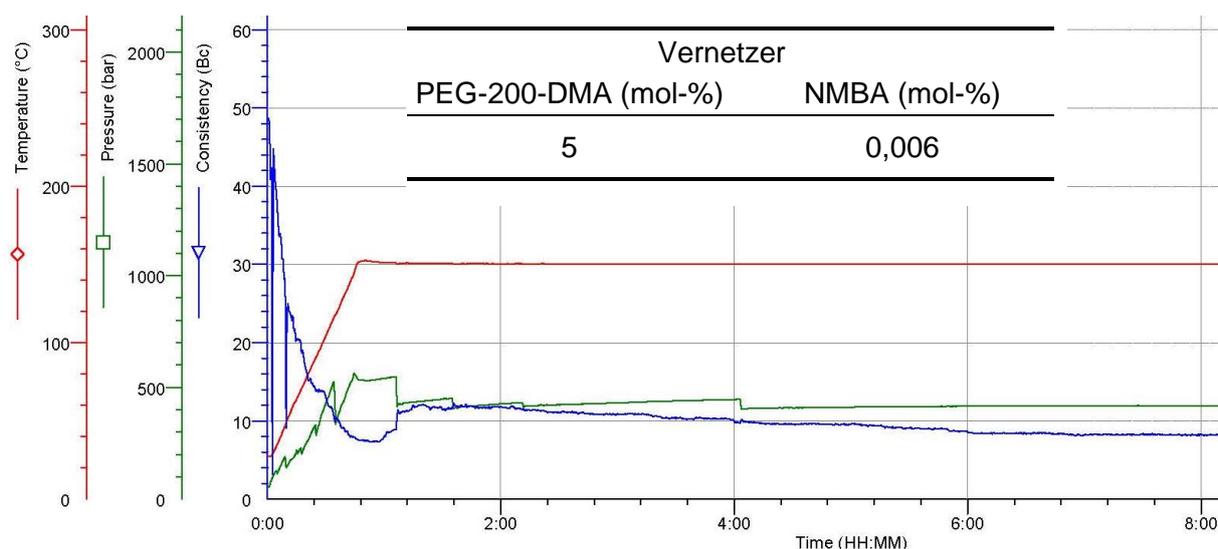


Abbildung 58: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): *API* Class G, 35 % SSA-1[®], 1 % SCR-100[®], 1 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,3 % vernetztes Terpolymer (5 mol-% PEG-200-DMA, 0,006 mol-% NMBA).

Abbildung 58 zeigt das mit 5 mol-% PEG-200-DMA vernetzte Terpolymer. Aufgrund seines starken Quellverhaltens liegt die initiale Konsistenz bei ca. 55 Bc. Die anfänglich hohe Konsistenz unterliegt starker thermischer Verdünnung, bevor das Terpolymer freigesetzt wird und

dadurch die Konsistenz der Zementschlämme geringfügig ansteigt. Der große Nachteil dieses Terpolymers ist, dass die viskosifizierende Wirkung nicht anhält, sondern mit fortschreitender Zeit abfällt. Das bedeutet, dass sich das Terpolymer weiter zersetzt.

Durch Halbieren des Gehalts an Vernetzer kann das anfängliche Quellverhalten reduziert werden (**Abbildung 59**). Die Anfangskonsistenz der Zementschlämme liegt dann bei 38 Bc, unterliegt wiederum starker thermischer Verdünnung, steigt danach, anders als beim Terpolymer mit einem höheren Vernetzeranteil, jedoch nur geringfügig an.

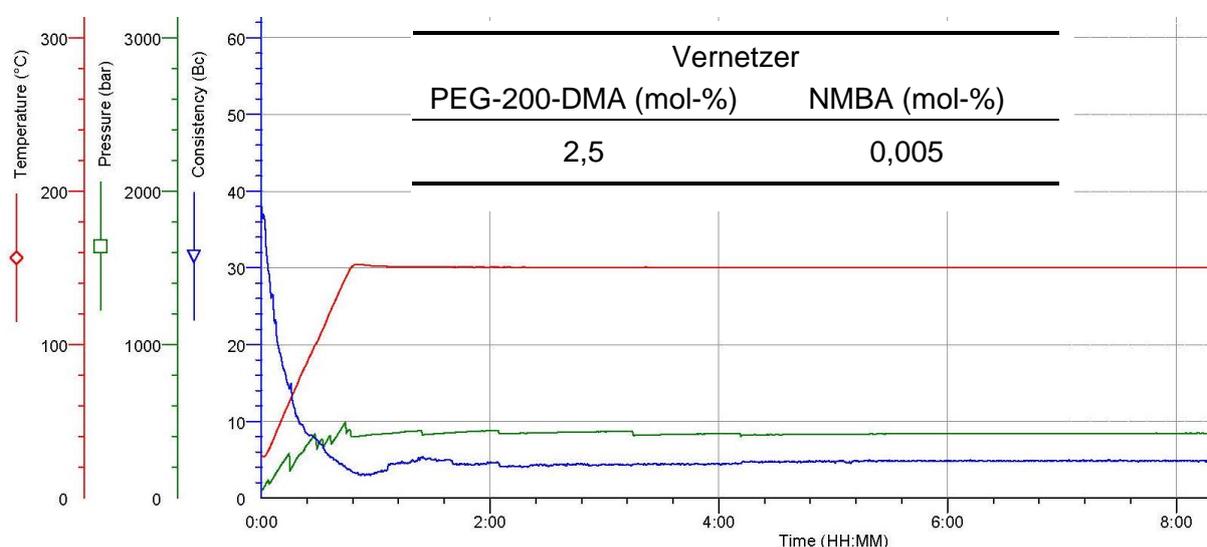


Abbildung 59: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 1 % SCR-100[®], 1 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,3 % vernetztes Terpolymer (2,5 mol-% PEG-200-DMA, 0,005 mol-% NMBA).

Ein Wechsel des primären Vernetzers zu GDMA führt dazu, dass die anfängliche Konsistenz bei gleichen Bedingungen wie zuvor mit PEG-200-DMA deutlich niedriger, nämlich bei 30 Bc liegt. Wie zuvor unterliegt die Zementschlämme aber starker thermischer Verdünnung und erholt sich bei der eingesetzten Dosierung nicht (**Abbildung 60**).

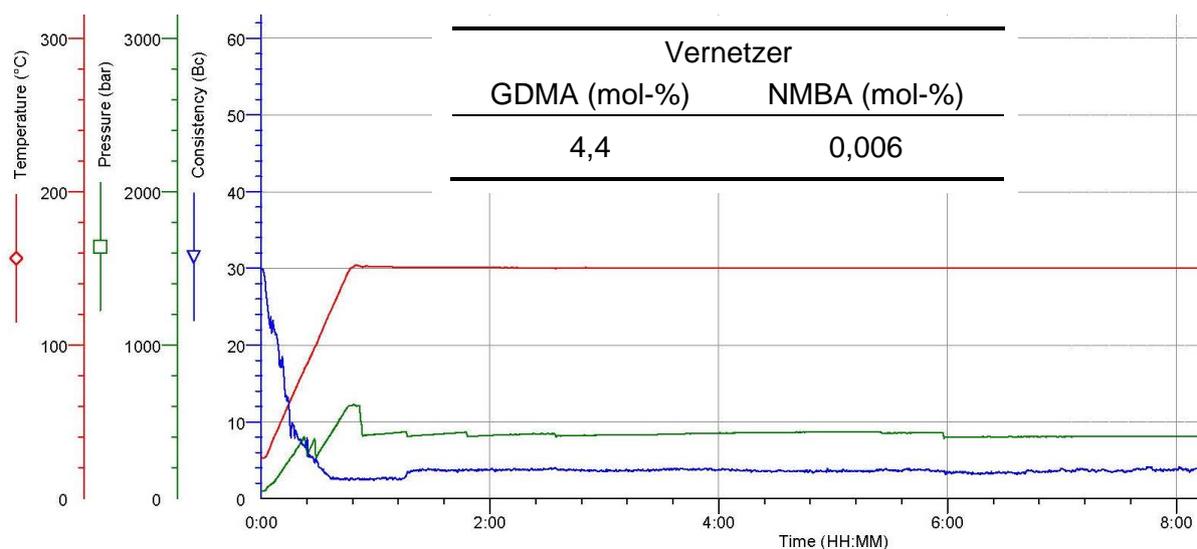


Abbildung 60: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 1 % SCR-100[®], 1 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,3 % vernetztes Terpolymer (4,4 mol-% GDMA, 0,006 mol-% NMBA).

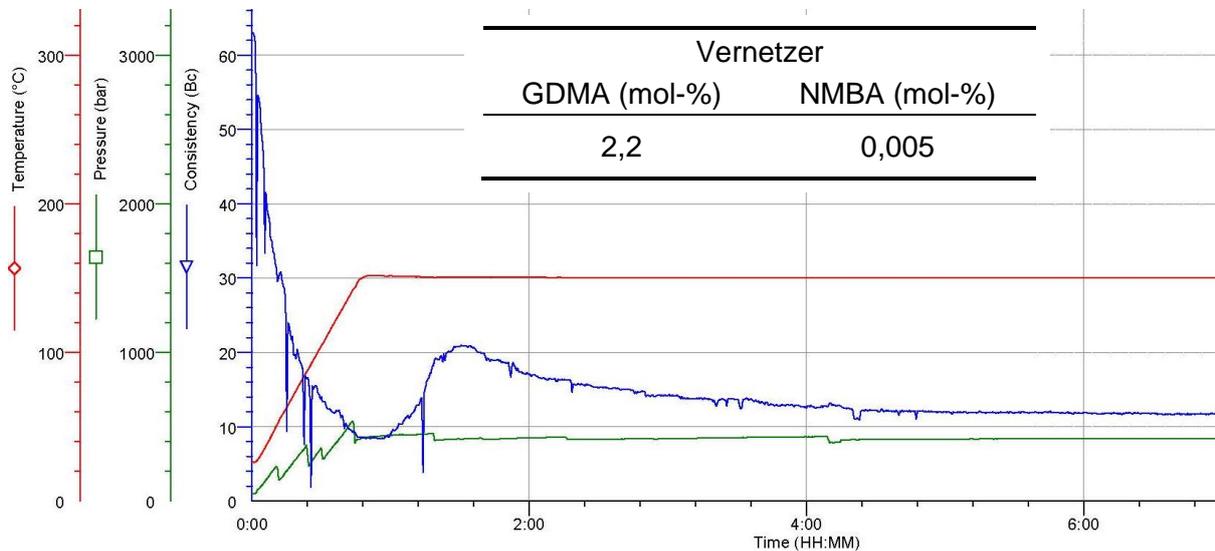


Abbildung 61: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 1 % SCR-100[®], 1 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,3 % vernetztes Terpolymer (2,2 mol-% GDMA, 0,005 mol-% NMBA).

Ein Halbieren des Anteils des primären Vernetzers (GDMA) mit gleichzeitig geringfügiger Reduzierung des NMBA-Anteils führt dazu, dass das vernetzte Terpolymer sehr stark anquillt (63 Bc) und auch im weiteren Verlauf, während des Auflösungsprozesses bei 150 °C, einen starken Anstieg der Konsistenz verursacht, der aber nach dem Ende des Zersetzungsprozesses im weiteren Testverlauf wieder abnimmt (**Abbildung 61**).

Da hier sowohl die Anfangskonsistenz zu hoch als auch der Auflösungsprozess nicht kontrollierbar ist, wurde der Gehalt an Vernetzer noch weiter herabgesetzt. Bei 1,1 mol-% bwoc GDMA und 0,002 mol-% NMBA (jeweils bezogen auf den Monomergehalt) liegt die Konsistenz mit 40 Bc in einem verarbeitbaren Bereich, unterliegt aber erneut starker thermischer Verdünnung (**Abbildung 62**). Die Konsistenz der Zementschlämme beginnt bei 150 °C, wenn die Vernetzer sich zersetzen und das Terpolymer freigesetzt wird, wieder anzusteigen. Nachdem die Zementschlämme nach abgeschlossener Freisetzung 9 Bc erreicht hat, wird dieser Wert über die gesamte Testdauer gehalten. Das bedeutet, dass dieses vernetzte Terpolymer die bisher beste Wirksamkeit gezeigt hat. Deshalb wurde eine weitere, höhere Dosierung getestet.

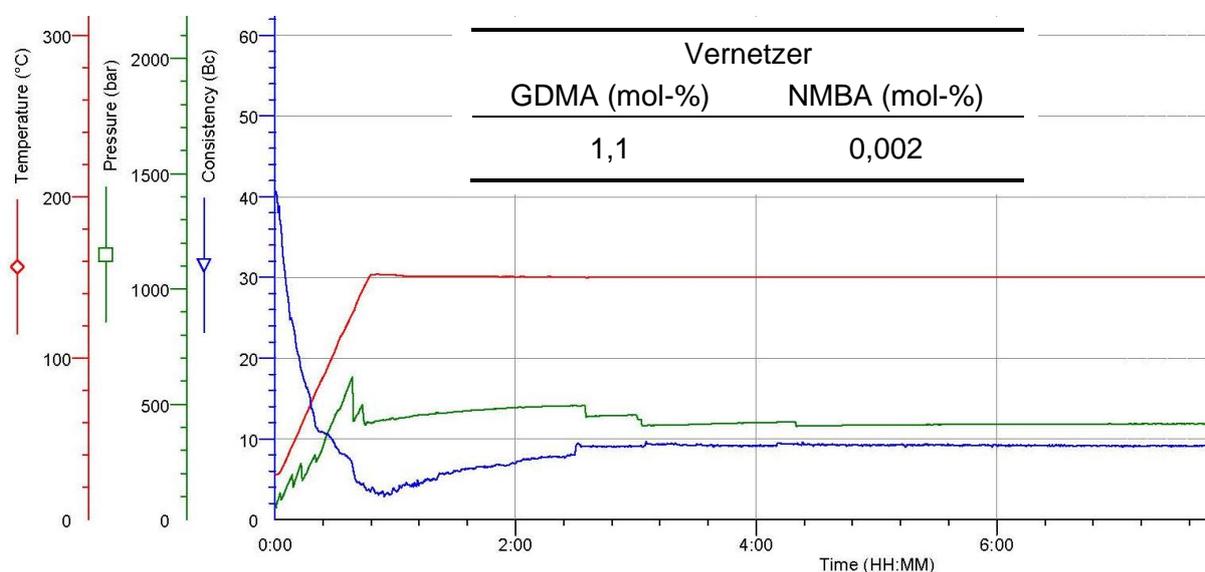


Abbildung 62: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 1 % SCR-100[®], 1 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,3 % vernetztes Terpolymer (1,1 mol-% GDMA, 0,002 mol-% NMBA).

Dazu wird die Dosierung des Stabilisierers von 0,3 % auf 0,5 % erhöht (**Abbildung 63**). Dadurch steigt die anfängliche Konsistenz auf ca. 58 Bc, die Konsistenz bei 150 °C liegt dadurch aber auch über 20 Bc. Die bei 150 °C erreichten 23 Bc werden wieder über die gesamte Testdauer gehalten.

Eine Wiederholung der Synthese und des Konsistometer-Tests ergab denselben Kurvenverlauf mit einer jedoch deutlich niedrigeren Anfangskonsistenz von 49 Bc und einer guten Viskosität von 20 Bc bei 150 °C (**Abbildung 64**).

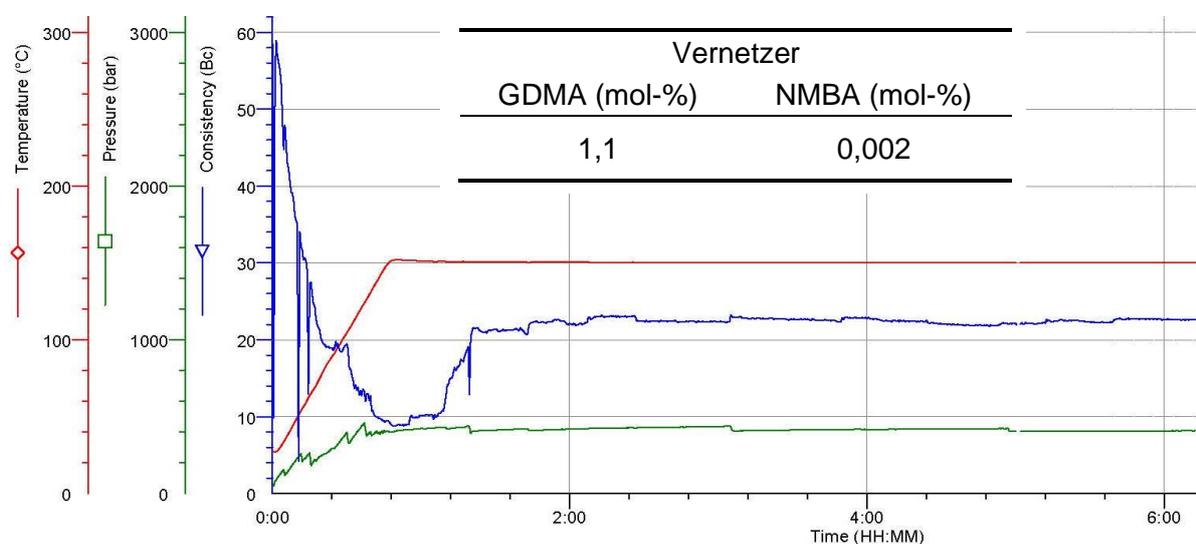


Abbildung 63: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): *API* Class G, 35 % SSA-1[®], 1 % SCR-100[®], 1 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,5 % vernetztes Terpolymer (1,1 mol-% GDMA, 0,002 mol-% NMBA).

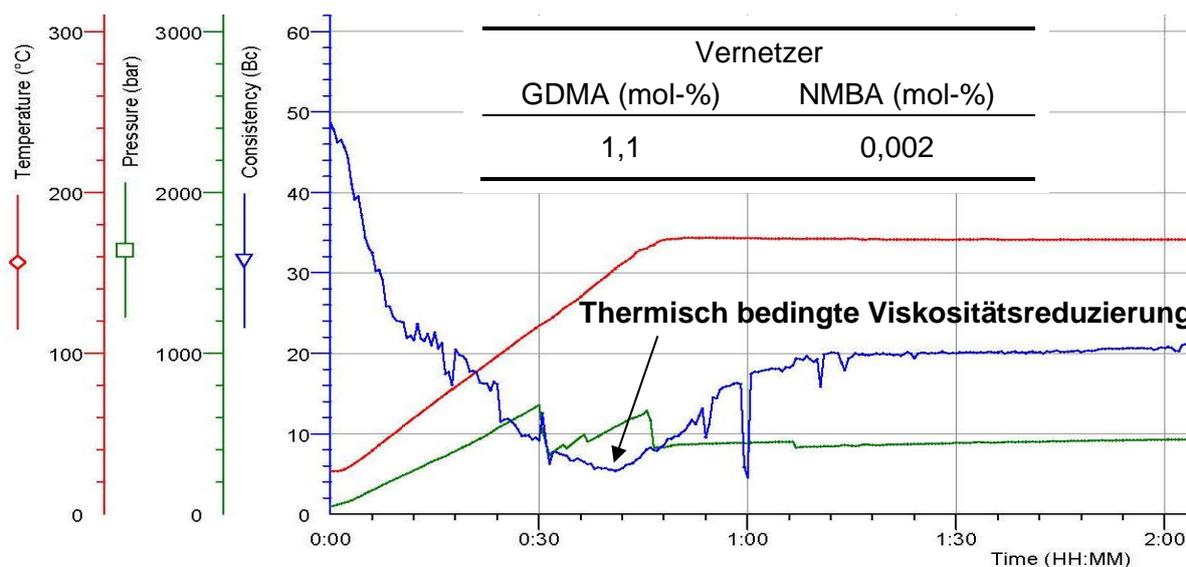


Abbildung 64: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1®, 1 % SCR-100®, 1 % HR-25®, 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,5 % vernetztes Terpolymer (1,1 mol-% GDMA, 0,002 mol-% NMBA).

Der große Nachteil der hier eingesetzten vernetzten Terpolymere ist, dass sie zu spät freigesetzt werden. Alle getesteten Zementschlämme unterliegen zu Beginn starker thermischer Verdünnung, bevor das Terpolymer freigesetzt werden kann und die Zementschlämme verdickt. Dies birgt die Gefahr eines zwischenzeitlichen Absetzens der Zementschlämme.

5.4.3.2. Sedimentationsverhalten

Da sich in den Vorversuchen das mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA vernetzte Terpolymer als das geeignetste und beständigste der hier synthetisierten Polymere herausgestellt hatte, wurde getestet, inwieweit es auch die Sedimentation der Zementpartikel unterbindet.

Dafür wurde eine Zementschlämme mit dem vernetzten Terpolymer, 0,7 % SCR-100® und 0,7 % HR-25® als Verzögerer sowie 0,4 % CaATBS-co-NNDMA als WRM hergestellt und im HT/HP Konsistometer bei 150 °C und **400 bar** gemessen (**Abbildung 65**). Durch den Zusatz

von 0,5 % des vernetzten Terpolymers steigt die initiale Konsistenz der Zementschlämme von 28 Bc auf 54 Bc an.

