

· 油田化学品合成与应用 ·

## 耐高温两性离子型油井水泥缓凝剂的合成及其缓凝机理研究

吴艳华\*

(中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司,天津 300452)

**摘要:**为满足深井、超深井及地热井等复杂井况固井施工需求,综合分子结构设计思想和功能单体优选方法,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、马来酸酐(MAH)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为聚合单体,通过水溶液聚合反应合成了耐高温两性离子型高分子聚合物类油井水泥缓凝剂HFB-2,粗产品产率约为82.7%。采用红外光谱分析、凝胶色谱分析及热重分析分别研究缓凝剂HFB-2化学结构、分子量大小、分子量分布和热稳定性。通过执行国标、行标探究缓凝剂HFB-2对水泥浆稠化时间、流变性能和抗压强度的影响。结合水泥浆水化产物物相分析和微观形貌分析研究了缓凝剂HFB-2的缓凝作用机理。研究结果表明:缓凝剂HFB-2具有较好的高温缓凝特性,高温220℃条件下缓凝剂HFB-2加量为1.2%(质量分数,下同)时,水泥浆稠化时间为312 min,24 h抗压强度大于14.0 MPa,主要通过吸附和络合作用抑制水化硅酸钙凝胶和Ca(OH)<sub>2</sub>晶体的生成,进而实现对油井水泥水化速率的有效控制。

**关 键 词:**油井水泥;耐高温缓凝剂;功能单体优选;水溶液聚合;稠化时间;抗压强度;缓凝机理

中图分类号:TQ314.2

文献标志码:A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.23024

## Study on Synthesis and Retarding Mechanism of High Temperature Resistant Oil Well Cement Retarder

WU Yanhua\*

(CNOOC EnerTech – Drilling and Production Co., Tianjin 300452, China)

**Abstract:** In order to meet the cementing construction requirements of complex-well conditions such as deep wells, ultra-deep wells and geothermal wells, a high temperature resistant polymer oil well cement retarder HFB-2 was prepared through aqueous solution polymerization using AM, AMPS, MAH and DMDAAC as polymerization monomers by integrating molecular structure design ideas and functional monomer optimization methods, and the yield of crude product is about 82.7%. Firstly, the chemical structure, molecular weight size, molecular weight distribution and thermal stability of retarder HFB-2 were studied by infrared spectroscopy, gel chromatography and thermogravimetry. Moreover, the influence of retarder HFB-2 on the thickening time, rheological property and compressive strength of cement slurry was investigated respectively according to the relevant national standards and industrial standards. Finally, the retarding mechanism of retarder HFB-2 was analyzed by phase analysis and microscopic morphology analysis of cement slurry hydration products. The research results show that the retarder HFB-2 has good high temperature retarding characteristics, when its dosage is 1.2% at high temperature of 220 °C, the thickening time of cement slurry is 312 min, and the compressive strength in 24 hours is more than 14.0 MPa. It mainly inhibits the formation of hydrated calcium silicate gel

收稿日期:2023-02-17; 修訂日期:2023-02-18。

第一作者简介:吴艳华(1985-),男,汉族,四川安岳人,工程师,主要从事压裂技术及完井工艺研究, E-mail: wuyh29@cnooc.com.cn。

and calcium hydroxide crystal through adsorption and complexation, and then effectively controls the hydration rate of oil well cement.

**Keywords:** oil well cement; high temperature resistant retarder; functional monomer optimization; aqueous solution polymerization; thickening time; compressive strength; retarding mechanism

随着油气易采以及油气可采储量的逐渐减少,油田勘探开发已向深井、超深井和复杂井方向发展,而地质条件的复杂性给固井工程带来了许多困难和挑战<sup>[1]</sup>。固井作业过程中,为保证施工顺利进行并满足安全泵注需求,往往需要向固井水泥浆体系中加入缓凝剂以调节水泥浆稠化时间<sup>[2]</sup>。从20世纪50年代开始,缓凝剂的设计研发已逐渐引起了广大科研人员及技术施工人员的广泛关注,已有不同类型且较为成熟的缓凝剂系列市售产品。但随着深井、超深井等复杂井况数量的不断增加,对缓凝剂的使用也提出了更高的要求<sup>[3~4]</sup>。

缓凝剂作为深井、超深井固井水泥浆不可或缺的功能型外加剂,其种类繁多,主要包括木质素磺酸盐类、羟基羧酸及其盐、糖类化合物、多元醇及其衍生物和无机盐类等<sup>[5~6]</sup>。近年来,2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)聚合物型缓凝剂备受青睐。雷霆<sup>[7]</sup>以AMPS、AM、衣康酸(IA)和丙烯酸(AA)为聚合单体,采用水溶液聚合法制备了高温缓凝剂RT300L,耐温可达180℃。王红科等<sup>[8]</sup>以AMPS、AA、衣康酸(IA)和N,N-二甲基丙稀酰胺(NNDAM)为聚合单体制备了一种四元共聚物缓凝剂,该缓凝剂适用于80~140℃范围内。丹美涵<sup>[9]</sup>以AMPS和IA为聚合单体制备了一种AMPS类缓凝剂R55L,其配制的水泥浆在180℃温度范围内具有稠化时间可调、浆体稳定和加量敏感性低等优点。李均星<sup>[10]</sup>以AMPS、IA、AA、对苯乙烯磺酸钠(SSS)和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为原料制备了油井水泥缓凝剂PAINAS,其适用温度范围为130~160℃。然而,不难发现,上述AMPS类油井水泥缓凝剂耐温上限为180℃,甚至更低,究其主要原因可能为高温下聚合物缓凝剂在油井水泥颗粒表面吸附量降低所致。因此,通过在聚合物类缓凝剂分子结构单元中引入阳离子型单体,进而通过静电引力形成双螺旋结构更有利于缓凝剂在水泥颗粒表面的吸附。彭志刚等<sup>[11]</sup>以AMPS、AA和二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)为聚合单体,以蒙脱土为活性聚合填料,合成了一种有机-无机复合型抗高温

缓凝剂(HTR-5),HTR-5配置水泥浆在150~180℃温度区间内缓凝性能和抗盐性能良好。

本文基于现阶段深井、超深井及复杂井等施工过程中缓凝剂使用现状,拟在分子设计思想和自由基聚合理论的指导下,经功能单体优选和合成工艺优化,引入阳离子单体DMDAAC,采用水溶液聚合法制备了耐高温两性离子型高分子聚合物类油井水泥缓凝剂HFB-2,然后借助扫描电镜、X-射线衍射分析等微观表征分析手段初步探究了其缓凝机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

NICOLET5700型红外光谱仪;IC761型离子色谱仪;STA449F3 Jupiter型同步热分析仪;X Pert PRO MPD型X-射线衍射仪;ZEISS EVO MA15型扫描电子显微镜。

丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、马来酸酐(MAH)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、无水乙醇等均为分析纯,采购于成都科龙化学试剂厂;嘉年华G级油井水泥、分散剂SJ-1、降失水剂SYJ-2均由油服公司提供。表1为嘉年华G级油井水泥的组成。

### 1.2 缓凝剂HFB-2的合成

为防止高分子聚合物在高温、高压及强碱环境下发生降解,缓凝剂分子主链热稳定性的提升是关键,因此可选择键能高,高温强碱环境下稳定性良好的碳碳双键(C=C)等作为共价键主链。其次,为保证高分子聚合物具有优异的缓凝效果和持续的耐热稳定性,应重视侧链功能基团高温下的稳定性和缓凝性,因此高分子聚合物类缓凝剂侧链应选择具有亲水性、吸附性和螯合性等功能基团,如羧酸基( $-\text{CH}_2\text{COO}-$ )、磺酸基( $-\text{SO}_3-$ )。

准确称取8.0 g丙烯酰胺(AM)、10.0 g2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和8.0 g二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)置于带有机械搅拌

表1 嘉华G级油井水泥组成(质量分数)

Table 1 Composition of Jiahua grade Goil well cement

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> Oeq	SO <sub>3</sub>	LOI
含量	18.23	3.13	5.34	63.54	1.63	-	0.74	0.55	2.94	3.90

表2 缓凝剂HFB-2最佳合成工艺

Table 2 The optimum synthesis process of retarder HFB-2

影响因素	单体配比 <sup>a</sup>	引发剂加量 <sup>b</sup>	反应时间	反应温度	单体浓度 <sup>b</sup>	马来酸酐滴加时间
数值	8:10:6:8	1.2%	3.5 h	80 °C	34.0%	30 min