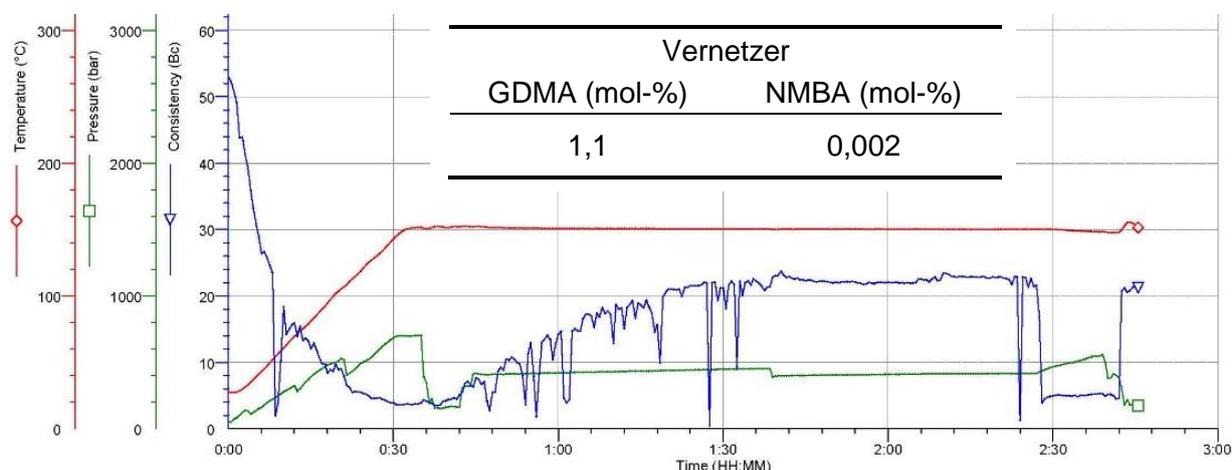


Abbildung 65: Zementschlämme bei 150 °C und 400 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 0,4 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,5 % vernetztes Terpolymer (1,1 mol-% GDMA, 0,002 mol-% NMBA).

Nachdem die Zementschlämme zuerst starker thermischer Verdünnung unterliegt, wird nach Erreichen der 150 °C nach und nach die Vernetzung aufgelöst und das Terpolymer freigesetzt. Nach 2 h bei 150 °C und anschließender 15'-off-Phase zeigen sich keine Anzeichen von Sedimentation („spike“) nach dem Wiedereinschalten des Konsistometermotors.

Die Durchführung eines weiteren Tests bei 150 °C und diesmal **700 bar** mit geringerer CaATBS-co-NNDMA-Dosierung von 0,3 % ergab eine geringere initiale Konsistenz der Zementschlämme von nur 35 Bc (**Abbildung 66**). Damit liegt eine gute Verarbeitbarkeit der Zementschlämme während des Anmischens vor. Allerdings sieht man wieder den typischen Kurvenverlauf, in dem die Zementschlämme zu Beginn einen Großteil ihrer Viskosität einbüßt, bevor das Terpolymer freigesetzt wird. Auch hier treten nach zwei 15'-off-Phasen kaum Sedimentationsspikes auf. Die Konsistenz der Zementschlämme liegt bei 25 Bc während des Tests, nimmt aber, anders als bisher, mit fortschreitender Testdauer auf 20 Bc ab.

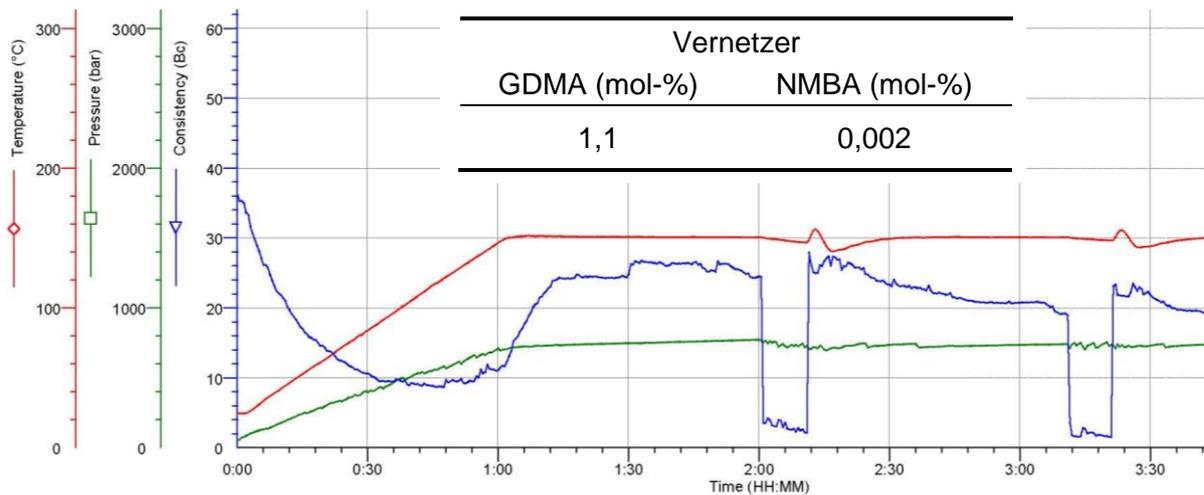


Abbildung 66: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 0,3 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,5 % vernetztes Terpolymer (1,1 mol-% GDMA, 0,002 mol-% NMBA).

Hier ist anzumerken, dass die Erhöhung des Drucks während der HT/HP Konsistometer-Tests keinen ausschlaggebenden Einfluss auf die Konsistenz der Zementschlämme bei 150 °C hat. Um den Bereich der Aufheizperiode zu überbrücken, in dem nur eine sehr geringe Viskosität der Zementschlämme vorliegt, wurde schlussendlich eine Kombination von in dieser Arbeit synthetisierten Produkten getestet (**Abbildung 67**). Dazu wurde das in **Kapitel 5.4.3.1** vorgestellte invers polymerisierte CaATBS-co-NNDMA (0,2 % bwoc) mit dem mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% vernetzten Terpolymer (0,5 % bwoc) sowie 0,3 % CaATBS-co-NNDMA als WRM kombiniert. Um die Konsistenz der Zementschlämme bei Raumtemperatur auf unter 40 Bc zu drücken, wurde das HPEG Precast PCE Fließmittel der Zementschlämme hinzugesetzt.

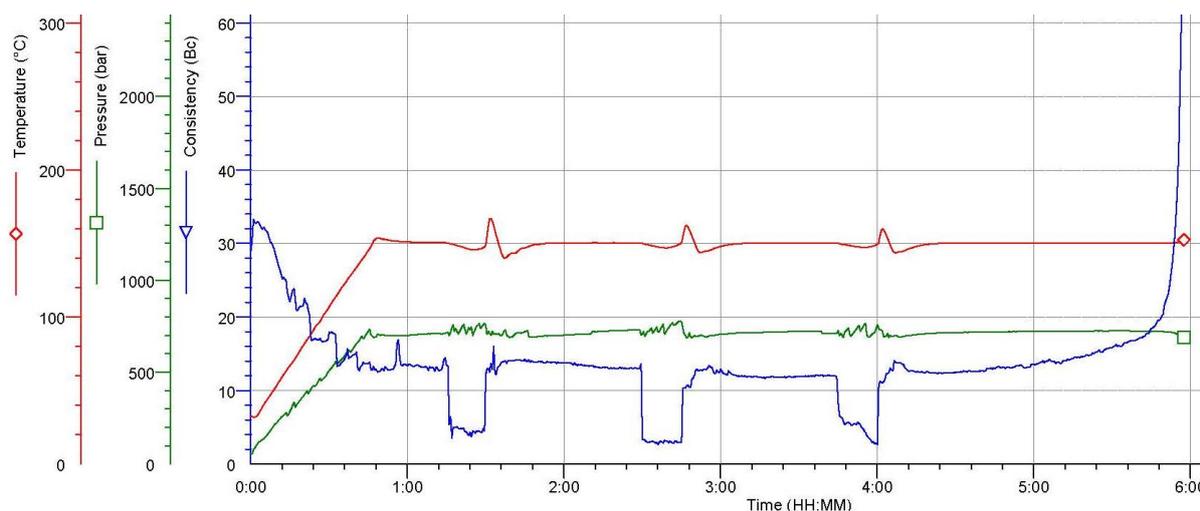


Abbildung 67: Zementschlämme bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer gerührt; Zusammensetzung (bwoc): API Class G, 35 % SSA-1[®], 0,7 % SCR-100[®], 0,7 % HR-25[®], 0,3 % CaATBS-co-NNDMA (als WRM), 0,2 % invers polymerisiertes CaATBS-NNDMA-Copolymer, 0,35 % HPEG Precast, 0,5 % vernetztes Terpolymer (1,1 mol-% GDMA, 0,002 mol-% NMBA).

Das Ergebnis der Messung zeigt, dass mit der angewandten Additiv-Kombination eine Zementschlämme mit angemessener Anfangskonsistenz und guter Stabilität bei 150 °C (keine Anzeichen von Sedimentation) erhalten werden kann.

Ein Nachteil von Kombinationen vieler verschiedener Additive ist, dass neben synergistischen auch antagonistische Wechselwirkungen auftreten können. Das macht die Handhabung im Feld schwierig und komplex.

5.4.4. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden unterschiedlich vernetzte Terpolymere mit der molaren Grundzusammensetzung ATBS : NNDMA : Sipomer[®] SEM-25 = 1 : 6,27 : 0,05 hergestellt.

Als Vernetzer wurden zwei unterschiedliche esterbasierte Dimethacrylate verwendet, PEG-200-DMA und GDMA. Der Einbau des PEG-200-DMA führt zu einem starken Anquellen

und damit Verdicken der Zementschlämme. GDMA hingegen liefert bei einem Gehalt bezogen auf die eingesetzte Monomermenge von 1,1 mol-% in Kombination mit einer geringen Menge eines amidbasierten Vernetzers (0,002 mol-% NMBA) ein Polymer, das nur geringfügig bei Raumtemperatur verdickt. Da Amid-Verknüpfungen langsamer hydrolysieren als Ester-Verknüpfungen, wurde der Gehalt des Amid-Vernetzer möglichst niedrig gehalten. Das NMBA wird allerdings benötigt, um das Risiko des Anquellens der vernetzten Terpolymere zu verringern.

Der thermische Abbau der Terpolymere in Zementporenlösung wurde in Voruntersuchungen durch Alterung der Terpolymere bei 150 °C und Messung der Rheologie der gealterten Lösungen am FANN-Rheometer bei Raumtemperatur bestimmt. Danach wurden die synthetisierten Polymere im HT/HP Konsistometer bei 150 °C in formulierten Zementschlämmen getestet. Dabei stellte sich das vernetzte Terpolymer mit 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA als der am besten geeignete Stabilisierer heraus.

Die Zementschlämme weisen bei 150 °C durch Zusatz von 0,5 % dieses Stabilisierers eine hervorragende Konsistenz auf und die off/on-Zyklen zeigen keine Anzeichen von Sedimentation.

Ein großer Nachteil aller mit Amid- und Esterverbindungen vernetzten Polymere ist, dass die Vernetzungseinheiten sich zu spät, d. h. erst nach dem Erreichen der Temperatur von 150 °C, auflösen. Das führt dazu, dass die Zementschlämme vor Freisetzung des Stabilisierers nahezu vollständig ihre Konsistenz verliert. In diesem Zeitfenster wäre die Stabilität der Zementschlämme drastisch gefährdet. Dies macht es notwendig ein weiteres Additiv hinzuzusetzen, welches die Konsistenz in diesem Temperaturbereich überbrücken kann. Gängige Wasserretentionsmittel verlieren in diesem Bereich ihre Verdickungswirkung, weshalb ein invers polymerisiertes CaATBS-co-NNDMA eingesetzt wurde. Durch Zusatz und in Kombination mit einem Fließmittel (HPEG Precast PCE) kann so eine stabilisierte Zementschlämme, die eine gute Anfangsviskosität aufweist, erzielt werden.

Der größte Nachteil ist jedoch, dass die Vielzahl an verschiedenen Additiven die Formulierung der Zementschlämme erschwert und weitere mögliche Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden müssen.

Da zwar die Stabilität und Anmischbarkeit der Zementschlämme durch Zusatz des synthetisierten vernetzten Terpolymers gegeben ist, die Formulierung der Zementschlämme jedoch sehr komplex wurde, ist aufgrund der mangelnden Anwendbarkeit im Feld das Thema der chemischen Vernetzung mit Ester- und Amidverbindungen nicht weiterverfolgt worden.

5.5. Verkapselte Polymere als Stabilisierer

Die Verkapselung von Additiven ist eine gängige Methode zur Deaktivierung von Wirksubstanzen in unterschiedlichsten Anwendungsfeldern. In diesem Kapitel wird der Einfluss eines in Naturlatex eingebetteten CaATBS-co-NNDMA-Copolymers bezüglich seiner stabilisierenden Wirkung auf die Zementschlämme sowie sein Einfluss auf die Oberflächenrheologie untersucht. Die Zementschlämmen wurden im HT/HP Konsistometer bis 200 °C getestet. Die Stabilität der Zementschlämmen konnte durch off/on-Zyklen gezeigt werden. Zum Nachweis der Einbettung des CaATBS-co-NNDMA wurden FT-IR-Messungen und REM-Aufnahmen durchgeführt. Elemental mapping und EDX-Messungen belegten die Inkorporation des Copolymers zusätzlich. Der Erweichungspunkt des Naturlatex wurde mittels TG-MS bestimmt. Die Vorgehensweise zur Herstellung, Charakterisierung und Testung des Komposit-Materials kann aus **Abbildung 68** entnommen werden.

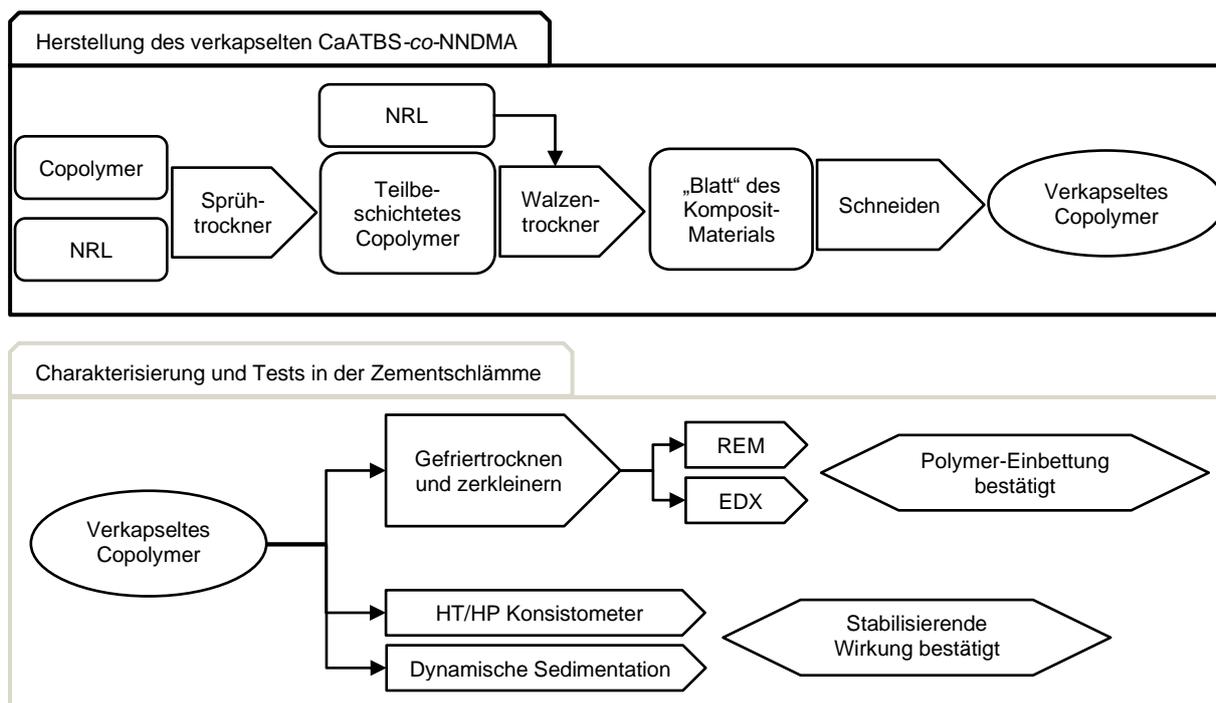


Abbildung 68: Flussdiagramm zur Vorgehensweise bei der Verkapselung und Charakterisierung des Copolymers sowie dessen Wirkung auf die Zementschlämme.

5.5.1. Herstellung eines in Naturlatex eingebetteten CaATBS-NNDMA-Copolymers

Da das CaATBS-co-NNDMA aufgrund seiner plättchenartigen Morphologie in Wasser sehr stark quillt, muss sichergestellt werden, dass das Beschichtungsmaterial praktisch wasserunlöslich ist. Außerdem ist es notwendig, dass das Beschichtungsmaterial bei hoher Temperatur aufgelöst wird oder erweicht sowie Scherraten von 12.000 U/min beim Anmischen widersteht. Seine geringen Kosten, die einfache Verfügbarkeit und ökologische Faktoren (nachwachsender Rohstoff, nicht Erdöl-basiert, Nachhaltigkeit) machen Naturlatex (NRL) attraktiv für die Anwendung als Beschichtungsmaterial [208]. Hauptbestandteil von Naturlatex ist das Polymer Poly(cis-1,4-isopren).

In dieser Arbeit wurde Naturlatex einem synthetischen Latex vorgezogen, da er schneller verfilmt und nach Verfilmung bessere elastische Eigenschaften sowie Temperaturstabilität besitzt.

Als Kernmaterial wird das Copolymer CaATBS-co-NNDMA, welches üblicherweise als Wasserretentionsmittel eingesetzt wird, in eine Naturlatex-Matrix eingebettet (**Abbildung 69**).

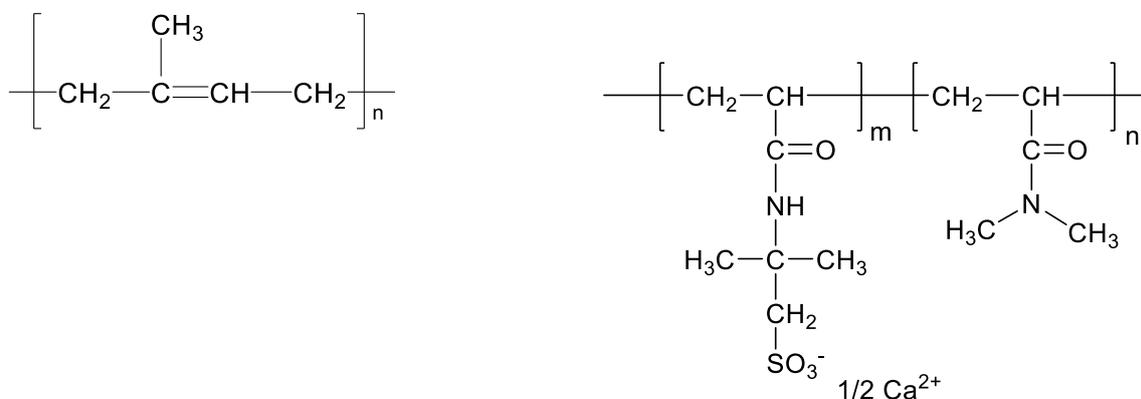


Abbildung 69: Chemische Strukturen des Beschichtungsmaterials Naturlatex, basierend auf Poly(cis-1,4-isopren) (links), und des Kernmaterials CaATBS-co-NNDMA (rechts).

Zur Beschichtung wurde eine Kombination aus zwei physikalischen Methoden, nämlich Sprüh- und Walzentrocknung, angewendet. Da es über Sprühtrocknung nicht möglich war, das Copolymer vollständig einzubetten, wurde ein weiterer Beschichtungsschritt über einen Walzentrockner nachgeschaltet. Darin wurde das sprühtrocknete Material (60 M.-% CaATBS-co-NNDMA and 40 M.-% NRL) mit weiterer Naturlatex-Emulsion vermischt und im Walzentrockner bei 130 °C verdichtet. Anschließend wurde es in 1 - 3 mm große Partikel zerteilt (Zusammensetzung des finalen Komposits: 14 M.-% CaATBS-co-NNDMA, 86 M.-% Naturlatex). **Abbildung 70** zeigt a) die Ausgangsmaterialien im verwendeten Massenverhältnis, b) das Zwischenprodukt nach Sprühtrocknung und die während der Walzentrocknung hinzugefügte NRL-Emulsion, c) ein Stück des getrockneten Endprodukts nach Walzentrocknung und d) das endgültige Produkt nach Zerkleinerung. Um das Verkleben des Endproduktes zu vermeiden wurde während des Zerkleinerungsprozesses 1 M.-% Talkum (Styl-20, Scheruhn Industrie-Mineralien, Hof, Germany) als Trennmittel hinzugesetzt.

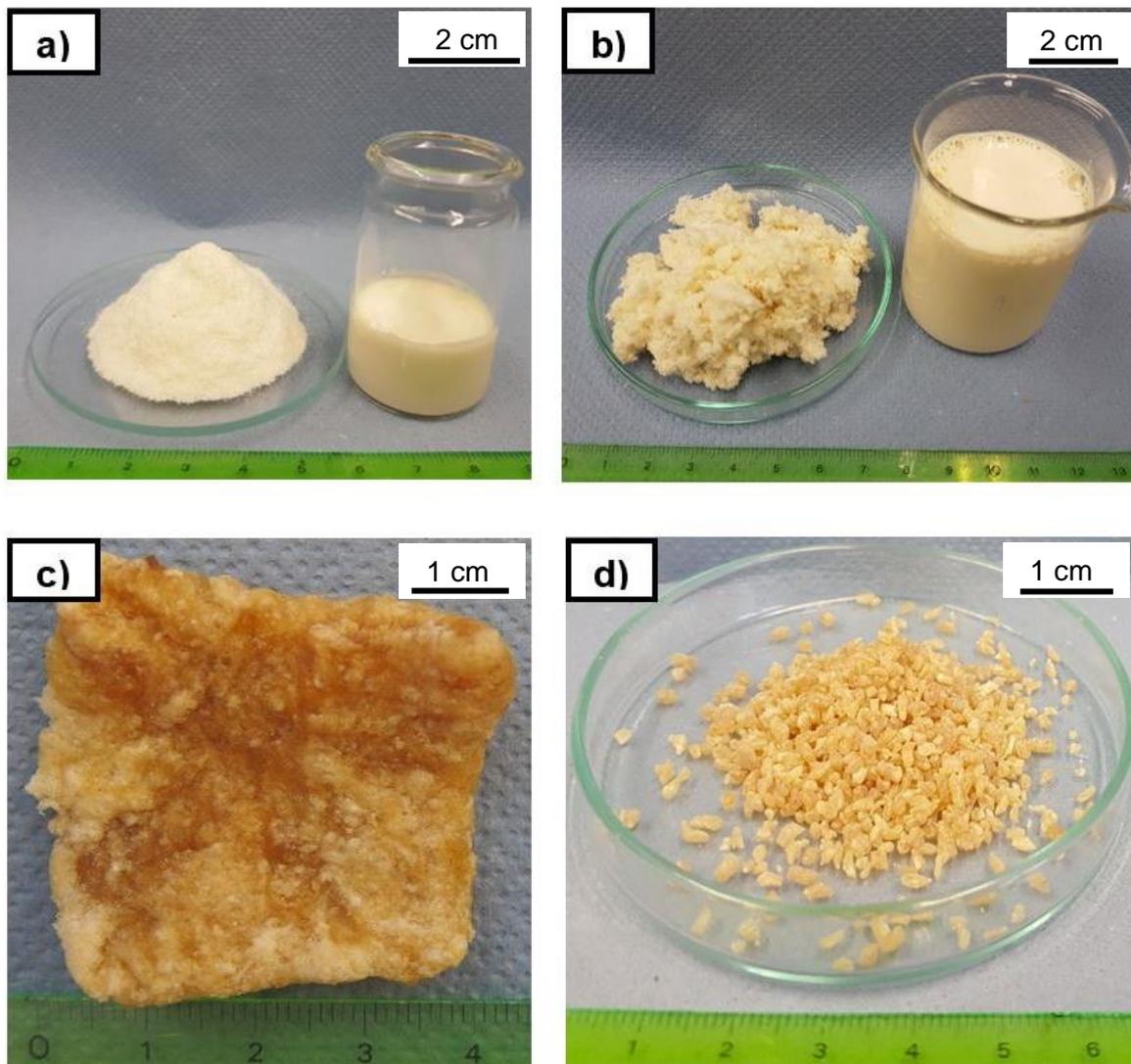


Abbildung 70: Herstellung des Komposit-Materials als HT-Stabilisierer für Tiefbohrzement-schlämmen: a) Ausgangsmaterialien CaATBS-co-NNDMA (links) und NRL (rechts); b) Zwischenprodukt nach dem Sprühtrocknen (links), sowie die zusätzliche Menge an eingesetztem Naturlatex (rechts); c) Folie des Komposit-Materials nach dem Walzentrocknen; d) einsatzfertige Partikel nach dem endgültigen Zerkleinern.

5.5.2. Charakterisierung des verkapselten Materials

Zu Beginn wurden REM und EDX-Messungen des unbehandelten CaATBS-co-NNDMA und des verfilmten Naturlatex durchgeführt. In den Aufnahmen wird die plättchenartige Struktur des Copolymers deutlich, wie auch die glatte und einheitliche Oberfläche der verfilmten NRL-Matrix (**Abbildung 71**). Außerdem lässt sich die Element-Zusammensetzung des CaATBS-co-NNDMA und des NRL erkennen. Besonders charakteristisch sind die Signale für Ca und S des CaATBS-co-NNDMA, die nicht im NRL nachgewiesen werden können.

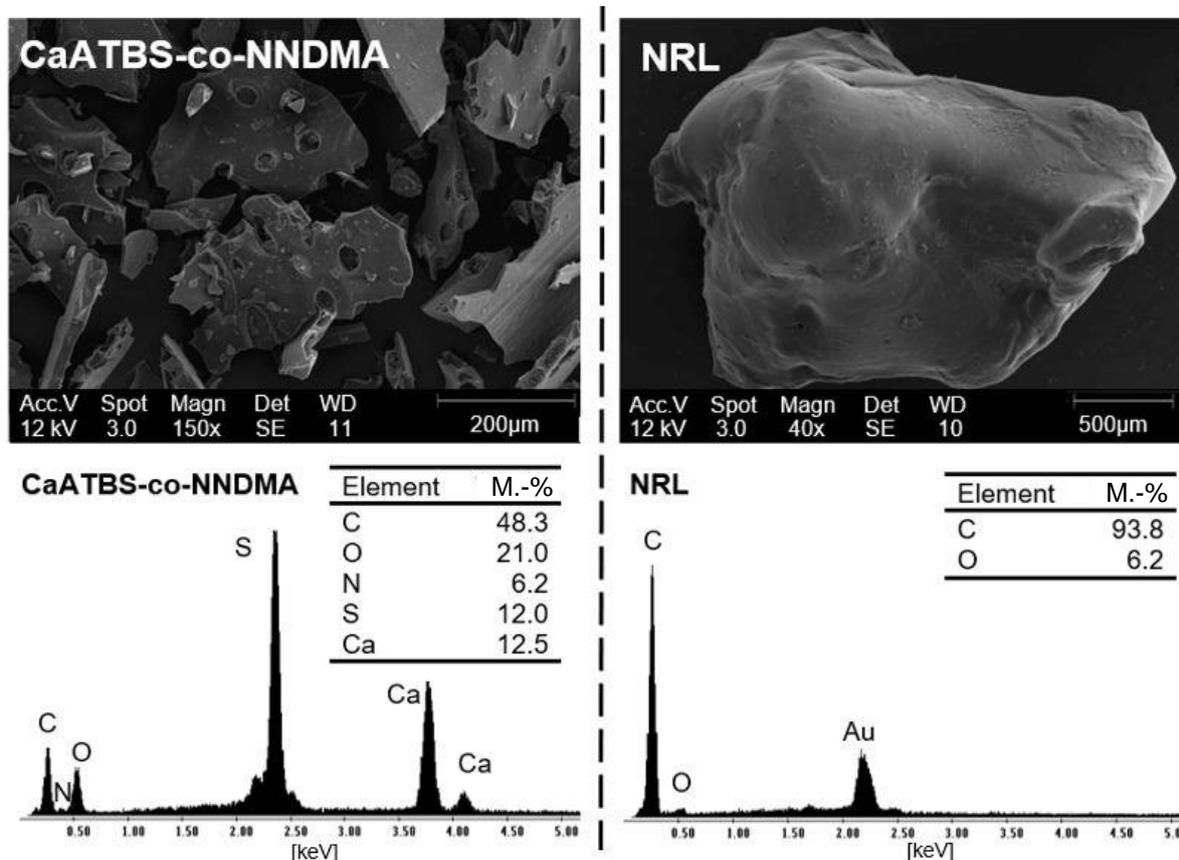


Abbildung 71: REM Aufnahmen (oben) und EDX Messungen (unten) von reinen CaATBS-co-NNDMA-Partikeln (links) und von verfilmtem NRL (rechts).

Zur qualitativen Untersuchung der erfolgreichen Einbettung des Copolymers in der NRL-Matrix wurden die Partikel des Komposit-Materials in flüssigem Stickstoff eingefroren, damit der Glasübergangspunkt des Naturlatex von -65 °C unterschritten wird. So können spröde Partikel leicht aufgeschnitten werden.

Bei 50-facher Vergrößerung des Kompositpartikels wird deutlich, dass das Copolymer in Naturlatex eingebettet ist (**Abbildung 72**).

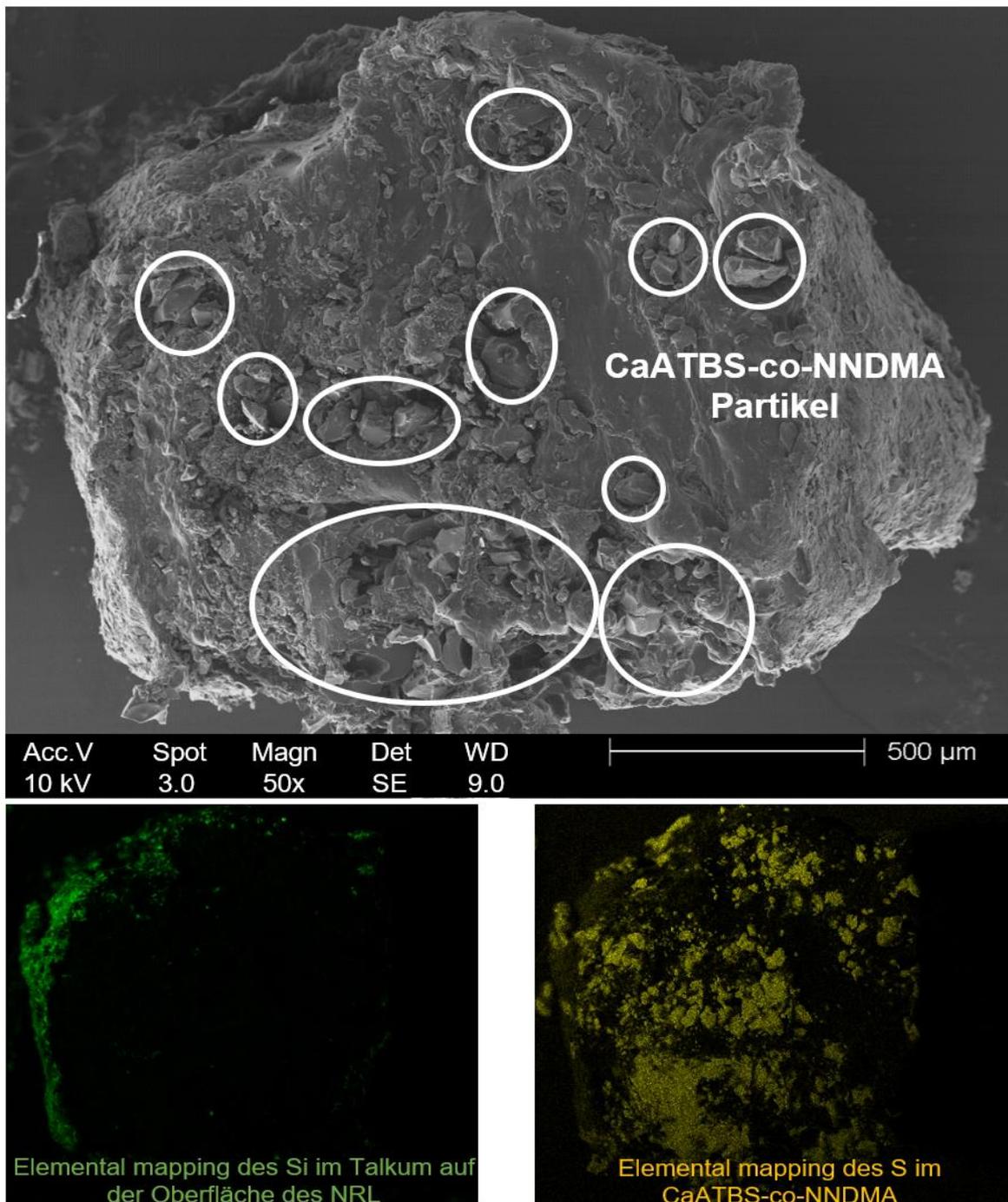


Abbildung 72: oben: REM-Aufnahmen des inneren Teils eines Komposit-Partikels; unten rechts: Elementverteilung für S (in CaATBS-co-NNDMA); unten links: Elementverteilung für Si (auf der Oberfläche des Komposits) eines aufgeschnittenen Partikels.

Die EDX-Messungen bestätigen die Einbettung von CaATBS-co-NNDMA durch die Signale für Ca und S. Zusätzlich unterstützt elemental mapping die Einbettung einzelner CaATBS-co-NNDMA-Partikel in den verfilmten Naturlatex. Die Si-Signale resultieren vom als Trennmittel eingesetzten Talkum an der Oberfläche des Komposits. Wird ein Ausschnitt des Partikels vergrößert (200x), erkennt man deutlich ein 100 µm großes Partikel, das von Naturlatex umgeben ist (**Abbildung 73**). Über EDX-Messung kann verifiziert werden, dass das Partikel CaATBS-co-NNDMA ist (Signale für Ca und S), während daneben Naturlatex gemessen werden kann (~ 94 % C).

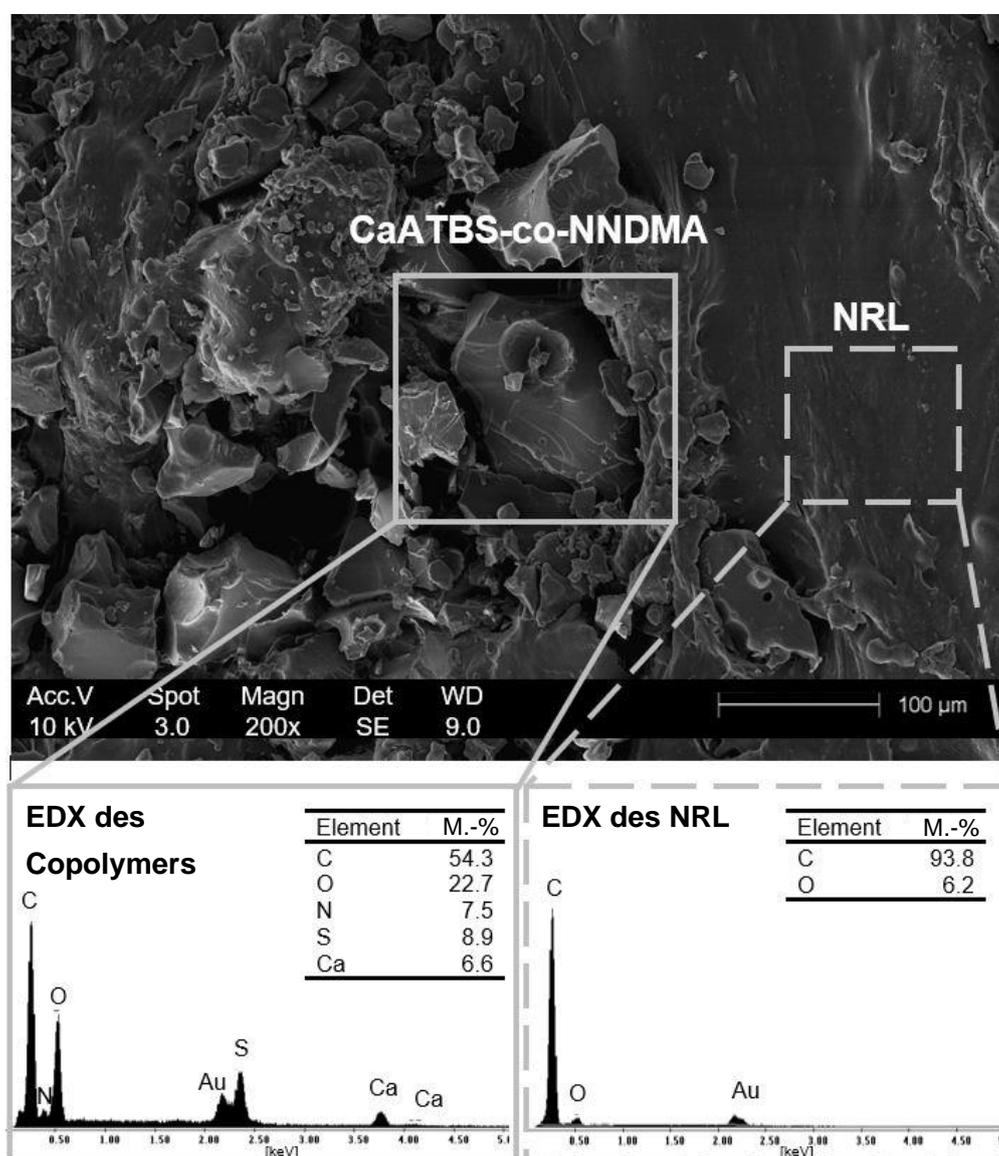


Abbildung 73: REM-Aufnahme des Inneren eines aufgeschnittenen Kompositpartikels; EDX-Analyse für CaATBS-co-NNDMA (unten links) und NRL (unten rechts).

Abbildung 74 zeigt ein weiteres Partikel, das ohne Kryo-Behandlung präpariert wurde. An der Schnittkante wird deutlich, dass plättchenförmiges CaATBS-co-NNDMA von NRL umgeben ist.

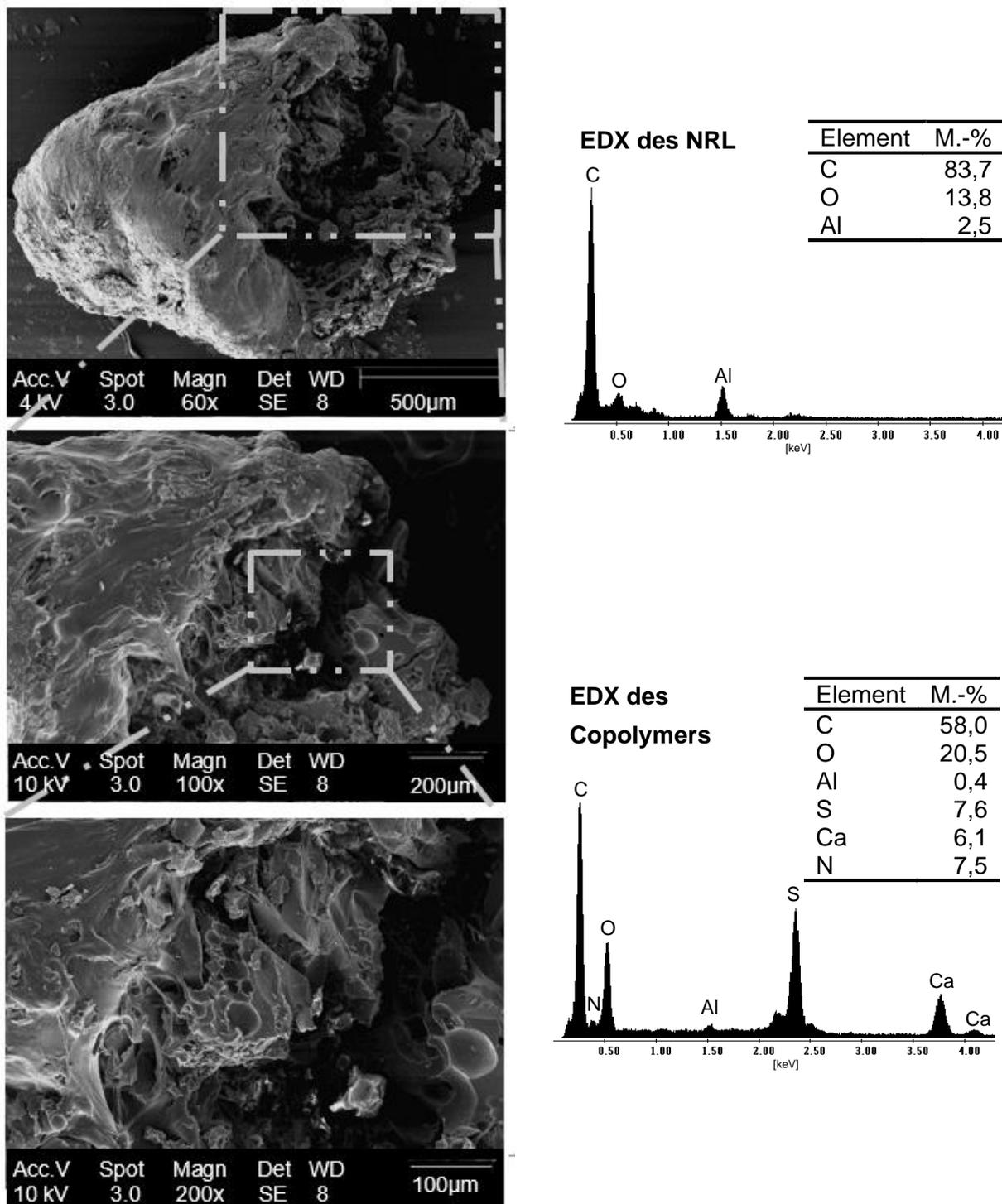


Abbildung 74: Links: REM-Aufnahmen des Inneren eines ohne Kryo-Behandlung präparierten aufgeschnittenen Kompositpartikels. Rechts: EDX-Analyse für CaATBS-co-NNDMA (unten) und NRL (oben).

Zusätzlich wurden IR Messungen durchgeführt, um die Einbettung des CaATBS-co-NNDMA in die NRL Matrix zu untermauern. **Abbildung 75** zeigt die IR-Spektren des NRL, CaATBS-co-NNDMA und des Komposit-Materials. Beim Spektrum des Komposit-Materials wurde das NRL-Signal abgezogen, da einige Banden des CaATBS-co-NNDMA und des NRL überlappen. NRL zeigt eine Hydroxyl-Streckschwingung bei 3362 cm^{-1} , =C-H Streckschwingung bei 3036 cm^{-1} , asymmetrische Streckschwingung des Methyls bei 2962 cm^{-1} , die C=C Streckung bei 1665 cm^{-1} , die Methylen-Beugeschwingung bei 1475 cm^{-1} und die CH_2 Deformationschwingung bei 1450 cm^{-1} . Auch die C–C Streckschwingung von 1130 cm^{-1} bis 920 cm^{-1} und die C-H out-of-plane Beugeschwingung bei 840 cm^{-1} sind zu erkennen [240]. CaATBS-co-NNDMA zeigt N-H und O-H Streckschwingungsbanden bei 3320 cm^{-1} , die C-O Streckung bei 1613 cm^{-1} , die N-H Beugeschwingung bei 1541 cm^{-1} , die C-H Beugeschwingung der geminalen Dimethylgruppen bei 1406 cm^{-1} , S-O Streckschwingungsbanden bei 1178 und 1030 cm^{-1} , und eine S-O Streckschwingung bei 623 cm^{-1} [241]. Alle CaATBS-co-NNDMA-Banden können auch im hergestellten Komposit-Material gefunden werden, wodurch die erfolgreiche Einbettung bestätigt werden kann.