<sup>a</sup>: AM : AMPS : MAH : DMAAAC, 质量比; <sup>b</sup>: 质量分数。

和冷却回流装置的三口烧瓶中, 在 100~200 r/min 搅拌速率下加入适量去离子水使 AM 和 AMPS 充分溶解完全, 采用质量分数为 40.0% NaOH 溶液调节反应体系 pH 为 6.5~7.0, 然后待水浴温度升高至预设温度 75~85 °C 后开始滴加引发剂过硫酸铵 (APS) 溶液和马来酸酐 (MAH) 溶液, 控制滴加时间为 30 min。滴加结束后在该反应温度和搅拌速率下继续反应 3.0 h 后冷却至室温后, 即可得 HFB-2。

### 1.3 缓凝剂 HFB-2 的表征

#### (1) 红外光谱

采用 Nicolet5700 型红外光谱仪进行缓凝剂 HFB-2 红外光谱分析, 以表征其化学结构。首先, 移取适量经干燥处理后的光谱纯溴化钾和缓凝剂 HFB-2, 混合后碾碎、压片, 然后进行测试。其中, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32, 扫描范围为 4000~500 cm<sup>-1</sup>。另外, 缓凝剂 HFB-2 须使用无水乙醇和丙酮反复清洗提纯烘干后方可进行红外实验。

#### (2) 凝胶色谱

采用 IC761 型离子色谱仪测定缓凝剂 HFB-2 的分子量大小及分子量分布, 测试之前须将粉末状缓凝剂 HFB-2 配置成高分子聚合物溶液。

#### (3) 热重

采用 STA449F3 Jupiter 型同步热分析仪进行缓凝剂 HFB-2 热稳定性分析, 测试温度范围为 30~800 °C, 氮气氛围, 升温速率为 10 °C/min。

#### (4) X-射线衍射

采用 X Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪对水泥石粉末样品进行 X-射线衍射分析。以 Cu 为靶, 射线波长  $\lambda = 0.1541837$  nm, 工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描角度  $2\theta = 5\text{~}70^\circ$ , 水泥石

粉末样品取自不同配方水泥浆固化后的断面结构处。

#### (5) 扫描电镜

采用 ZEISS EVO MA15 型扫描电子显微镜对水泥石进行微观形貌分析, 测试样品取自不同配方水泥浆固化后的断面结构处, 测试之前, 须对水泥石样品进行喷金处理, 以增强样品导电性。

### 1.4 缓凝剂 HFB-2 的性能测试

水泥浆制备及初始稠度、稠化时间和抗压强度测试均执行 GB 10238-2005《油井水泥》, 流变性按 SY/T 5504.3-2008《油井水泥外加剂评价方法第 3 部分: 减阻剂》进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 缓凝剂 HFB-2 合成分析

研究过程中分别通过正交实验设计法和单因素实验法对缓凝剂 HFB-2 合成过程中所涉及影响因素, 如单体配比、引发剂加量、反应时间、反应温度、单体浓度和马来酸酐溶液滴加时间等进行了研究, 确定了缓凝剂 HFB-2 最佳合成工艺条件 (表 2)。

### 2.2 缓凝剂 HFB-2 红外光谱分析

缓凝剂 HFB-2 红外谱图如图 1 所示, 由图 1 可知, 3354 cm<sup>-1</sup> 和 696 cm<sup>-1</sup> 处的 2 个特征吸收峰分别对应 AM 结构单元中的 N—H 和 C=O 伸缩振动吸收峰, 说明 AM 参与反应并聚合成功。1126 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰强度较大且峰形较窄, 符合 AMPS 结构单元中的 C—S 伸缩振动吸收峰特征, 同时结合 1047 cm<sup>-1</sup> 处—SO<sub>3</sub>H 的特征吸收峰, 表明 AMPS 参与反应并成功出现在目标产物中<sup>[12]</sup>。1678 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰对应 MAH 结

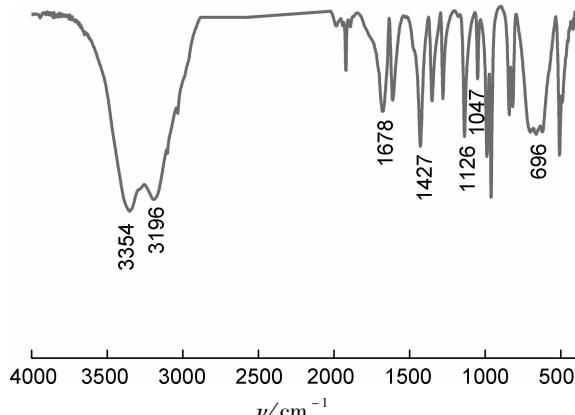


图 1 缓凝剂 HFB-2 红外谱图

Figure 1 Infrared spectrum curve of retarder HFB-2

构单元中 C=O 伸缩振动吸收峰,说明 MAH 参与反应并聚合成功。此外,3196 cm<sup>-1</sup> 处为酰胺基的 N—H 键伸缩振动特征峰,1427 cm<sup>-1</sup> 处为季铵盐 N—H 键伸缩振动特征峰<sup>[13]</sup>,表明 DMAAAC 结构单元成功参与反应。由上述可知,丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、马来酸酐 (MAH) 和二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 在引发剂作用下成功发生了聚合反应。