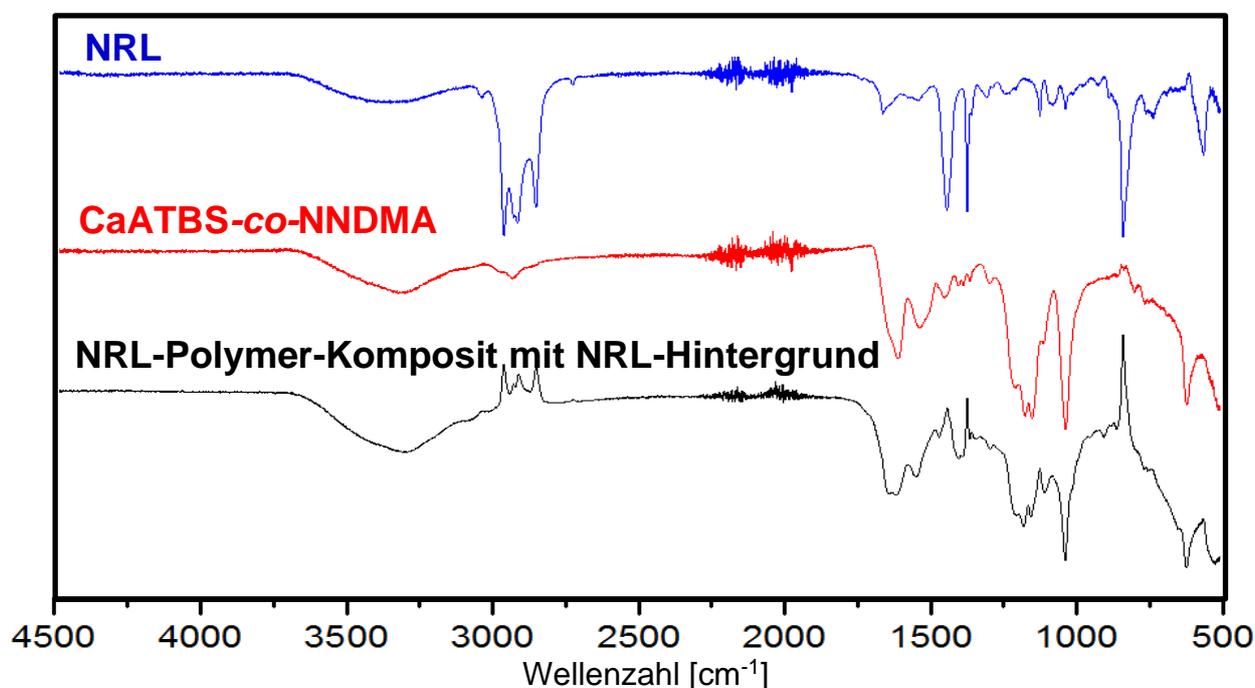


Abbildung 75: FT-IR des verfilmten NRL, CaATBS-co-NNDMA und des Komposit-Materials (NRL-Copolymer) mit NRL als Hintergrundsignal.

TG-MS Messungen zeigten, dass Naturlatex bei $\sim 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erweichen beginnt (**Abbildung 76**). Erkennbar ist dies an der Auslenkung der DSC-Kurve, welche nicht mit dem Ionensignal von Wasser zusammenhängt.

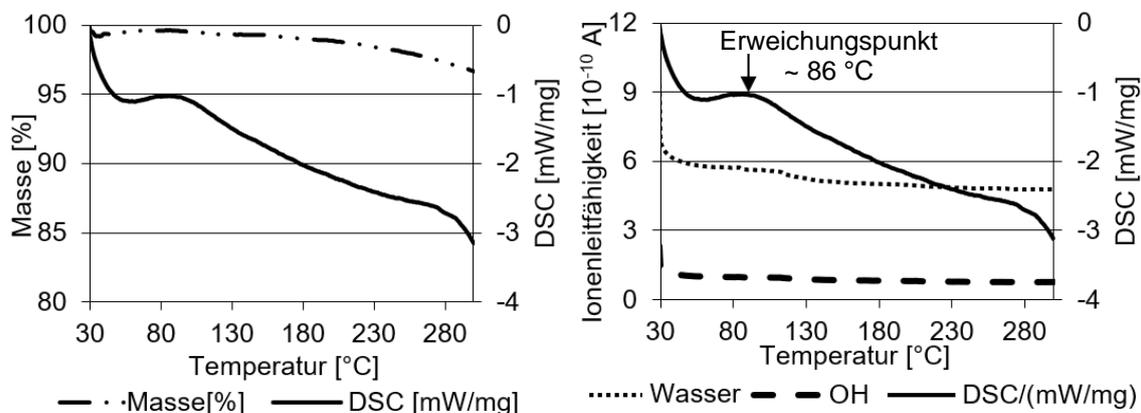


Abbildung 76: TG-MS Messungen des verfilmten Naturlatex.

Um zu überprüfen, ob reiner verfilmter Naturlatex eine stabilisierende Wirkung auf die Zementschlämme ausübt, wurde ein HT/HP Konsistometer-Test mit reinen NRL-Partikeln ohne Zusatz von CaATBS-co-NNDMA bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 700 bar durchgeführt. **Abbildung 77** zeigt, dass direkt zu Beginn des ersten off/on-Zyklus Sedimentation auftritt. Das bestätigt, dass der stabilisierende Effekt allein vom CaATBS-co-NNDMA herrühren kann.

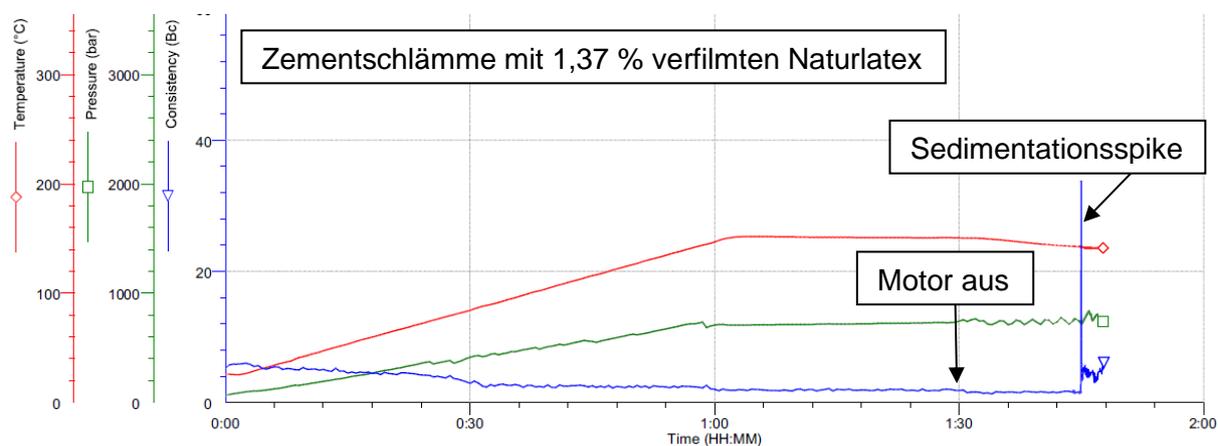


Abbildung 77: Zementschlämme mit 1,37% bwoc verfilmten Naturlatex-Partikeln, gealtert bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 700 bar im HT/HP Konsistometer.

5.5.3. Sedimentationstest im Hochtemperatur/Hochdruck Konsistometer

5.5.3.1. Wirkung des Stabilisierers bei 150 °C

Aufgrund der hohen Anfangskonsistenz des reinen CaATBS-co-NNDMA ist es notwendig, das Copolymer zu deaktivieren.

Während des Verpumpens der Zementschlämme zur Bohrlochsole wird die NRL-Matrix weich und das Copolymer sukzessive freigesetzt, um dann gemäß unserem Konzept die weitere thermische Verdünnung zu unterbinden und eine höhere plastische Viskosität zu entwickeln. Die Freisetzung des Copolymers ist ein diffusionskontrollierter Prozess, bei dem die Migration des Wassers in die Matrixhülle der limitierende Faktor ist. Ab einer Temperatur von 80 °C wird deshalb das inkorporierte Copolymer zunehmend freigesetzt und die weitere thermische Verdünnung der Zementschlämme unterbunden.

Zum Nachweis wurde eine formulierte Zementschlämme mit 1,6 % des NRL-Copolymer Komposits im HT/HP Konsistometer bei 150 °C und 700 bar gemessen. **Abbildung 78, oben** zeigt, dass über die gesamte Länge des Tests eine angemessene Stabilität der Zementschlämme erreicht werden konnte. Unterstützend dazu zeigen die 15'/15'-off/on-Zyklen keine Anzeichen für Sedimentation („spike“, siehe **Abbildung 31**). Zusätzlich war die Rheologie der Zementschlämme nach dem Anmischen gering (36 Bc).

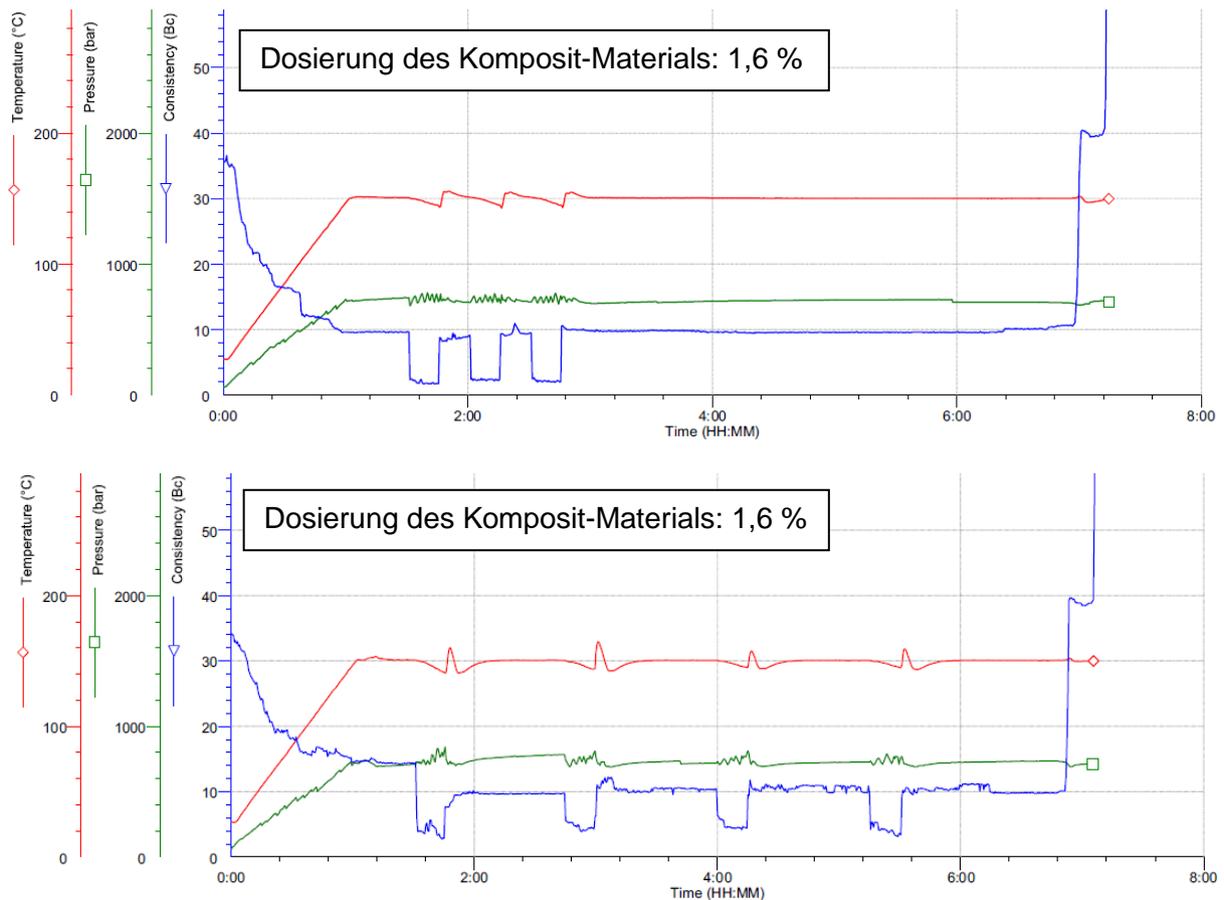


Abbildung 78: Zementschlämmen mit 1,6 % bwoc Komposit-Material, gealtert bei 150 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer, mit unterschiedlichen off/on-Zyklen; oben: 15'/15'-off/on-Zyklen; unten: 15'/60'-off/on-Zyklen; Zusammensetzung der Zementschlämme siehe **Tabelle 6**.

Weitere Tests wurden mit 15'/60'-off/on-Zyklen durchgeführt, um die Stabilität der Zementschlämme über die gesamte Länge des Tests bis zum Ansteifen zu untermauern (**Abbildung 78, unten**).

Außerdem wurde ein weiterer Test bei 150 °C mit 2 % Komposit-Stabilisierer durchgeführt, um den Einfluss der höheren Dosierung auf die Anfangskonsistenz der Zementschlämme zu prüfen. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass bei Verwendung von 2 % des Komposit-Materials bei 150 °C eine gute Anmischbarkeit erreicht wird und keine Sedimentation auftritt (**Abbildung 79**).

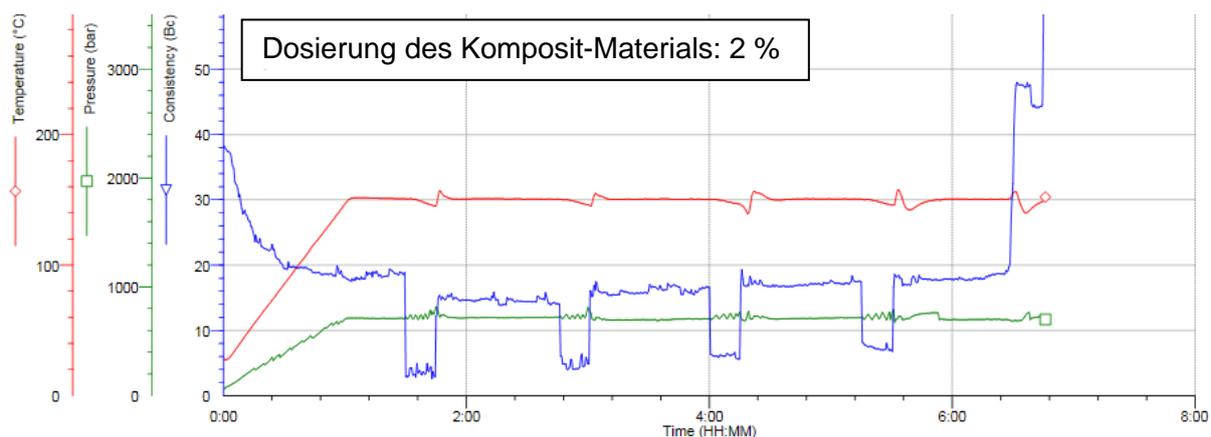


Abbildung 79: Zementschlämme mit 2 % bwoc Komposit-Material bei 150 °C und 700 bar, im HT/HP Konsistometer gerührt; 15'/60'-off/on-Zyklen; Zusammensetzung der Zementschlämmen siehe **Tabelle 6**.

5.5.3.2. Wirkung des Stabilisierers bei 180 °C

Wird die Temperatur auf 180 °C erhöht, muss die Dosierung des Stabilisierer-Komposits von 1,6 % (bei 150 °C) auf 2,5 % erhöht werden, um eine ausreichende Stabilisierung der Zementschlämme bei 180 °C gewährleisten zu können. Dadurch werden weitere 0,35 % des Copolymer in die Zementschlämme eingetragen. So konnte trotz der höheren Temperatur eine stabile Zementschlämme generiert werden (**Abbildung 80, oben**). Off/on-Zyklen zeigen keine Anzeichen von Sedimentation. Die Anfangskonsistenz befindet sich mit 38 Bc in einem akzeptablen Bereich.

Mit zunehmender Temperatur wird der Effekt der anfänglichen thermischen Verdünnung sichtbar, und sobald das in Naturlatex eingebettete Copolymer freigesetzt wird, ist die Zementschlämme ausreichend stabilisiert.

Weitere Tests wurden mit 15'/60'-off/on-Zyklen vorgenommen (**Abbildung 80, unten**).

Dabei können zu Beginn der on-Intervalle nach 4 h bei 180 °C zwei Sedimentationsspitzen beobachtet werden. Diese sind jedoch nicht auf Sedimentation, sondern auf das Erweichen des Naturlatex zurückzuführen. Dieser drückt sich nämlich an der Führung des Paddels vorbei.

Dynamische Sedimentationstests belegen, dass es sich dabei nicht um Sedimentation gehandelt haben kann (fehlender Dichtegradient, siehe **Kapitel 5.5.4, Abbildung 82**).

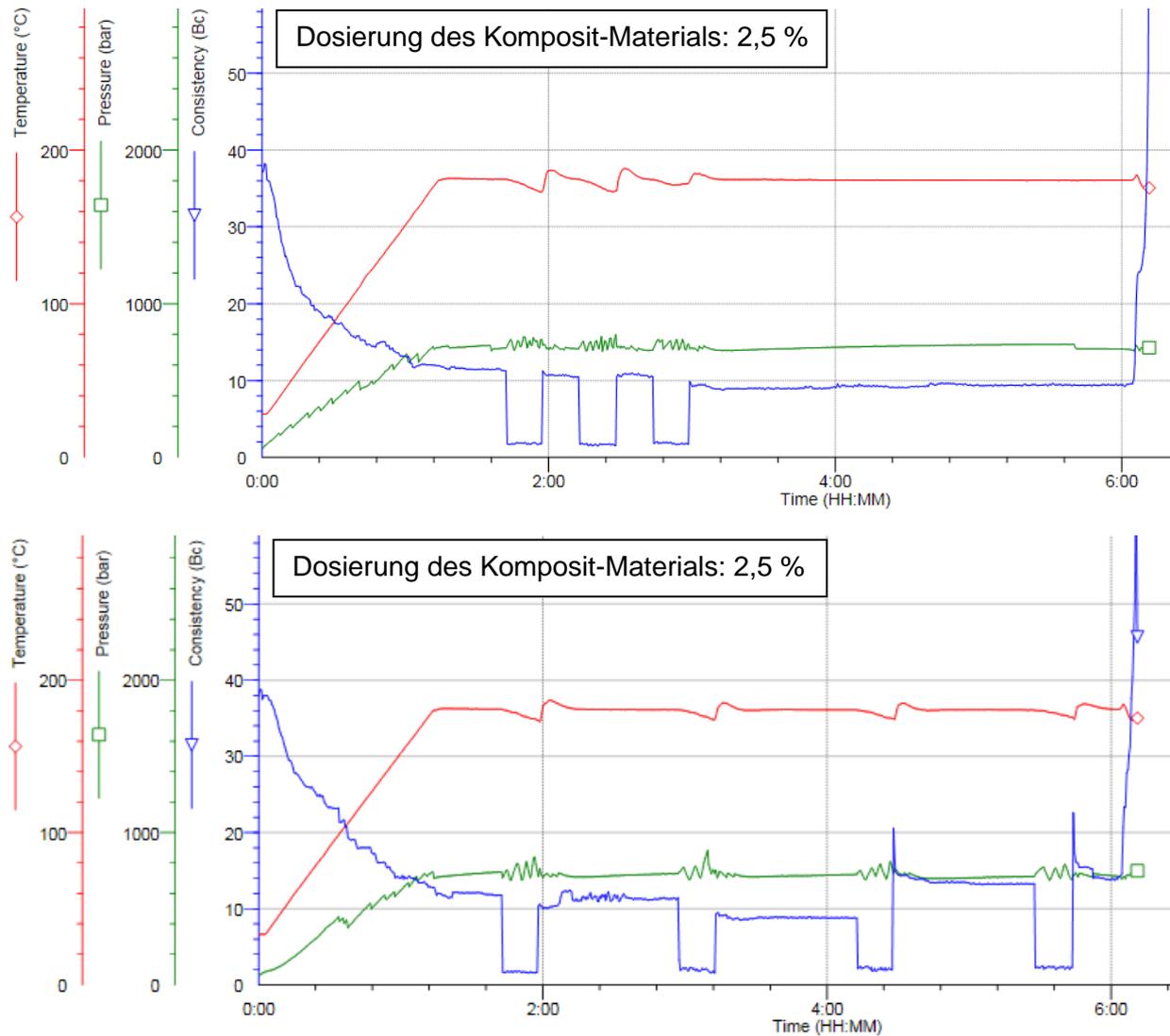


Abbildung 80: Zementschlämmen mit 2,5 % bwoc Komposit-Material, gealtert bei 180 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer, mit unterschiedlichen off/on-Zyklen; oben: 15'/15'-off/on-Zyklen; unten: 15'/60'-off/on-Zyklen; Zusammensetzung der Zementschlämmen siehe **Tabelle 6**.