### 2.3 缓凝剂 HFB-2 凝胶色谱分析

文献报道显示,高分子聚合物类缓凝剂数均分子量约为 10<sup>3</sup> ~ 10<sup>4</sup>,体现出较为优异的缓凝特性<sup>[4]</sup>。表 3 为缓凝剂 HFB-2 凝胶色谱分析实验结果。由表 3 可知,数均分子量  $M_n$  和重均分子量  $M_w$  分别为  $1.3 \times 10^4$  g · mol<sup>-1</sup> 和  $4.7 \times 10^4$  g · mol<sup>-1</sup>,分子量相对较低。此外,缓凝剂 HFB-2 多分散性指数 PDI 为 3.6,属于较为典型的自由基聚合反应。上述结果表明,高分子聚合物型缓凝剂 HFB-2 理论上应该具有优良的缓凝效果。

表 3 凝胶色谱分析

Table 3 Analysis of gel chromatographic

类别	$M_n$ /(g · mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ /(g · mol <sup>-1</sup> )	PDI
数值	$1.3 \times 10^4$	$4.7 \times 10^4$	3.6

### 2.4 缓凝剂 HFB-2 热稳定性分析

缓凝剂 HFB-2 热稳定性分析实验结果如图 2 所示。由图 2 可知,缓凝剂 HFB-2 的第一个热失重区域位于 30 ~ 260 ℃ 之间,此区域主要为测试样品中自由水的挥发;第二个热失重区域位于 260 ~ 350 ℃ 之间,此区域主要为缓凝剂 HFB-2 中

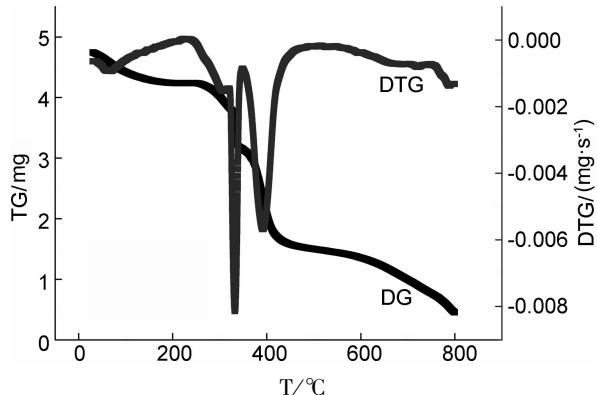


图 2 缓凝剂 HFB-2 热稳定性分析

Figure 2 Thermal stability analysis of retarder HFB-2

分子侧链,如磺酸基团、酰胺基团等的热分解;第三个热失重区域位于 350 ~ 460 ℃ 之间,此区域主要为缓凝剂 HFB-2 中分子主链的断裂、分解等;第四个分解区域位于 460 ~ 800 ℃ 之间,此区域主要为缓凝剂 HFB-2 中马来酸酐所含刚性环状结构的热分解等<sup>[15]</sup>。热重分析结果表明,缓凝剂 HFB-2 热分解起始温度约为 260 ℃,说明缓凝剂 HFB-2 具有优异的热稳定性能,能够适用于深井、超深井及地热井等复杂井况固井作业。

### 2.5 缓凝剂 HFB-2 性能评价

#### (1) 水泥浆稠化时间

执行 SY/T 5504-2013 规定配制空白水泥浆和添加缓凝剂 HFB-2 的水泥浆,其组成如表 4 所示。水泥浆主要成分包括油井水泥、降失水剂、分散剂和配浆水等。基于不同水泥浆组成考察了缓凝剂 HFB-2 在不同温度和加量时对水泥浆稠化时间的影响,实验结果如表 5 所示。与空白水泥浆 1# 相比,添加缓凝剂 HFB-2 后水泥浆体系稠化时间大幅提升。若固定缓凝剂 HFB-2 加量,水泥浆稠化时间随温度升高而下降;若固定实验温度,水泥浆稠化时间随缓凝剂 HFB-2 加量增加而增加。缓凝剂 HFB-2 加量为 1.2% (2# 水泥浆体系) 时,实验温度从 200 ℃ 提升至 220 ℃,水泥浆稠化时间从 348 min 降低至 312 min。另外,反应温度为 220 ℃ 时,当缓凝剂加量从 1.2% 提升至 1.5% 时,水泥浆稠化时间从 312 min 提升至 326 min。由此表明,通过调整缓凝剂 HFB-2 加量可有效控制水泥浆稠化时间,以满足不同施工工况需求。同时,水泥浆体系直角稠化效果良好,直角稠化时间均小于 30 min,初始稠度小于 20 Bc,水泥浆体系稠化性能良好<sup>[16]</sup>,无“鼓包”和“台阶”等不良

表4 水泥浆组成

Table 4 Composition of cement slurry

编号	HFB-2/%	G 级油井水泥/g	硅砂/g	降失水 SYJ-2/g	分散 SJJ-1/g	配浆水/g
1 <sup>#</sup>	0	700	245	28	2	300
2 <sup>#</sup>	1.2	700	245	28	2	300
3 <sup>#</sup>	1.5	700	245	28	2	300

表5 HFB-2 在不同加量和温度时的缓凝性能

Table 5 Retarding performance of HFB-2 at different dosage and temperature

编号	温度/℃	压力/MPa	稠化时间/min	直角稠化时间/min	初始稠度/Bc
1 <sup>#</sup>	200	90	126	18	21
2 <sup>#</sup>	200	90	348	24	18
2 <sup>#</sup>	220	90	312	20	16
3 <sup>#</sup>	220	90	326	21	15

表6 缓凝剂在不同加量和温度下的缓凝性能

Table 6 Retarding performance of retarder at different dosage and temperature

类型	加量/%	温度/℃	稠化时间/min	初始稠度/Bc
AMPS/AA/IA/NNDAM <sup>[8]</sup>	1.4	140	256	-
PAINAS <sup>[10]</sup>	4.0	160	303	12
HTR-5 <sup>[11]</sup>	1.8	180	320	27
RT300L <sup>[7]</sup>	2.5	180	224	28
R55L <sup>[9]</sup>	8.0	180	293	12
HFB-2	1.5	220	326	15

表7 水泥浆流变性能

Table 7 Rheological properties of cement slurry

编号	不同转速粘度计表盘读数						<i>n</i>	K/(Pa · s <sup>n</sup> )
	$\theta_3$	$\theta_6$	$\theta_{100}$	$\theta_{200}$	$\theta_{300}$	$\theta_{600}$		
1 <sup>#</sup>	6	11	27	55	106	215	1.022	0.086
2 <sup>#</sup>	2	3	16	34	53	115	1.117	0.024
3 <sup>#</sup>	1	2	13	29	43	101	1.231	0.011

稠化线性。另外,将本文所制备缓凝剂 HFB-2 与其他产品进行了性能对比,结果如表 6 所示。由表 6 可知,相较于其他产品,本研究所制备耐高温两性离子型缓凝剂 HFB-2 具有加量小,耐温性能佳且合成工艺简单等优势。

## (2) 水泥浆流变性能

缓凝剂 HFB-2 加量对水泥浆流变性能的影响如表 7 所示。水泥浆配制完成后首先置于 90 ℃常压稠化仪中稠化 20 min,然后采用六速旋转粘度计测试不同转速下的表盘读数,计算水泥浆

流性指数 *n* 和稠度系数 *K*。结果表明,随着缓凝剂 HFB-2 加量逐渐增加,水泥浆流变性能测试过程中六速旋转粘度计表盘读数不断减小,水泥浆流性指数 *n* 增加,稠度系数 *K* 则迅速下降,表明缓凝剂 HFB-2 具有较为明显的分散效果。

## (3) 水泥石抗压强度

缓凝剂 HFB-2 加量对水泥石抗压强度的影响如图 3 所示。经分析可知,各水泥浆体系抗压强度均大于标准 SY/T 5504. 1-2013 所规定养护龄期 24 h 时对应的 14 MPa。同时,缓凝剂 HFB-2