5.5.3.3. Wirkung des Stabilisierers bei 200 °C

Schlussendlich wurden noch Konsistometer-Tests bei 200 °C und 700 bar durchgeführt, um zu überprüfen, bis zu welcher Temperatur das Komposit-Material stabil ist. Aufgrund der hohen Temperatur muss die Dosierung der Verzögerer auf je 1,8 % SCR-100® und 1,8 % HR-25® erhöht werden. Zusätzlich wird Komposit-Material in einer Dosierung von 3 % zugesetzt. Dadurch liegen 0,42 % des Copolymers zusätzlich in der Zementschlämme vor (**Abbildung 81**).

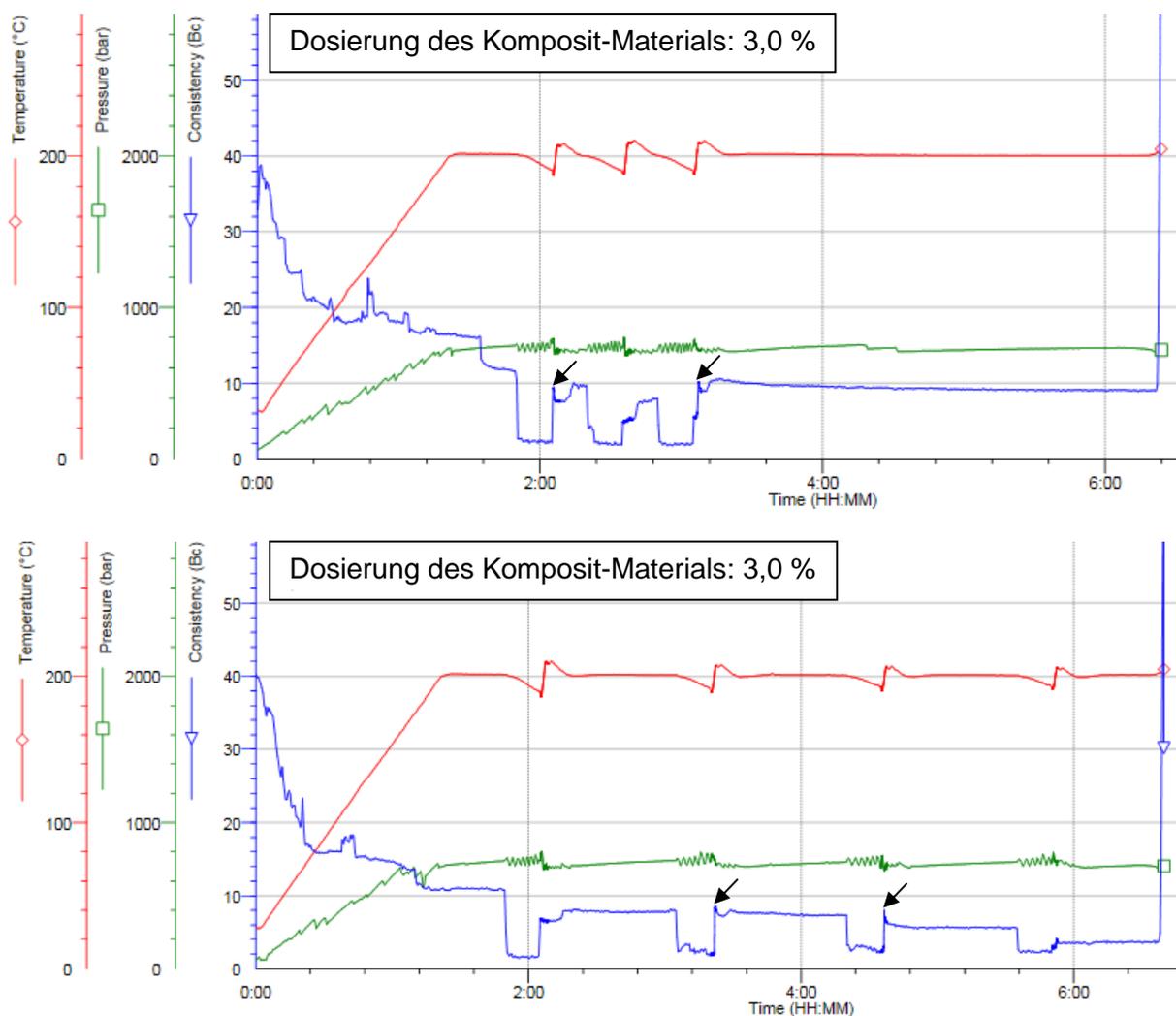


Abbildung 81: Zementschlämmen mit 3 % bwoc Komposit-Material, gealtert bei 200 °C und 700 bar im HT/HP Konsistometer, mit unterschiedlichen off/on-Zyklen; oben: 15'/15'-off/on-Zyklen; unten: 15'/60'-off/on-Zyklen; Zusammensetzung der Zementschlämmen in **Tabelle 6**.

Die Kurven in **Abbildung 81** lassen bei 200 °C erste Anzeichen von Instabilität der Zement-schlämme erkennen. Beim Anschalten des Motors werden mehrfach kleine Auslenkungen auf-gezeichnet, die eine Instabilität der Zementschlämme bedeuten. Außerdem nimmt die Konsis-tenz mit zunehmender Alterung ab. Dies lässt den Schluss zu, dass das Copolymer bei 200 °C seine Wirkungsgrenze erreicht hat.

5.5.4. Dynamischer Sedimentationstest

Die Dichte der ausgehärteten Zementproben aus dem HT/HP Konsistometer mit off/on-Zyklen wurde über das Archimedes-Prinzip bestimmt (**Abbildung 82**). Diese Ergebnisse untermau-ern, dass bei 150 °C und 180 °C keine Sedimentation auftritt. Bei 200 °C wird jedoch ein deut-licher Dichteunterschied (0,09 g/mL) erkennbar, der auf beginnende Sedimentation hinweist.

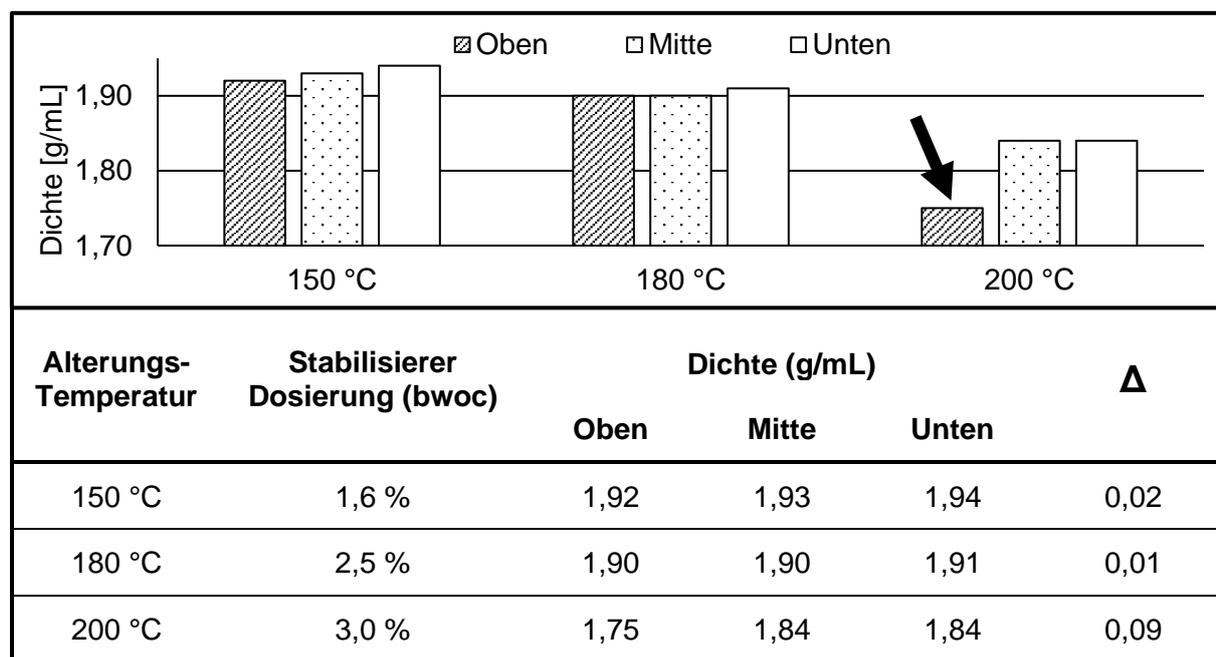


Abbildung 82: Dichte der Zementschlämmen im Temperaturbereich von 150 °C, 180 °C und 200 °C nach off/on-Zyklen im HT/HP Konsistometer.

Eine mögliche Erklärung für die reduzierte Leistung des Stabilisierers bei 200 °C ist die limi-tierte Temperaturstabilität des CaATBS-co-NNDMA. Bei Temperaturen > 140 °C beginnt das

CaATBS-co-NNDMA seine Konformation von einer steifen Polymerkette zu einer zusammengerollten (coiled) zu ändern, wie in der Literatur gezeigt wurde [107]. Außerdem beginnt bei Temperaturen oberhalb von 180 °C die Zersetzung des Copolymers.

5.5.5. Kurzzusammenfassung

Durch Verkapselung konnte erzielt werden, dass das verdickende Polymer CaATBS-co-NNDMA keinen Einfluss auf die anfängliche Konsistenz der Zementschlämme hat (**Abbildung 83, oben**). Eine höhere Dosierung des Komposit-Materials führt nur zu einer geringfügig höheren Konsistenz während des Anmischens. Mit steigender Temperatur wird dann das Copolymer freigesetzt, es stabilisiert die Zementschlämme und verhindert die Sedimentation der Zementpartikel.

Werden die unterschiedlich formulierten Zementschlämme mit variierender Dosierung des Komposit-Materials verglichen, kann gezeigt werden, dass alle Zementschlämme eine vergleichbare Anfangskonsistenz von unter 40 Bc besitzen (**Abbildung 83, unten**). Dies bedeutet eine gute Anmischbarkeit der Zementschlämme im Feld.

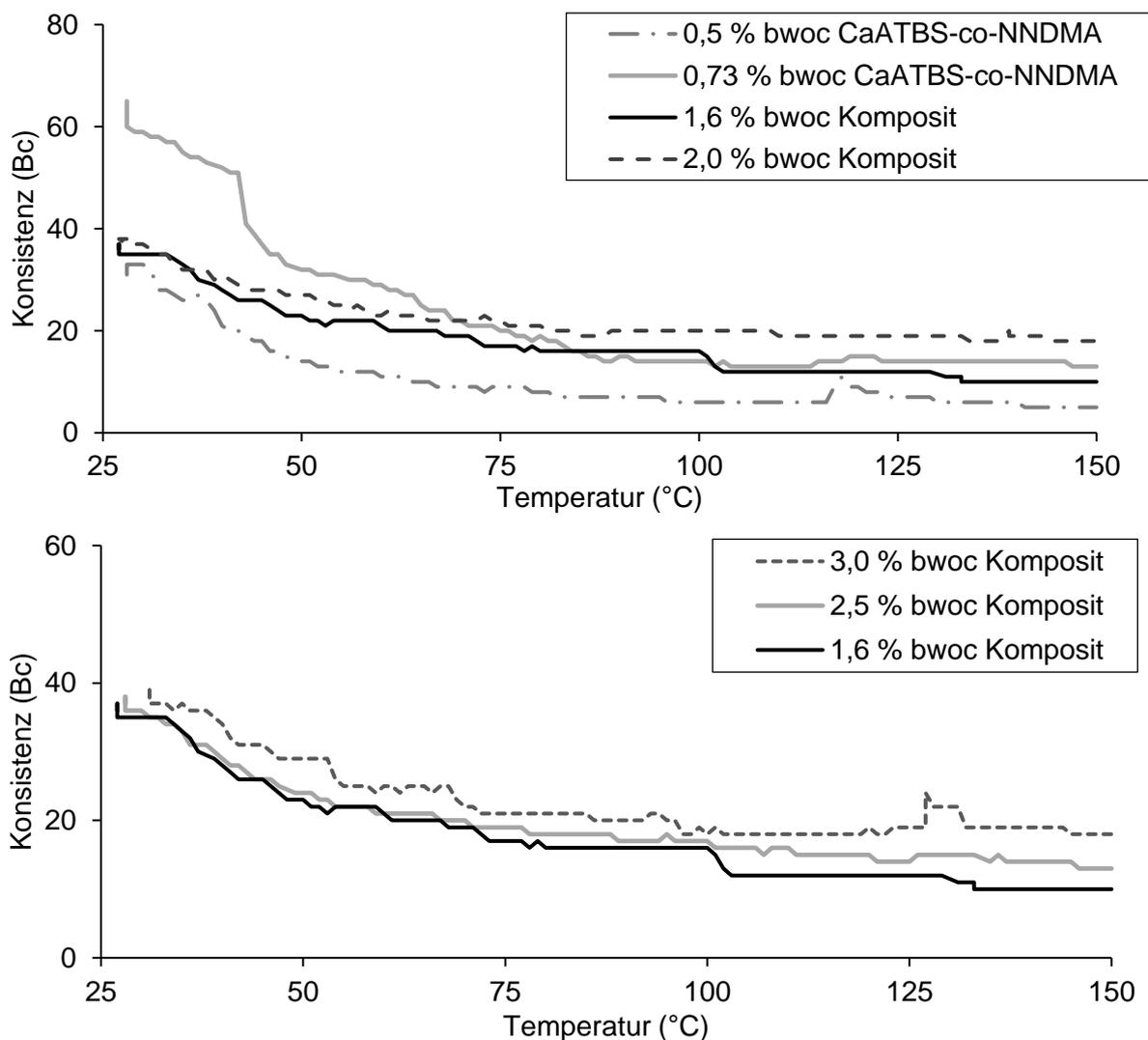


Abbildung 83: Temperaturabhängige Entwicklung der Konsistenz der gemessenen Zementschlämmen bei 150 °C (oben) und Vergleich der Anfangskonsistenz unterschiedlich formulierter Zementschlämmen mit zunehmender Komposit-Dosierung bis 150 °C (unten).

Abbildung 84, oben verdeutlicht den Einfluss des Komposit-Materials auf die Schlämmenrheologie im Vergleich zu Zementschlämmen ohne Stabilisierer bei 150 °C und 180 °C. Bei 150 °C sedimentiert die Zementschlämme ohne CaATBS-co-NNDMA. Durch Zugabe von 0,5 % CaATBS-co-NNDMA unterliegt die Zementschlämme starker thermischer Verdünnung, bei der jedoch keine Sedimentation detektiert werden kann. Durch Zugabe des Komposit-Sta-

bilisierers kann eine gute Konsistenz der Zementschlämme erreicht werden, die eine Sedimentation der Zementpartikel verhindert. Bei 180 °C unterliegt die Zementschlämme mit nur 0,5 % CaATBS-co-NNDMA bereits der Sedimentation nach dem ersten off-Zyklus, welche durch Zugabe des Komposit-Stabilisierers ebenfalls verhindert werden kann (**Abbildung 84, unten**).

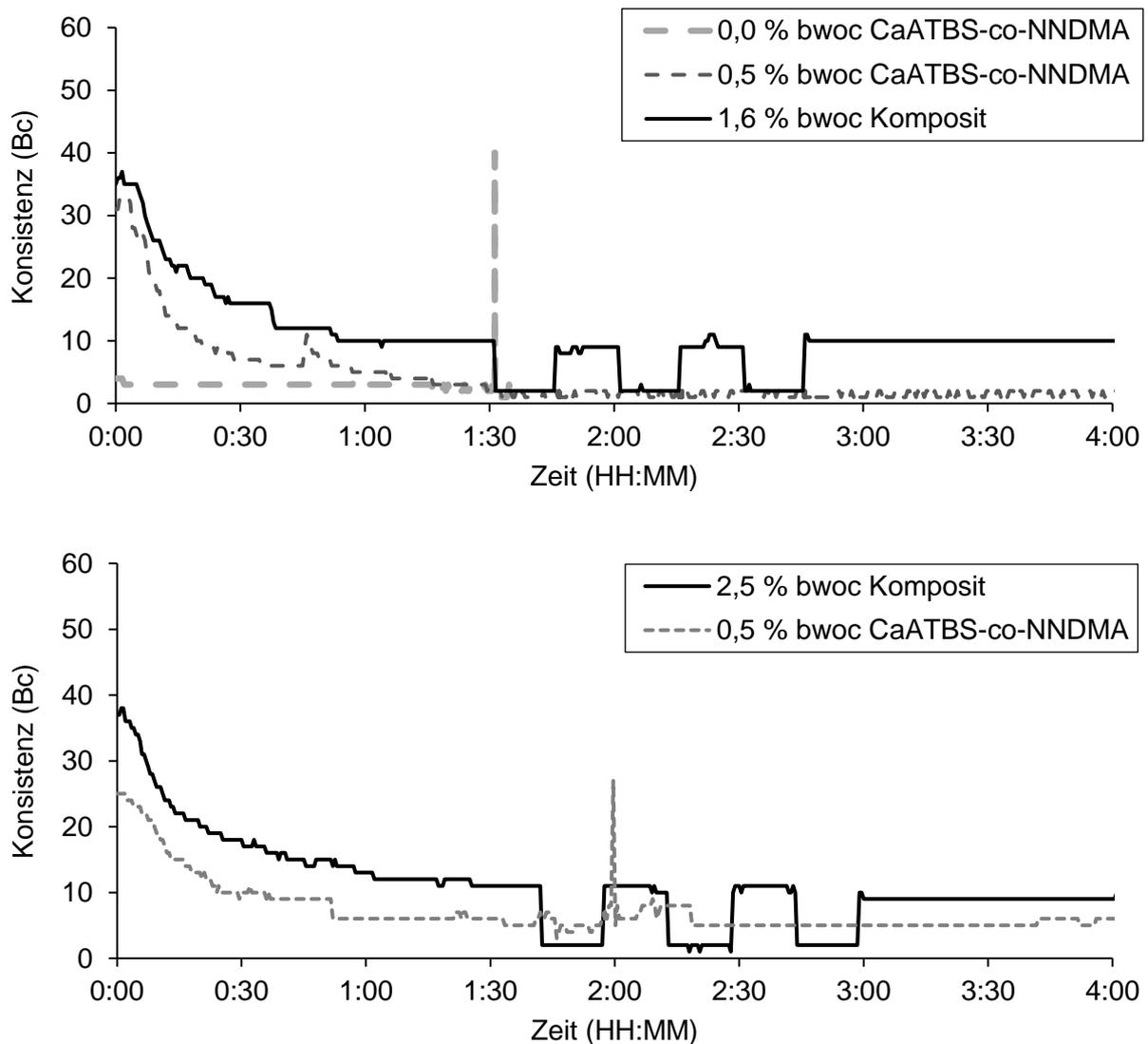


Abbildung 84: Zeitabhängiger Vergleich der Konsistenz unterschiedlicher Zementschläm-
men in Abhängigkeit der Temperatur. Oben: Vergleich der Kurven bei 150 °C.
Unten: Vergleich der Entwicklung der Stabilität der Zementschläm-
men gemessen bei 180 °C.

In diesem Kapitel wurde die Herstellung eines mit Naturlatex eingekapseltes CaATBS-NNDMA-Copolymer beschrieben, das in einem Temperaturbereich von 150 °C - 180 °C Wirkung zeigt.

Das hier beschriebene Additiv kann über Sprüh- und Walzentrocknung von Naturlatex zusammen mit dem hochmolekularen CaATBS-NNDMA-Copolymer hergestellt werden. Daraus resultiert ein Komposit-Material, in dem das Copolymer in eine Naturlatex-Matrix eingebettet ist. Bewiesen wird dies durch IR, REM, EDX und „Elemental mapping“ eines zerteilten Komposit-Partikels.

HT/HP off/on-Zyklen bei 150 °C und 180 °C sowie die Messung der Dichten der ausgehärteten Zementproben zeigen, dass bei Zusatz des Komposit-Materials die Zementschlämme stabil bleibt und keine Sedimentation auftritt.

Zusätzlich befindet sich die Anfangskonsistenz der Zementschlämme in einem unter Oberflächenbedingungen akzeptablen Bereich. Die hier durchgeführten Tests beweisen, dass mit zunehmender Temperatur das inkorporierte Polymer freigesetzt wird und es die Zementschlämme ausreichend stabilisiert. Bei 200 °C jedoch werden erste Anzeichen für Instabilität der Zementschlämme erkennbar. Dies ist auf die bereits früher beschriebene thermische Instabilität des Copolymers zurückzuführen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beleuchtet verschiedene Konzepte zur Unterbindung der thermischen Verdünnung von Zementschlämmen unter Vermeidung einer hohen Anfangsviskosität, mit dem Ziel einer praktischen Anwendbarkeit in der Tiefbohrzementierung. Bei der Erschließung tiefergelegener Erdöl- oder Erdgas-Lagerstätten, aber auch bei geothermalen Bohrungen treten im Bohrloch sehr hohe Temperaturen auf (bis zu 200 °C). Besonders bei den technisch komplexen Horizontalbohrungen ist die Gefahr der Sedimentation der Zementpartikel infolge thermischer Verdünnung der Zementschlämme sehr hoch. Um eine erfolgreiche Zementierung der Rohrtouren sowie die Integrität des Bohrloches zu garantieren, muss das Verhalten der Zementschlämme temperaturabhängig stabil und in einem definierten Bereich sein. Bedauerlicherweise existiert derzeit für dieses Problem keine technische Lösung. Dies hat zur Folge, dass zahlreiche Tiefbohrungen mit hohen Bohrlochsohlentemperaturen keinen dichten Zementmantel aufweisen, was die Gefahr von Öl- und Gasausbrüchen mit sich bringt. Es ist daher dringend geboten, hier Konzepte für eine technische Lösung zu erarbeiten.

Als Stabilisierer für die Hochtemperaturanwendung wurde das Copolymer basierend auf 2-Acrylamido-tert-butylsulfonsäure (ATBS) und N,N-Dimethylacrylamid (NNDMA) mit einer Molmasse von 1,7 Mio. Da. verwendet. Dieses Copolymer wird normalerweise als Wasserretentionsmittel (Fluid Loss Additiv) eingesetzt. Durch seine Anwendung dessen als Stabilisierer sollte die Anzahl an Additiven in der Zementschlämme reduziert werden. Denn eine zu hohe Anzahl an Additiven erschwert die Formulierung der Zementschlämme bezüglich synergistischer oder antagonistischer Wechselwirkungen zwischen den Additiven.

Bei geringeren Dosierungen unterliegen Zementschlämmen mit CaATBS-co-NNDMA der thermischen Verdünnung, welche durch den Einsatz einer hohen Dosierung (> 0,73 %) unterbunden werden kann. Die daraus resultierende notwendige hohe Dosierung führt jedoch zu einer sehr hohen Anfangsviskosität, welche jedoch das Anmischen an der Bohrstelle unmöglich macht und beim anschließenden Verpumpen der Zementschlämme zu extrem hohen Pumpen-

drücken führt. Diese hohe Anfangsviskosität macht es notwendig, den Stabilisierer bei Oberflächenbedingungen zu deaktivieren. Um das zu erreichen, wurden verschiedene Methoden zur thermisch induzierten Freisetzung des Stabilisierers im Hochtemperaturbereich untersucht. Die behandelten Methoden umfassen eine Deaktivierung des Stabilisierers über physikochemische, chemische und mechanische Mechanismen.

Bei den physikochemischen Untersuchungen wird ausgenutzt, dass kationisch und anionisch geladene Polyelektrolyte miteinander komplexieren. Abhängig vom eingesetzten pH-Wert fallen diese aus bzw. lösen sich auf.

Die aus den Polyelektrolytkomplexen freigesetzte Menge an CaATBS-co-NNDMA reicht aus, um die Sedimentation in der Zementschlämme bei 150 °C zu unterbinden. Obwohl es möglich ist, durch Einsatz der Polyelektrolytkomplexe die Zementschlämme bei hohen Temperaturen zu stabilisieren, muss dafür eine starke Verdickung unter Oberflächenbedingungen in Kauf genommen werden. Die Deaktivierung über physikochemische Wechselwirkungen ist also nicht ausreichend, um die Anfangsviskosität der Zementschlämme gering zu halten. Es müsste zusätzlich Fließmittel zugesetzt werden, um die unter Oberflächenbedingungen zu hohe Rheologie zu verringern. Der massive Einsatz an Fließmittel erschwert die Formulierung der Zementschlämme.

Um den Stabilisierer chemisch zu deaktivieren wird ausgenutzt, dass sich durch Anwendung der inversen Suspensionspolymerisation das Molekulargewicht und damit die Löslichkeit des Copolymers deutlich erhöhen lässt. Durch Zusatz eines hydrophoben Monomers kann das Quellverhalten erniedrigt werden. Durch Vernetzen des Polymers mittels Dimethacrylamid- oder Dimethacrylesterverbindungen lässt sich die Löslichkeit noch weiter herabsetzen. Die vernetzten Ester- und Amideinheiten brechen über basenkatalysierte Hydrolyse auf und setzen die Polymerfragmente frei. Messungen der FANN-Rheologie von in synthetischer Zementporenlösung gealterten Polymeren ergab, dass die vernetzten Terpolymere sich zersetzen und die Rheologie der wässrigen Salzlösung erhöhen. Am vielversprechendsten in der

Zementschlämme zeigte sich das Terpolymer mit einer molaren Zusammensetzung von ATBS : NNDMA : Sipomer® SEM-25 = 1 : 6,27 : 0,05, mit einem Vernetzeranteil bezogen auf die Monomermenge von 1,1 mol-% GDMA und 0,002 mol-% NMBA. HT/HP Konsistometer-Tests zeigen nach Freisetzung des Terpolymers einen homogenen Kurvenverlauf. Die Fließgrenze der Zementschlämme wird ausreichend erhöht, sodass keine Sedimentation in den off/on-Zyklen auftritt.

Größter Nachteil der mit Ester- und Amid-Verknüpfungen vernetzten Additive ist, dass diese sich zu spät zersetzen. Erst nach 15 min bei 150 °C beginnt das Terpolymer seine Wirkung zu entfalten. Deshalb wird ein weiteres Additiv benötigt, das den Bereich überbrückt, bis das Terpolymer seine Wirkung entfaltet. Alle gängigen Wasserretentionsmittel ergeben bei der angewandten Dosierung und den vorliegenden Bedingungen eine thermische Verdünnung der Zementschlämme. Zusätzlich wird ein Fließmittel benötigt, um die anfänglich zu hohe Viskosität der formulierten Zementschlämme niedrig zu halten.

Über Beschichtungsprozesse lassen sich Komponenten von umgebenden Medien mechanisch abkapseln und gezielt freisetzen. Zur Anwendung im Ölfeld muss das Beschichtungsmaterial harschen Bedingungen, wie das Anmischen bei hohen Scherraten oder eine stark basische Umgebung widerstehen. Aufgrund seiner einfachen Verfügbarkeit, ökologischer Faktoren sowie seiner guten Temperaturstabilität und den elastischen Eigenschaften nach Verfilmung wurde als Beschichtungsmaterial Naturlatex einem synthetischen Latex vorgezogen. Das Kernmaterial CaATBS-co-NNDMA wurde über eine Kombination zweier technischer Trocknungsprozesse (Sprüh- und Walzentrocknung) in eine Naturlatex-Matrix eingebettet. Die Einbettung des CaATBS-co-NNDMA in die Naturlatex-Matrix wurde durch REM, EDX und „Elemental mapping“ zerteilter Komposit-Partikel bewiesen. Nach Überschreiten des Erweichungspunktes des Naturlatex kann das sukzessiv freigesetzte CaATBS-co-NNDMA die Sedimentation der Zementpartikel bis zu einer Temperatur von 180 °C verhindern. Das Komposit-Material hat außerdem keinen Einfluss auf die Anfangskonsistenz der Zementschlämme. Über

off/on-Zyklen im HT/HP Konsistometer bei 150 °C, 180 °C und 200 °C sowie dynamische Sedimentationstests wurde die Wirksamkeit des Komposits bis 180 °C bewiesen. Bei 200 °C jedoch werden erste Anzeichen für Instabilität der Zementschlämme erkennbar. Dies ist auf die bereits publizierte begrenzte thermische Instabilität des Copolymers zurückzuführen.

Dieses Produkt bietet einen technischen Ansatz zur Lösung des Problems der Versiegelung von Tiefbohrungen in Öl-, Gasförderquellen oder der Tiefengeothermie. Denn es wird sichergestellt, dass die Zementschlämme ihre Stabilität bewahrt, während die Formulierung der Zementschlämme vereinfacht werden kann.

CaATBS-co-NNDMA wurde als Stabilisierer ausgewählt, da es ein im Ölfeld gängiges Wasserretentionsmittel ist, das auch für seine gute Stabilisierung der Zementpartikel bekannt ist. Auf Grund seines jahrzehntelangen Einsatzes in der Tiefborzementierung ist das Verhalten und die Wirkungsweise des Copolymers sehr gut dokumentiert. Für weiterführende Forschungen kann der Stabilisierer variiert werden. So kann die vorgestellte Methode der Verkapselung auch auf andere Additive, die verzögert freigesetzt werden sollen, angewendet werden, um dadurch die stabilisierende Wirkung im Bereich von > 180 °C zu gewährleisten, ohne die Schlammviskosität an der Oberfläche zu beeinflussen.

Sofern die Zahl der Additive in der Zementschlämme nicht begrenzt ist, ist das hier vorgestellte Konzept der chemischen Vernetzung am vielversprechendsten. Während die Einbettung einen technischen Lösungsansatz des Problems liefert, kann das chemisch vernetzte Polymer leichter in chemischen Batch-Anlagen oder auch kontinuierlich hergestellt werden, wobei während des „scale-up“ Prozesses auf die Reproduzierbarkeit geachtet werden muss. Alternativ können Vernetzer getestet werden, die bereits bei 80 °C beginnen sich zu zersetzen. So kann die thermische Verdünnung der Zementschlämme vorzeitig unterbunden werden und es wird kein weiteres Additiv zur Überbrückung benötigt.

Im Rahmen der Polyelektrolytkomplex-Untersuchungen birgt der Ansatz von Andersen et al. Potential. Dabei werden die Methoden der Beschichtung und Polyelektrolytkomplex-Bildung

kombiniert. Hier wird das WRM (CMHEC) in einer Polyelektrolythülle aus PEI und Polyacrylsäure verkapselt, dadurch wird deren Einfluss unter Oberflächenbedingungen gering gehalten.

Die in der Arbeit durchgeführten Konzepte zur Deaktivierung liefern einen Überblick über die potenziellen Herangehensweisen für thermisch freigesetzte Zusatzmittel.

Gerade jetzt muss mehr Energie und Aufmerksamkeit auf die Thematik der thermischen Verdünnung unter Vermeidung einer hohen Ausgangsviskosität der Zementschlämme gerichtet werden. Nicht nur um potenzielle Unfälle bei Horizontalbohrungen vorzubeugen, die durch die Sedimentation hervorgerufen werden können, sondern auch um das Vertrauen der Gesellschaft gegenüber neuer Fördermethoden zu stärken.

7. Summary and Outlook

This thesis presents various concepts to prevent the effect of thermal thinning of cement slurries for application in high-temperature wellbore operations while avoiding a high initial viscosity. When drilling for oil, natural gas or geothermal energy, very high bottom hole temperatures (up to 200 °C) can occur. The technically complex directional drilling operations are exposed to high risk for particle settling caused by thermal thinning in the horizontal section of the well. In order to guarantee a successful cementing job and integrity of the borehole, the properties of the cement slurry must be designed according to the temperature conditions. At present, unfortunately no technology exists which can prevent cement slurry segregation resulting from high temperature caused slurry thinning. This puts numerous wells at risk and presents a significant safety hazard.

As an anti-settling agent for high temperature applications, a copolymer based on 2-acrylamido-tert-butylsulfonic acid (ATBS) and N,N-dimethylacrylamide (NNDMA) with a molecular weight of 1.7 million Da was used. This copolymer is usually applied in oil well cementing as fluid loss agent. By using it as an anti-settling agent, the number of additives in the cement slurry can be reduced. An excessive number of additives complicates the formulation of the cement slurries with regard to synergistic or antagonistic effects.

At lower dosages, CaATBS-co-NNDMA is subject to thermal thinning which can be prevented by using a higher dosage (> 0.73 %). However, a sufficiently high dosage leads to excessive initial viscosity which in turn prevents proper mixing and downhole pumping of the cement slurry. This initial viscosity makes it necessary to deactivate the viscosifying anti-settling agent at surface conditions. In order to achieve this requirement, various methods for the thermally induced release of the anti-settling agent at high temperatures are examined. The methods covered include deactivation of the stabilizer via physicochemical, chemical and mechanical mechanisms.

The physicochemical investigations take advantage of the fact that cationic and anionic polyelectrolytes form complexes with one another. Depending on the pH value they precipitate or dissolve. The amount of CaATBS-co-NNDMA released from the polyelectrolyte complexes can be sufficient to prevent sedimentation in the cement slurry at 150 °C. It was found that although it is possible to stabilize the cement slurry at high temperatures by using polyelectrolyte complexes, a strong thickening effect at surface conditions occurred. Deactivation via physicochemical bonding is therefore not suitable to keep the initial viscosity of the cement slurry low. A large amount of superplasticizer would be needed to reduce this high rheology under surface conditions. The excessive use of plasticizers would make it difficult to formulate cement slurries suitable for field application.

The concept of chemical deactivation of the anti-settling agent utilizes the effect that through inverse suspension polymerization, the molecular weight and therefore the insolubility of the copolymer can be increased significantly.

The swelling behavior can be reduced by adding a latently hydrophobic monomer. By crosslinking the polymer using dimethacrylamide or dimethacrylic ester compounds, the solubility can be reduced even further. The crosslinking ester and amide joints break up via base-catalyzed hydrolysis and then release the polymer fragments. Measurements of the FANN rheology of polymers aged in synthetic cement pore solution showed that the crosslinked terpolymers decompose at high temperature and then increase the rheology of the aqueous salt solution. The terpolymer possessing a molar composition of ATBS: NNDMA: Sipomer® SEM-25 = 1 : 6.27 : 0.05 with a content of crosslinker, based on the applied monomer amount, of 1.1 mol-% GDMA and 0.002 mol-% NMBA show the most promising effect in the cement slurry. HT/HP consistometer tests show a homogeneous curve after the release of the terpolymer. The yield point of the cement slurry is sufficiently increased, so that no sedimentation occurs during off/on-cycle tests.

The greatest disadvantage of these crosslinked additives is that they degrade too late. The terpolymer only begins to affect the slurry after ~ 15 minutes at 150 °C. Therefore, an additional

additive would be required to fill the gap until the stabilizing terpolymer is released and takes effect. All common fluid loss agents in the applied dosage are subject to thermal thinning at these conditions. In addition, a superplasticizer is needed to keep the initial viscosity of the formulated cement slurry sufficiently low under surface conditions.

A stabilizer can also be mechanically encapsulated to shield it from the surrounding media and release it in a controlled manner. For use in the oil field, the coating material must withstand harsh conditions such as high shear rates while mixing or a highly alkaline environment. Due to its easy availability, ecological factors as well as its good temperature stability and the elastic properties after filming, natural latex was preferred to a synthetic latex. The core material CaATBS-co-NNDMA was embedded in a natural latex matrix using a combination of two drying processes (spray and roller drying). The successful embedding of the CaATBS-co-NNDMA in the natural latex matrix was proven by SEM, EDX and elemental mapping of composite particles cross sections. After the softening point of the natural latex has been exceeded, the released CaATBS-co-NNDMA can effectively prevent the sedimentation of the cement particles up to a temperature of 180 °C. Also, the composite material has no influence on the initial viscosity of the cement slurry. The effectiveness of the composite up to 180 °C was proven by using off/on-cycle tests in the HT/HP consistometer at 150 °C, 180 °C and 200 °C as well as dynamic sedimentation tests. At 200 °C, however, first signs of instability of the cement slurry were detected. This is due to thermal degradation of the CaATBS-NNDMA-copolymer which has been described before in the literature.

This product offers a technical approach to solve the problem of properly sealing off high temperature wells in oil, gas or geothermal drilling operations. It ensures that the cement slurry maintains its stability and that no channels develop through which oil and gas can migrate to the surface.

CaATBS-co-NNDMA was selected as a stabilizer because it presents a common fluid loss agent that is also known for its effective stabilization of the cement particles. Because it's been

deployed in wellbore operation for decades, the behavior and effects of this copolymer are well documented. In further research, the stabilizer can be varied. Furthermore, the encapsulation method presented here can also be applied to other additives which are to be released with a delay in order to ensure a stabilizing effect above 180 °C without influencing slurry viscosity at surface conditions.

When the number of additives in the cement slurry is not limited, the concept of chemical crosslinking presented here is most promising. While embedding is a technical approach to solve the problem of thermal thinning, the chemically crosslinked polymers can be manufactured more easily in batch or continuous processes. Thereby, reproducibility must be considered during the "scale-up" process. Also, crosslinkers can be tested that already start to decompose at 80 °C. This way, the thermal thinning of the cement slurry can be prevented before it occurs while no additional additive for bridging the gap during heating is required.

Relative to polyelectrolyte complex based stabilizers, the approach of Andersen et al. has potential. There, the methods of coating and the formation of polyelectrolyte complexes are combined into a hybrid system. The fluid loss additive (CMHEC) is encapsulated in a polyelectrolyte shell comprised of PEI and polyacrylic acid, thereby minimizing the influence of CMHEC under surface conditions.

The concepts for deactivation described in this thesis provide an overview of potential approaches for the temperature dependent release of anti-settling agents. Right now, more energy and attention need to be devoted to the topic of thermal thinning while avoiding a high initial viscosity of the cement slurry. This is necessary not only to prevent potential accidents caused by sedimentation during directional drilling operations, but also to strengthen society's trust in new drilling and cementing methods.

8. Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency, *Key world energy statistics*, **2019**.
- [2] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2018*, **2018**.
- [3] International Energy Agency, *The Future of Petrochemicals - Towards more sustainable plastics and fertilisers*, **2018**.
- [4] M. J. Economides, D. A. Wood, *The state of natural gas*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 1, 1-13, **2009**.
- [5] D. T. Leather, A. Bahadori, C. Nwaoha, D. A. Wood, *A review of Australia's natural gas resources and their exploitation*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 10, 68-88, **2013**.
- [6] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, *Merkblatt zu den CO₂ – Faktoren, Energieeffizienz in der Wirtschaft – Zuschuss und Kredit*, **2019**.
- [7] L. Cremonese, M. Ferrari, M. P. Flynn, A. Gusev, *IASS Fact Sheet: Shale Gas and Fracking in Europe*, Institute for Advanced Sustainability Studies Potsdam, **2015**.
- [8] International Association of Oil and Gas Producers, *IOGP Production Report 2018*, **2018**.
- [9] U. R. Chaudhuri, *Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering*, CRC Press, **2016**.
- [10] J. G. Speight, *Handbook of Petrochemical Processes*, CRC Press, **2019**.
- [11] K. Matsumoto, M. Doumpos, K. Andriosopoulos, *Historical energy security performance in EU countries*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, 1737-1748, **2018**.
- [12] International Association of Oil and Gas Producers, *IOGP Production Report 2019*, **2019**.
- [13] W. Lin, *A review on shale reservoirs as an unconventional play – the history, technology revolution, importance to oil and gas industry, and the development future*, Acta Geologica Sinica-English Edition, 90, 1887-1902, **2016**.
- [14] N. Meehan, *Improving People's Lives: The Case for Hydraulic Fracturing*, Journal of Petroleum Technology, 68, 10-13, **2016**.
- [15] C. Boyer, B. Clark, V. Jochen, R. Lewis, C. K. Miller, *Shale gas: A global resource*, Oilfield review, 23, 28-39, **2011**.

- [16] J. B. Curtis, *Fractured shale-gas systems*, AAPG bulletin, 86, 1921-1938, **2002**.
- [17] U.S. Energy Information Administration, *World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United States*, **2011**.
- [18] G. Oettinger, Generaldirektion Energie Europäische Kommission, *Energiefahrplan 2050*, Amt für Veröff. der Europ. Union, **2012**.
- [19] Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), *Erdwärme – die Energiequelle aus der Tiefe*, **2016**.
- [20] E. B. Nelson, D. Guillot, *Well Cementing, Vol. 28.*, 2.Edition, Schlumberger, **2006**,
- [21] S. Keller, R. Crook, R. Haut, D. Kulakofaky, *Deviated-wellbore cementing: Part 1-problems*, Journal of Petroleum Technology, 39, 955-960, **1987**.
- [22] G. Abbas, S. Irawan, M. K. Memon, S. A. Kalwar, S. Kumar, *Hydroxypropylmethylcellulose as a Free Water and Settling Control Agent in Oil Well Cement Slurry in Proceedings of the International Conference on Integrated Petroleum Engineering and Geosciences*, Springer Science+Business Media, Singapore, **2015**, S. 121-128.
- [23] S. Irawan, S. A. Kalwar, G. Abbas, S. Kumar, *An Innovative Solution for Preventing Gas Migration through Cement Slurry in the Lower Indus Basin of Pakistan*, Offshore Technology Conference Asia, Kuala Lumpur, Malaysia, 20-23 March, OTC-28219-MS, **2018**.
- [24] R. Lummer, *Adsorption behavior and effectiveness of AMPS[®]-based cement fluid loss additives at high temperature and in combination with lignosulfonate and biogums*, Doktorarbeit, Technische Universität München, **2011**.
- [25] B. R. Reddy, R. Patil, S. Patil, *Chemical modification of biopolymers to design cement slurries with temperature-activated viscosification -- a laboratory study*, SPE Drilling & Completion, 27, 94-102, SPE-141005-PA, **2012**.
- [26] R. Emmermann, *Hydraulic Fracturing: Eine Technologie in der Diskussion*, Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, **2014**.
- [27] Bayerisches Landesamt für Umwelt, *Erdgas Lagerstätte*, <https://www.geothermie.de/bibliothek/lexikon-der-geothermie/e/erdgas-lagerstaette.html>, aufgerufen 08.04.2020.
- [28] American Petroleum Institute, *Reducing Surface Footprint with Horizontal Drilling*, https://www.api.org/~media/Files/Policy/Hydraulic_Fracturing/API-Footprint-Infographic.pdf, aufgerufen 27.05.2019.
- [29] H. Babies, R. Pierau, *Die Schieferöl-Revolution*, DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2013, Fachbereich Aufsuchung und Gewinnung, Celle, Deutschland, 18-19 April, **2013**.

- [30] D. D. Hinton, *The seventeen-year overnight wonder: George Mitchell and unlocking the Barnett Shale*, *The Journal of American History*, 99, 229-235, **2012**.
- [31] J. Jacobs, S. Testa, *Environmental Considerations Associated with Hydraulic Fracturing Operations*, Wiley Online Library, **2019**.
- [32] J. Plank, T. Echt, *Chemikalien für Fracking*, *Nachrichten aus der Chemie*, 62, 607-611, **2014**.
- [33] R. B. Jackson, A. Vengosh, J. W. Carey, R. J. Davies, T. H. Darrah, F. O'Sullivan, G. Pétron, *The Environmental Costs and Benefits of Fracking*, *Annual Review of Environment and Resources*, 39, 327-362, **2014**.
- [34] K. Wu, J. E. Olson, *Simultaneous multifracture treatments: fully coupled fluid flow and fracture mechanics for horizontal wells*, *SPE Journal*, 20, 337-346, *SPE-172921-MS*, **2015**.
- [35] G. E. King, *60 Years of multi-fractured vertical, deviated and horizontal wells: What have we learned?*, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Amsterdam, Niederlande, 27-29 Oktober, *SPE-170952-MS*, **2014**.
- [36] *BUNDposition Tiefengeothermie - Strom und Wärme aus der Tiefengeothermie*, **2019**.
- [37] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Tiefe Geothermie in Deutschland*, **2007**.
- [38] Agentur für erneuerbare Energien e.V., *Bundesländer mit neuer Energie | Statusreport Föderal Erneuerbar 2019/2020*, **2019**.
- [39] S. Eyerer, C. Schiffler, S. Hofbauer, W. Bauer, C. Wieland, H. Spliethoff, *Combined heat and power from hydrothermal geothermal resources in Germany: An assessment of the potential*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109661, **2020**.
- [40] acatech - Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, *Hydraulic Fracturing: Eine Technologie in der Diskussion*, **2015**.
- [41] Wirtschaftsverband Erdöl- und Erdgasgewinnung e.V., *ERDGAS & ERDÖL – Entstehung · Suche · Förderung* **2008**.
- [42] R. Caenn, H. C. Darley, G. R. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 6., Gulf Professional Publishing, Waltham, Massachusetts, USA, **2011**.
- [43] Bundesverband Erdgas, Erdöl und Geoenergie e. V. , *Technische Regel Bohrungsintegrität*, **2017**.
- [44] International Association of Oil & Gas Producers, *Schiefergas und Hydraulic Fracturing*, **2014**.

- [45] Questerre Energy, *Shale Gas- Hydraulic Fracturing*, <https://www.youtube.com/watch?v=CM8Lh7SAm6A>, aufgerufen 05.01.2020.
- [46] W. C. Lyons, G. J. Plisga, *Standard handbook of petroleum and natural gas engineering*, 2., Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, USA, **2011**.
- [47] J. Robertson, G. Chilingarian, S. Kumar, *Surface operations in petroleum production, II, Vol. 19 B*, 1. Edition, Elsevier, **1989**.
- [48] API Recommended Practice 10A, American Petroleum Institute, Washington, USA, **2019**.
- [49] M. Bigare, A. Guinier, C. Mazieres, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysbl, T. Hahn, E. Woermann, *Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions*, Journal of the American Ceramic Society, *50*, 609-619, **1967**.
- [50] J. Stark, B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton, Vol. 2.*, Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, Deutschland, **2013**.
- [51] K. L. Scrivener, A. Nonat, *Hydration of cementitious materials, present and future*, Cement and Concrete Research, *41*, 651-665, **2011**.
- [52] 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*, 1663-1671, **1999**.
- [53] J. Plank, D. Stephan, C. Hirsch, *Bauchemie*, in Winnacker/Küchler: Chemische Technik-Prozesse und Produkte, Weinheim: Verlag Wiley-VCH, **2004**.
- [54] Verein deutscher Zementwerke, *Zement Taschenbuch 2002*, 50. Ausgabe, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, Deutschland, **2002**, 65 ff.
- [55] R. Benedix, *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure*, Springer-Verlag, **2009**.
- [56] H. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian, *The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements*, Cement Concrete Composites, *19*, 161-171, **1997**.
- [57] R. Ian Harker, *Dehydration Series in the System $\text{CaSiO}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$* , Journal of the American Ceramic Society, *47*, 521-529, **1964**.
- [58] F. Patchen, *Reaction and Properties of Silica-Portland Cement Mixtures Cured at Elevated Temperatures*, Petroleum Transactions of the AIME, *219*, 281-287, **1960**.
- [59] L. Eilers, R. Root, *Long-term effects of high temperature on strength retrogression of cements*, Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Houston, Texas, USA, 1974, 6-9 Oktober, *SPE-5028-MS*, **1974**.

- [60] B. Bresson, F. Meducin, H. Zanni, C. Noik, *Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature and high pressure*, Journal of Materials Science, 37, 5355-5365, **2002**.
- [61] 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 Concrete Research, 38, 660-666, **2008**.
- [62] E. Grabowski, J. Gillott, *The effect of initial curing temperature on the performance of oilwell cements made with different types of silica*, Cement Concrete Research, 19, 703-714, **1989**.
- [63] M. Swayze, *Effect of High Temperatures on Strength of Oil-Well Cements (Mid-Continent District Study Committee On Cementing Practices And Testing Of Oil-Well Cements)*, Drilling and Production Practice, New York, New York, USA, 1 Januar, API-54-072, **1954**.
- [64] A. Doan, A. Brandl, M. Vorderbruggen, D. D. Leonard, *Innovative Well Cementing Applications by Using Large Particle Sizes of Cement Additives*, SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Nusa Dua, Bali, Indonesia, 20-22 Oktober, SPE-176102-MS, **2015**.
- [65] J. Beaudoin, *Calcium hydroxide in cement matrices: physico-mechanical and physico-chemical contributions*, Conference-Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Hydration and Deterioration of Concrete, Ottawa, Ontario, Kanada, November, **2000**.
- [66] G. 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, 124-132, **1958**.
- [67] S. Chow, G. Kalousek, *Research on cements for geothermal and deep oil wells*, Society of Petroleum Engineers Journal, 16, 307-309, **1976**.
- [68] K. Garbev, B. Gasharova, P. Stemmermann, *A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of α -C2SH*, Journal of the American Ceramic Society, 97, 2286-2297, **2014**.
- [69] K. Luke, G. Quercia, *Formation of tobermorite and xonotlite fiber matrices in well cementing and impact on mechanical properties*, Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 5, 91-105, **2016**.
- [70] Q. Zhou, E. Lachowski, F. P. Glasser, *Metaettringite, a decomposition product of ettringite*, Cement Concrete Research, 34, 703-710, **2004**.
- [71] Q. Zhou, F. P. Glasser, *Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120 °C*, Cement Concrete Research, 31, 1333-1339, **2001**.
- [72] J. Plank, *Polymere für die Tiefbohrzementierung*, Nachrichten aus der Chemie, 59, 510-515, **2011**.

- [73] C. Tiemeyer, J. Plank, *Impact of Temperature on the Solution Conformation and Performance of AMPS[®]-and AHPs-based Fluid Loss Polymers in Oil Well Cement*, Zeitschrift für Naturforschung B, 69, 1131-1140, **2014**.
- [74] J. Fink, *Oil field chemicals*, Gulf Professional Publishing, Houston, USA, **2003**.
- [75] E. B. Nelson, *Well cementing fundamentals*, Oilfield Review, 24, 59, **2012**.
- [76] J. A. Bassett, J. T. Watters, F. L. Sabins, A. Febbraro, *Focus on Cement Design and Job Execution Increases Success for Shale Cementing Operations*, SPE Americas Unconventional Resources Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 5-7 Juni, SPE-155757-MS, **2012**.
- [77] H. F. Taylor, *Cement chemistry*, 2. Edition, Thomas Telford, New York, USA, **1997**.
- [78] M. Bishop, A. R. Barron, *Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: analytical and spectroscopic study*, Industrial Engineering Chemistry Research, 45, 7042-7049, **2006**.
- [79] 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, 831-841, **1996**.
- [80] D. Double, *New developments in understanding the chemistry of cement hydration*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical Physical Sciences, 310, 53-66, **1983**.
- [81] N. R. Lummer, J. Plank, *Combination of lignosulfonate and AMPS[®]-co-NNDMA water retention agent—An example for dual synergistic interaction between admixtures in cement*, Cement and Concrete Research, 42, 728-735, **2012**.
- [82] R. C. Martin, *Aqueous hydraulic cement composition having improved retardation to set and use thereof in high temperature environments*, **1972**, US Patent 3,754,953 A.
- [83] C. Bannister, V. Lawson, *Role of cement fluid loss in wellbore completion*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, Nevada, USA, 22-26 September, SPE-14433-MS, **1985**.
- [84] R. Audebert, J. Janca, P. Maroy, H. Hendriks, *Cement composition containing chemically crosslinked polyvinyl alcohol (PVA)*, **1997**, US Patent 5,594,050 A.
- [85] J. F. Eberhard, P. Arthur, *Portland cement-vinylidene chloride polymer composition, method of making, and method of using*, **1958**, US Patent 2,819,239.
- [86] P. A. Parcevaux, B. M. Piot, C. J. Vercaemer, *Cement compositions for cementing wells, allowing pressure gas-channeling in the cemented annulus to be controlled*, **1985**, US Patent 4,537,918 A.
- [87] J. Chatterji, B. J. King, P. L. Totten, D. D. Onan, *Resilient well cement compositions and methods*, **1997**, US Patent 6,234,251 B1.

- [88] D. Bach, P. Vijn, *Environmentally acceptable cement fluid loss additive*, SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala Lumpur, Malaysia, 20-22 March, *SPE-74088-MS*, **2002**.
- [89] J. P. Vijn, B. Dao, M. Melbouci, *Environmentally acceptable well cement fluid loss control additives, compositions and methods*, **2002**, US Patent 6,730,636 B2.
- [90] P. Molyneux, *Water-Soluble Synthetic Polymers: Volume I: Properties and Behavior*, CRC Press, **2017**.
- [91] L. Davis, *Polyethyleneimine*, in *Water-Soluble Resins*, 2. (Ed.: V. N. Reinhold), New York, **1968**, Kapitel 11.
- [92] F. Dugonjić-Bilić, 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, 1262-1275, **2011**.
- [93] D. Mueller, *Performance characteristics of vinylsulfonate-based cement fluid-loss additives*, SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Casper, Wyoming, USA, 18-21 May, *SPE-24380-MS*, **1992**.
- [94] C. Tiemeyer, J. Plank, *Synthesis, characterization, and working mechanism of a synthetic high temperature (200° C) fluid loss polymer for oil well cementing containing allyloxy-2-hydroxy propane sulfonic (AHPS) acid monomer*, Journal of Applied Polymer Science, 128, 851-860, **2013**.
- [95] S. P. Rao, J. F. Burkhalter, *Hydrolytically stable polymers for use in oil field cementing methods and compositions*, **1985**, US Patent 4,555,269.
- [96] S. E. Fry, J. D. Childs, L. E. Brothers, D. W. Lindsey, *Method of reducing fluid loss in cement compositions which may contain substantial salt concentrations*, **1987**, US Patent 4,703,801.
- [97] C. George, R. R. Gerke, *Dispersant and fluid loss additives for oil field cements*, **1985**, US Patent 4,557,763.
- [98] J. Chatterji, F. Zamora, B. J. King, R. J. McKinley, *Well cementing methods using compositions containing liquid polymeric additives*, **2001**, US Patent 6,268,406.
- [99] J. Plank, L. Meyer, *New insights into physicochemical interactions occurring between polycarboxylate superplasticizers and a stabilizer in self-compacting concrete*, Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 4, 164-175, **2015**.
- [100] B. Vignes, B. S. Aadnoy, *Well-integrity issues offshore Norway*, IADC/SPE Drilling Conference, Orlando, Florida, USA, 4-6 März, *SPE-112535-MS*, **2008**.
- [101] Stokes, David, *Integrated Milling, Underreaming Approach Streamlines P&A Operations in the North Sea*, <https://www.offshore-mag.com/drilling->

- completion/article/16756041/integrated-milling-underreaming-approach-streamlines-pa-operations-in-the-north-sea, aufgerufen 21.12.2019.
- [102] C. Pavlock, J. Bratcher, L. Leotaud, B. Tennison, *Unconventional Reservoirs: Proper Planning and New Theories Meet the Challenges of Horizontal Cementing*, SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition, Wien, Österreich, 25–27 Februar, *SPE-167749-MS*, **2014**.
- [103] V. Kelessidis, R. Maglione, *Yield stress of water–bentonite dispersions*, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **318**, 217-226, **2008**.
- [104] R. Navarrete, J. Seheult, M. Coffey, *New biopolymers for drilling, drill-in, completions, spacer fluids and coiled tubing applications*, IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, 13-16 Februar, *SPE-62790-MS*, **2000**.
- [105] A. A. Doan, A. C. Holley, L. Li, M. G. Kellum, *A Novel Cement System to Ensure Slurry Stability in Horizontal Well*, SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, USA, 27–31 März, *SPE-185123-MS*, **2017**.
- [106] W. Pearl, S. Lewis, J. Singh, *Relationship Between the 2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid–NNDMA Copolymer Properties and Fluid Loss and Mixability in Cementing Fluids*, SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Galveston, Texas, USA, 8-9 April, *SPE-193537-MS*, **2019**.
- [107] 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, The Woodlands, Texas, USA, 13-15 April, *SPE-173796-MS*, **2015**.
- [108] N. Pilisi, B. Whitney, Y. Kawamura, *Designing the World's Deepest Offshore Well to Drill and Core the Earth's Mantle*, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 30 April-3 Mai, **2012**.
- [109] J. Fink, *Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, USA, **2015**.
- [110] U. Cartalos, J. Lecourtier, A. Rivereau, *Use of scleroglucan as high temperature additive for cement slurries*, **1994**, US Patent 5,301,753.
- [111] R. B. Carpenter, J. B. Bloys, D. L. Johnson, *Cement composition*, **1999**, US Patent 5,989,336.
- [112] C. Pavlock, B. Tennison, J. G. Thompson, R. P. Darbe, *Latex-based cement design: meeting the challenges of the Haynesville shale*, SPE Americas Unconventional Resources Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, USA 5-7 Juni, *SPE-152730-MS*, **2012**.
- [113] G. P. Funkhouser, *Thermally-activated, high temperature particulate suspending agents and methods relating thereto*, **2014**, US Patent 8,739,871 B2.

- [114] F. Sabins, R. Smith, M. Broussard, K. Talbot, S. Olaussen, *Factors contributing to cement sheath deposition in casing under highly deviated well conditions*, SPE Drilling Completion, 8, 265-270, SPE-19934-PA, **1993**.
- [115] R. H. Williams, D. K. Khatri, M. L. Vaughan, G. Landry, L. Janner, B. Mutize, M. Herrera, *Particle size distribution-engineered cementing approach reduces need for polymeric extenders in Haynesville shale horizontal reach wells*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, 30 Oktober-2 November, SPE-147330-MS, **2011**.
- [116] L. E. Brothers, *Composition and method for inhibiting thermal thinning of cement*, **1992**, US Patent 5,135,577 A.
- [117] H. Lu, C. Xie, Y. Gao, L. Li, H. Zhu, *Cement slurries with rheological properties unaffected by temperature*, SPE Drilling & Completion, 30, 316-321, SPE-178922-PA, **2016**.
- [118] 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, The Woodlands, Texas, USA, 2015, 13-15 April, SPE-173725-MS, **2015**.
- [119] G. P. Funkhouser, M. G. Kellum, *Thermally-Activated, High-Temperature Cement Suspending Agent*, **2012**, US Patent 2012/0279707 A1.
- [120] E. Tsuchida, *Formation of polyelectrolyte complexes and their structures*, Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry, 31, 1-15, **1994**.
- [121] C. Márquez-Beltrán, L. Castañeda, M. Enciso-Aguilar, G. Paredes-Quijada, H. Acuña-Campa, A. Maldonado-Arce, J.-F. Argillier, *Structure and mechanism formation of polyelectrolyte complex obtained from PSS/PAH system: effect of molar mixing ratio, base-acid conditions, and ionic strength*, Colloid and Polymer Science, 291, 683-690, **2013**.
- [122] R. Arshady, *Development of new hydrophilic polymer supports based on dimethylacrylamide*, Colloid and Polymer Science, 268, 948-958, **1990**.
- [123] B. F. Gibbs, S. Kermasha, I. Alli, C. N. Mulligan, *Encapsulation in the food industry: a review*, International Journal of Food Sciences and Nutrition, 50, 213-224, **1999**.
- [124] S. Bose, R. H. Bogner, *Solventless pharmaceutical coating processes: a review*, Pharmaceutical Development and Technology, 12, 115-131, **2007**.
- [125] S. Jameela, N. Suma, A. Jayakrishnan, *Protein release from poly (ϵ -caprolactone) microspheres prepared by melt encapsulation and solvent evaporation techniques: a comparative study*, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 8, 457-466, **1997**.
- [126] E. Teunou, D. Poncelet, *Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art*, Journal of Food Engineering, 53, 325-340, **2002**.

- [127] F. Tajra, M. A. Elrahman, S.-Y. Chung, D. Stephan, *Performance assessment of core-shell structured lightweight aggregate produced by cold bonding pelletization process*, *Construction and Building Materials*, 179, 220-231, **2018**.
- [128] H. von Daake, T. Ballweg, D. Stephan, *Controlled release of construction chemicals by encapsulation*, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 6, 9, **2016**.
- [129] H. von Daake, R. Stascheit, D. Stephan, *Matrix-Based Encapsulation of Construction Chemicals Using High-Shear Agglomeration*, *Chemical Engineering & Technology*, 39, 1111-1120, **2016**.
- [130] D. A. Mortimer, *Synthetic polyelectrolytes — a review*, *Polymer International*, 25, 29-41, **1991**.
- [131] E. B. Nelson, J.-F. Baret, M. Michaux, *Cement additives and mechanisms of action*, in *Developments in Petroleum Science, Vol. 28*, 1., Elsevier, **1990**, 3.1-3.37.
- [132] A. Jensen, F. Basolo, H. Neumann, *The Binding of Metal Complexes by Polystyrene Sulfonate Ion1*, *Journal of the American Chemical Society*, 81, 509-512, **1959**.
- [133] J. E. Boothe, H. G. Flock, M. F. Hoover, *Some homo-and copolymerization studies of dimethyldiallylammonium chloride*, *Journal of Macromolecular Science — Chemistry*, 4, 1419-1430, **1970**.
- [134] D. V. Pergushov, A. H. Müller, F. H. Schacher, *Micellar interpolyelectrolyte complexes*, *Chemical Society Reviews*, 41, 6888-6901, **2012**.
- [135] E. Loebel, J. O'Neill, *Solution properties of isotactic polymethacrylic acid*, *Journal of Polymer Science*, 45, 538-540, **1960**.
- [136] N. Ise, F. Matsui, *The primary salt effect on rate of reaction between likely charged ionic species by polyelectrolytes*, *Journal of the American Chemical Society*, 90, 4242-4247, **1968**.
- [137] S. Lankalapalli, V. Kolapalli, *Polyelectrolyte complexes: A review of their applicability in drug delivery technology*, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 71, 481-487, **2009**.
- [138] A. D. Kulkarni, Y. H. Vanjari, K. H. Sancheti, H. M. Patel, V. S. Belgamwar, S. J. Surana, C. V. Pardeshi, *Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications*, *Artificial Cells, Nanomedicine, Biotechnology*, 44, 1615-1625, **2016**.
- [139] A. F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J.-F. Joanny, H. Löwen, *Polyelectrolyte complexes*, in *Polyelectrolytes with defined molecular architecture II*, Springer, Berlin, Heidelberg, Deutschland, **2004**, 113-171.
- [140] V. Kabanov, A. Zezin, *Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes*, *Pure Applied Chemistry*, 56, 343-354, **1984**.

- [141] B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff, *Polyelectrolyte complexes — recent developments and open problems*, Progress in Polymer Science, **14**, 91-172, **1989**.
- [142] D. Kovačević, S. Borković, J. Požar, *The influence of ionic strength, electrolyte type and preparation procedure on formation of weak polyelectrolyte complexes*, Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, **302**, 107-112, **2007**.
- [143] V. S. Meka, M. K. Sing, M. R. Pichika, S. R. Nali, V. R. Kolapalli, P. Kesharwani, *A comprehensive review on polyelectrolyte complexes*, Drug Discovery Today, **22**, 1697-1706, **2017**.
- [144] A. Dalmoro, A. Y. Sitenkov, S. Cascone, G. Lamberti, A. A. Barba, R. I. Moustafine, *Hydrophilic drug encapsulation in shell-core microcarriers by two stage polyelectrolyte complexation method*, International Journal of Pharmaceutics, **518**, 50-58, **2017**.
- [145] L. Zhang, L. Wang, B. Guo, P. X. Ma, *Cytocompatible injectable carboxymethyl chitosan/N-isopropylacrylamide hydrogels for localized drug delivery*, Carbohydrate Polymers, **103**, 110-118, **2014**.
- [146] W. Tiyaboonchai, J. Woiszwilllo, R. C. Sims, C. R. Middaugh, *Insulin containing polyethylenimine–dextran sulfate nanoparticles*, International Journal of Pharmaceutics, **255**, 139-151, **2003**.
- [147] R. Barati, S. J. Johnson, S. McCool, D. W. Green, G. P. Willhite, J. T. Liang, *Polyelectrolyte complex nanoparticles for protection and delayed release of enzymes in alkaline pH and at elevated temperature during hydraulic fracturing of oil wells*, Journal of Applied Polymer Science, **126**, 587-592, **2012**.
- [148] C. C. Bose, B. Alshatti, L. Swartz, A. Gupta, R. Barati, *Dual application of polyelectrolyte complex nanoparticles as enzyme breaker carriers and fluid loss additives for fracturing fluids*, SPE/CSUR Unconventional Resources Conference, Calgary, Alberta, Canada, 30 September–2 Oktober, SPE-171571-MS, **2014**.
- [149] M. Veisi, S. Johnson, K. Peltier, C. Berkland, J.-T. Liang, R. Barati, *Application of polyelectrolyte complex nanoparticles to increase the lifetime of poly vinyl sulfonate scale inhibitor*, SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control Proceedings, Lafayette, Louisiana, USA, 7-9 Februar, SPE-189564-MS, **2018**.
- [150] C. D. Andersen, Y.-Y. Lin, J.-T. Liang, *Polyelectrolyte-Complex Nanoparticles for Fluid-Loss Control in Oilwell Cementing*, SPE Drilling Completion, Society of Petroleum Engineers, **34**, 02, SPE-194485-PA, **2019**.
- [151] M. A. Winnik, S. M. Bystryak, C. Chassenieux, V. Strashko, P. M. Macdonald, J. J. L. Siddiqui, *Study of interaction of poly (ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution by light scattering, conductometry, NMR, and microcalorimetry*, Langmuir, **16**, 4495-4510, **2000**.
- [152] F. Rodriguez, C. Cohen, C. K. Ober, L. Archer, *Free-Radical Chain-Growth Polymerization*, in *Principles of polymer systems*, CRC Press, **2014**, S. 69 ff.

- [153] H. Tretner, *Untersuchungen zur Kinetik der mit Tetraphenylethan-Derivaten initiierten radikalischen Polymerisation*, Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1991**.
- [154] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen-Sechste, Vol. Band 1*, 6. Auflage, John Wiley & Sons, **1999**.
- [155] J. Pickelmann, *Analyse der Mikrostruktur von Polycarboxylat-Fließmitteln, hergestellt über Copolymerisation und Grafting und ihre Auswirkung auf die Interaktion mit Zement*, Doktorarbeit, Technische Universität München, **2015**.
- [156] C. Yu, Z. Shuxiang, Y. Jinhu, *Synthesis of High Molecular Weight Polyacrylamide by Suspension Polymerization*, Journal - Jinan University Science and Technology Edition, 16, 327-328, **2002**.
- [157] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Springer-Verlag, **2013**.
- [158] R. Arshady, *Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey*, Colloid and polymer science, 270, 717-732, **1992**.
- [159] R. Arshady, M. George, *Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation: A methodological survey*, Polymer Engineering Science, 33, 865-876, **1993**.
- [160] W. C. Griffin, *Classification of surface-active agents by "HLB"*, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1, 311-326, **1949**.
- [161] W. C. Griffin, *Calculation of HLB values of non-ionic surfactants*, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 5, 249-256, **1954**.
- [162] A. Gadhave, *Determination of hydrophilic-lipophilic balance value*, International Journal of Science and Research, 3, 573-575, **2014**.
- [163] R. E. Friedrich, R. M. Wiley, W. L. Garrett, *Inverse suspension polymerization of water soluble unsaturated monomers*, **1961**, US Patent 2,982,749.
- [164] J. D. Roberts, M. C. Caserio, *Basic principles of organic chemistry*, 2. Edition, WA Benjamin, Inc., Menlo Park, Kalifornien, USA, **1977**.
- [165] K. Guo, C. Chu, *Synthesis and characterization of novel biodegradable unsaturated poly (ester amide)/poly (ethylene glycol) diacrylate hydrogels*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 43, 3932-3944, **2005**.
- [166] D. Gregonis, C. Chen, J. Andrade, *Hydrogels for Medical and Related Applications*, ACS Symposium Series, Washington DC, USA, 31, **1976**.
- [167] P. Colombo, P. Santi, R. Bettini, C. S. Brazel, N. A. Peppas, *Drug release from swelling-controlled systems*, in *Handbook of Pharmaceutical Controlled Release Technology*, 1. Edition (Ed.: D. L. Wise), CRC Press, **2000**, 183-210.

- [168] P. Colombo, R. Bettini, P. Santi, N. A. Peppas, *Swellable matrices for controlled drug delivery: gel-layer behaviour, mechanisms and optimal performance*, *Pharmaceutical science & technology today*, 3, 198-204, **2000**.
- [169] S. Friedrich, *Superabsorbent polymers (SAP)*, in *Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction* (Eds.: V. Mechtcherine, H. Wolf), Springer, **2012**, S. 13-19.
- [170] F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Fitch, *Kinetic study of the polymerization of acrylamide in inverse microemulsion*, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23, 193-214, **1985**.
- [171] M. A. Mohsin, N. F. Attia, *Inverse emulsion polymerization for the synthesis of high molecular weight polyacrylamide and its application as sand stabilizer*, *International Journal of Polymer Science*, **2015**.
- [172] M. Barari, E. M. Abd, M. Hemati, *Synthesis and characterization of high molecular weight polyacrylamide nanoparticles by inverse-emulsion polymerization*, *Iranian Polymer Journal*, 20, 65-76, **2011**.
- [173] B. Yang, J. Zhao, J. Mao, H. Tan, Y. Zhang, Z. Song, *Review of friction reducers used in slickwater fracturing fluids for shale gas reservoirs*, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 62, 302-313, **2019**.
- [174] G. A. Al-Muntasheri, H. A. Nasr-EI-Din, K. Al-Noaimi, P. L. Zitha, *A study of polyacrylamide-based gels crosslinked with polyethyleneimine*, *SPE Journal*, 14, 245-251, **2009**.
- [175] W. Lee, S. M. Makarychev-mikhailov, M. J. Lastre Buelvas, C. Abad, A. B. Christiawan, S. Narayan, M. M. Singh, S. Sengupta, *Fast hydrating fracturing fluid for ultrahigh temperature reservoirs*, *International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE, 10-13 November, SPE-172018-MS*, **2014**.
- [176] R. J. Curtice, E. D. Dalrymple, *Just the cost of doing business?*, *World oil Magazine*, 225, 77-78, **2004**.
- [177] J. Vasquez, E. D. Dalrymple, L. Eoff, B. Reddy, F. Civan, *Development and evaluation of high-temperature conformance polymer systems*, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 2-4 Februar, SPE-93156-MS*, **2005**.
- [178] Y. T. Hu, D. Fisher, P. Kurian, R. Calaway, *Proppant Transport by a High Viscosity Friction Reducer*, *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference and Exhibition, The Woodlands, Texas, USA, 23-25 Januar, SPE-189841-MS*, **2018**.
- [179] L. Ye, R. Huang, *Study of P (AM-NVP-DMDA) hydrophobically associating water-soluble terpolymer*, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 211-217, **1999**.
- [180] K. C. Taylor, H. A. Nasr-EI-Din, *Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19, 265-280, **1998**.

- [181] T. Pfeuffer, R. Reichenbach-Klinke, S. Friedrich, M. Guzmann, *Water-soluble, hydrophobic associating copolymers*, **2016**, US Patent 9,315,717 B2.
- [182] P. Ezhilarasi, P. Karthik, N. Chhanwal, C. Anandharamakrishnan, *Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: a review*, *Food Bioprocess Technology*, **6**, 628-647, **2013**.
- [183] V. Nedovic, A. Kalusevic, V. Manojlovic, S. Levic, B. Bugarski, *An overview of encapsulation technologies for food applications*, *Procedia Food Science*, **1**, 1806-1815, **2011**.
- [184] S. Gouin, *Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends*, *Trends in Food Science & Technology*, **15**, 330-347, **2004**.
- [185] M. Lengyel, N. Kállai-Szabó, V. Antal, A. J. Laki, I. Antal, *Microparticles, Microspheres, and Microcapsules for Advanced Drug Delivery*, *Scientia Pharmaceutica*, **87**, 20, **2019**.
- [186] M. Whelehan, I. W. Marison, *Microencapsulation using vibrating technology*, *Journal of Microencapsulation*, **28**, 669-688, **2011**.
- [187] M. Peanparkdee, S. Iwamoto, R. Yamauchi, *Microencapsulation: a review of applications in the food and pharmaceutical industries*, *Reviews in Agricultural Science*, **4**, 56-65, **2016**.
- [188] C. Garcia Carmona, M. J. Lis Arias, O. García Carmona, F. Maesta Bezerra, M. Pallares, N. De la Cruz, *Microencapsulation Yield Assessment Using TGA*, *Journal of Mineral, Metal Material Engineering*, **2019**, 1-11, **2019**.
- [189] A. Madene, M. Jacquot, J. Scher, S. Desobry, *Flavour encapsulation and controlled release – a review*, *International Journal of Food Science & Technology*, **41**, 1-21, **2006**.
- [190] A. Poshadri, K. Aparna, *Microencapsulation technology: a review*, *Journal of Research ANGRAU*, **38**, 86-102, **2010**.
- [191] C. Wandrey, A. Bartkowiak, S. E. Harding, *Materials for encapsulation*, in *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (Eds.: N. J. Zuidam, V. Nedovic), Springer, **2010**, S. 31-100.
- [192] K. Dewettinck, A. Huyghebaert, *Fluidized bed coating in food technology*, *Trends in Food Science Technology*, **10**, 163-168, **1999**.
- [193] P. M. Ferm, A. A. Robertson, K. R. Heidemann, J. Zhou, D. Bode, J. T. Rademacher, P. B. Siuta-Cruce, *Controlled release granule with water resistant coating*, **2018**, US Patent 10,017,685 B2.
- [194] F. Shahidi, X. Q. Han, *Encapsulation of food ingredients*, *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, **33**, 501-547, **1993**.

- [195] D. Sheorey, M. S. Sai, A. Dorle, *A new technique for the encapsulation of water insoluble drugs using ethyl cellulose*, Journal of Microencapsulation, 8, 359-368, **1991**.
- [196] A. H. King, *Encapsulation of food ingredients: a review of available technology, focusing on hydrocolloids*, in *Encapsulation and controlled release of food ingredients* (Eds.: S. J. Risch, G. A. Reineccius), ACS Publications, Washington, USA, **1995**, S. 26-39.
- [197] N. J. Zuidam, E. Heinrich, *Encapsulation of aroma*, in *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (Eds.: N. J. Zuidam, V. Nedovic), Springer, **2010**, S. 127-160.
- [198] Z. Zhang, D. Law, G. Lian, *Characterization methods of encapsulates*, in *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (Eds.: N. J. Zuidam, V. Nedovic), Springer, **2010**, S. 101-125.
- [199] C. Guthmann, *Entwicklung von Pelletformulierungen mit retardierter pH-unabhängiger Wirkstofffreisetzung für schwach basische Arzneistoffe*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, **2006**.
- [200] F. Ahangaran, A. H. Navarchian, F. Picchioni, *Material encapsulation in poly (methyl methacrylate) shell: A review*, Journal of Applied Polymer Science, 48039, **2019**.
- [201] R. J. Powell, A. R. Fischer, R. D. Gdanski, M. A. McCabe, S. D. Pelley, *Encapsulated scale inhibitor for use in fracturing treatments*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA, 22-25 Oktober, *SPE-30700-MS*, **1995**.
- [202] B. R. Reddy, R. J. Crook, D. W. Gray, R. M. Fitzgerald, B. L. Todd, S. B. Laramay, *Encapsulated chemicals for use in controlled time release applications and methods*, **2003**, US Patent 6,554,071 B1.
- [203] M. Parker, S. Laramay, *Properties and application of delayed-release breakers*, SPE Mid-Continent Gas Symposium, Amarillo, Texas, USA, 13-14 April, *SPE-24300-MS*, **1992**.
- [204] L. R. Norman, S. B. Laramay, *Encapsulated breakers and method for use in treating subterranean formations*, **1994**, US Patent 5,373,901.
- [205] J. Gulbis, M. King, G. Hawkins, H. Brannon, *Encapsulated breaker for aqueous polymeric fluids*, SPE Production Engineering, 7, 9-14, *SPE-19433-PA*, **1992**.
- [206] W. Seidl, D. Marczewski, S. Raspl, S. Wache, M. Schinabeck, S. Friedrich, *Shellac-coated particles of active ingredients with controlled release properties at high pH-values, process for their manufacture and use thereof*, **2016**, US Patent 9,416,050 B2.
- [207] P. Ferm, J. Germer, K. Heidemann, S. Holt, A. Robertson, J. Sanders, K. Rodrigues, J. Thomaidis, N. Wolf, L. Zhang, *Cross-Linked Polymeric Controlled Release Particles for Inorganic Scale Inhibition*, SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Galveston, Texas, USA, 8-9 April, *SPE-193557-MS*, **2019**.

- [208] M. L. Vo, J. Plank, *Evaluation of natural rubber latex as film forming additive in cementitious mortar*, Construction and Building Materials, 169, 93-99, **2018**.
- [209] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuktechnologie: Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, München, Deutschland, **2013**.
- [210] W. Verheye, *Growth and production of oil palm*, in *Land use, land cover and soil sciences. Encyclopedia of Life Support Systems* (Ed.: W. Verheye), UNESCO-EOLSS Publishers, Oxford, UK, **2010**.
- [211] D. Blackley, *Polymer latices, Vol. 2*, 2. Edition, Springer, **1997**.
- [212] K. Nawamawat, J. T. Sakdapipanich, C. C. Ho, Y. Ma, J. Song, J. G. Vancso, *Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles*, Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 390, 157-166, **2011**.
- [213] G. L. Sussman, D. H. Beezhold, V. P. Kurup, *Allergens and natural rubber proteins*, Journal of Allergy Clinical Immunology, 110, 33-39, **2002**.
- [214] K. Cornish, *Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species*, Phytochemistry, 57, 1123-1134, **2001**.
- [215] L. Vaysse, F. Bonfils, P. Thaler, J. Sainte-Beuve, *Natural Rubber*, in *Sustainable solutions for modern economies*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2009**.
- [216] C. Ho, M. Khew, *Low glass transition temperature (T_g) rubber latex film formation studied by atomic force microscopy*, Langmuir, 16, 2436-2449, **2000**.
- [217] R. Hagen, L. Salmén, B. Stenberg, *Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 34, 1997-2006, **1996**.
- [218] C. Ho, *The effect of metallic cations on the electrophoretic properties of a pretreated Hevea latex*, Colloid Polymer Science, 266, 70-76, **1988**.
- [219] S. Baueregger, M. Perello, J. Plank, *Influence of anti-caking agent kaolin on film formation of ethylene–vinylacetate and carboxylated styrene–butadiene latex polymers*, Cement and concrete research, 58, 112-120, **2014**.
- [220] P. Steward, J. Hearn, M. Wilkinson, *An overview of polymer latex film formation and properties*, Advances in colloid interface science, 86, 195-267, **2000**.
- [221] J. L. Keddie, *Film formation of latex*, Materials Science Engineering: R: Reports, 21, 101-170, **1997**.
- [222] M. Gretz, J. Plank, *An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution*, Cement Concrete Research, 41, 184-190, **2011**.
- [223] L. McCusker, R. Von Dreele, D. Cox, D. Louër, P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*, Journal of Applied Crystallography, 32, 36-50, **1999**.

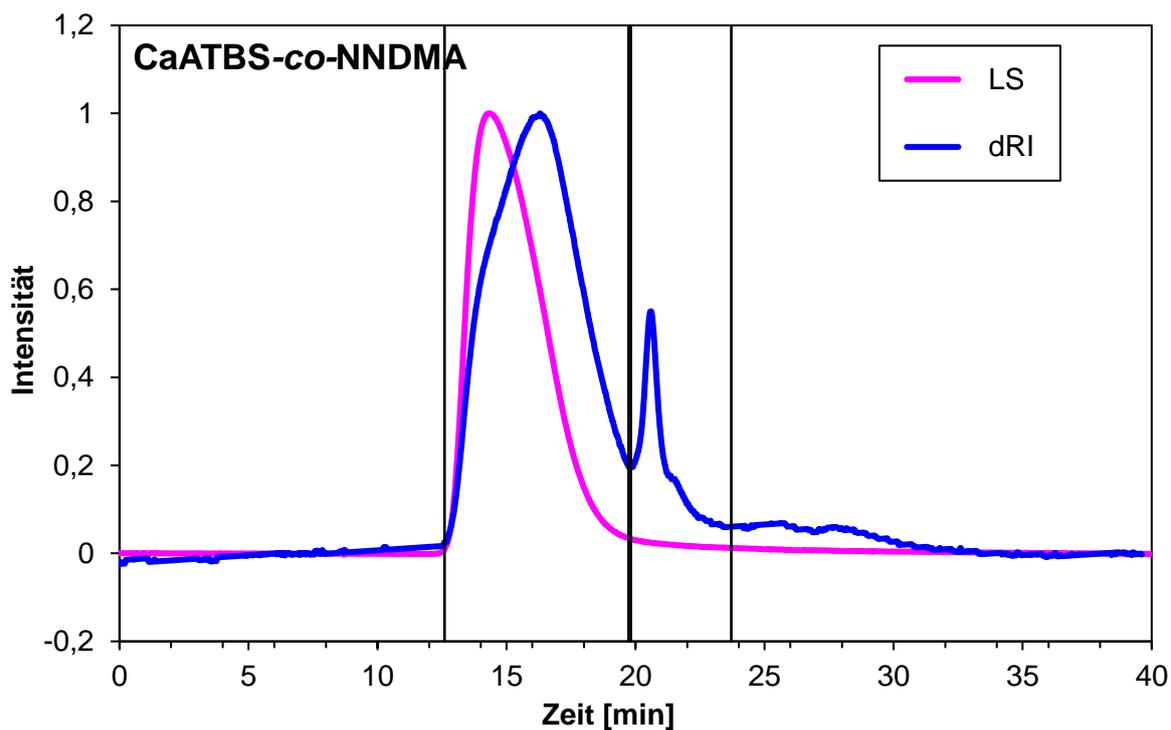
- [224] B. Franke, *Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 247, 180-184, **1941**.
- [225] M. Huglin, *Polymer handbook*, J. Brandrup & Immergut, New York, USA, **1989**.
- [226] A. Hajighasem, K. Kabiri, *Cationic highly alcohol-swellable gels: synthesis and characterization*, Journal of Polymer Research, 20, 218, **2013**.
- [227] Halliburton, *Sales Information HR-25[®] Cement Retarder*, **2018**.
- [228] Halliburton, *Sales Information SCR-100[®] Cement Retarder*, **2007**.
- [229] L. E. Brothers, D. W. Lindsey, D. T. Terry, *Set retarded cement compositions and methods for well cementing*, **1991**, US Patent 5,049,288.
- [230] Evonik Nutrition & Care GmbH, *Tego[®] Antifoam MR 2132* **2016**.
- [231] M. Ilg, J. Plank, *Non-adsorbing small molecules as auxiliary dispersants for polycarboxylate superplasticizers*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 587, 124307, **2020**.
- [232] API Recommended Practice 10B-2, American Petroleum Institute, Washington, **2013**.
- [233] P. Clark, L. Sundaram, M. Balakrishnan, *Yield Points in Oilfield Cement Slurries*, SPE Eastern Regional Meeting, Columbus, Ohio, USA, 31 Oktober -2 November, , SPE-21279-MS, **1990**.
- [234] J. Plank, N. R. Lummer, F. Dugonjić-Bilić, *Competitive adsorption between an AMPS[®]-based fluid loss polymer and Welan gum biopolymer in oil well cement*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 2913-2919, **2010**.
- [235] B. Philipp, W. Dawydoff, K. J. Linow, *Polyelektrolytkomplexe — Bildungsweise, Struktur und Anwendungsmöglichkeiten*, Zeitschrift für Chemie, 22, 1-13, **1982**.
- [236] T. Pavlitschek, M. Gretz, J. Plank, *Microcapsules prepared from a polycondensate-based cement dispersant via layer-by-layer self-assembly on melamine-formaldehyde core templates*, Journal of Applied Polymer Science, 127, 3705-3711, **2013**.
- [237] C. E. Akers Jr, T. E. Franey, J. X. Sun, C. M. Butler, *Polymeric dispersants used for aqueous pigmented inks for ink-jet printing*, **2003**, US Patent 6,652,634.
- [238] Rhodia (Solvay Group), *Technisches Datenblatt Sipomer[®] SEM-25*, **2015**.
- [239] M. Schinabeck, S. Friedrich, U. Holland, T. Pfeuffer, M. Eberwein, T. Schuhbeck, *Water-soluble copolymers containing sulfo groups, method for the production and use thereof*, **2009**, US Patent 7,605,196 B2.

- [240] P. Nallasamy, S. Mohan, *Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene*, Arabian Journal for Science and Engineering, 29, 17-26, **2004**.
- [241] N. R. Lummer, J. Plank, *Combination of lignosulfonate and AMPS[®]-co-NNDMA water retention agent - An example for dual synergistic interaction between admixtures in cement*, Cement and Concrete Research, 42, 728-735, **2012**.

9. Anhang

Tabelle A.1: Messwerte zur linearen Regression für die Bestimmung der Fließgrenze (YP) und der plastischen Viskosität (PV) in **Abbildung 30**.

Scherrate (s ⁻¹)	Schubspannung (N/m ²)	
	27 °C, 1 bar	150 °C, 70 bar
2,5	67	-
2,5	63	15
5,0	115	19
5,0	108	-
84,9	1315	205
84,9	1233	216
169,9	2100	361
169,9	2018	372
255,0	2692	518
255,0	-	469
169,9	2610	298
169,9	1821	298
84,9	1490	145
84,9	964	142
84,9	961	-
5,0	71	4
5,0	-	0
2,5	56	0
2,5	41	0



Polymer	Molekulargewicht		Massenfraktion (%)	PDI M_w/M_n
	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)		
CaATBS-co-NNDMA	1.700.000	830.000	86	2,0
	310.000	230.000	14	1,3

Abbildung A.1: GPC-Spektrum des verwendeten CaATBS-co-NNDMA; Eluent: 0,2 M-% wässrige NaNO_3 , pH = 9.