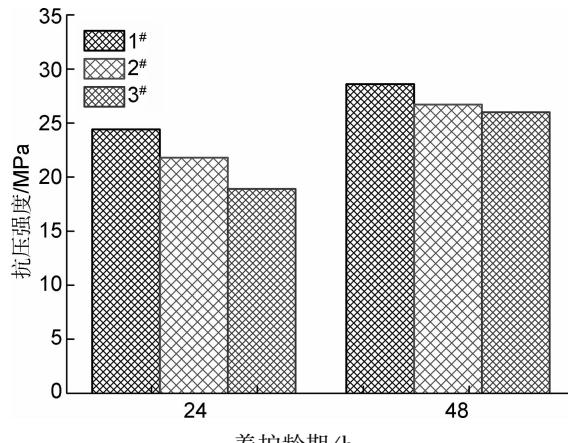


图 3 水泥石抗压强度

Figure 3 Compressive strength of cement paste

的加入对水泥石抗压强度的发育存在一定的延缓作用,且该延缓作用随缓凝剂 HFB-2 加量的增加而越发明显。然而,随着养护龄期的增加,3 种不同缓凝剂 HFB-2 加量的水泥石抗压强度的差值逐渐缩小,表明缓凝剂 HFB-2 不会对水泥石长期抗压强度发育造成负面影响。

## 2.6 缓凝剂 HFB-2 缓凝机理

### (1) 水泥浆水化产物物相分析

为了深入探讨缓凝剂 HFB-2 的缓凝机理,对 1# 和 2# 水泥浆试样水化 24 h 后的水化产物进行了 X-射线衍射分析,实验结果如图 4 所示。结果表明,1# 和 2# 水泥浆水化产物类型未存在较大差别,均包括未水化矿物组分硅酸三钙 ( $C_3S$ ) 和硅酸二钙 ( $C_2S$ ),以及水化硅酸钙凝胶 ( $C-S-H$ )、氢氧化钙和钙矾石 ( $Af_t$ ) 等。不同之处在于缓凝剂 HFB-2 使某些产物的衍射峰强弱发生了较为明显的变化,如  $C-S-H$  和  $Ca(OH)_2$  衍射峰强度发生了明显减弱,  $Af_t$  衍射峰强度减弱程度较小<sup>[17]</sup>。由此表明,缓凝剂 HFB-2 通过延缓  $C-S-H$  和  $Ca(OH)_2$  的生成反应速率进而发挥缓凝效果。

### (2) 水泥浆水化产物形貌分析

为了进一步探讨缓凝剂 HFB-2 的缓凝机理,对 1# 和 2# 水泥浆试样水化 24 h 后的水化产物进行了扫描电镜分析,实验结果如图 5 所示。结果表明,1# 和 2# 水泥浆水化 24 h 后的水化产物中均包括部分未水化的水泥颗粒。1# 水泥浆水化产物中出现了较多的柱形、团簇状的  $C-S-H$ ,以及部分片层状的  $Ca(OH)_2$  晶体。与 1# 水泥浆相比,2# 水泥浆水化产物中  $C-S-H$  和  $Ca(OH)_2$  晶体

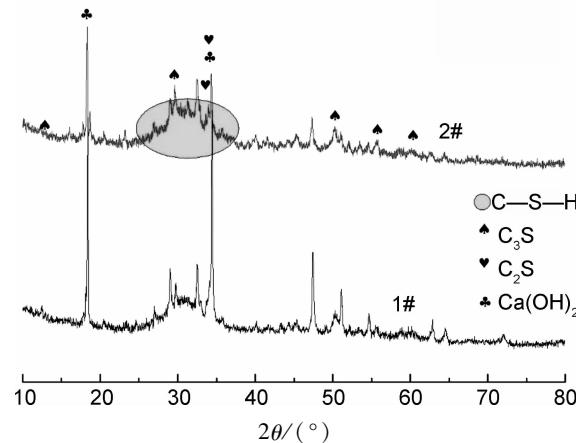


图 4 水化产物的 XRD 谱图

Figure 4 XRD spectra of hydrated products

含量明显减小,且更多地出现了未水化的水泥颗粒,这是因为高分子聚合物类缓凝剂 HFB-2 长链结构能够吸附于水泥颗粒表面,并通过空间位阻作用发挥水膜保护作用,进而阻断水泥颗粒与自由水两相间的接触,抑制水化产物晶核生长,延缓油井水泥水化反应<sup>[15]</sup>。此外,磺酸基团和羧酸基团中的氧原子具有很强的配位作用,与溶液中的  $Ca^{2+}$  发生吸附或鳌合作用后占据  $Ca(OH)_2$  晶体正常生长的晶位,抑制了  $Ca(OH)_2$  晶体的正常生长发育,阻止了沉淀的生成,从而降低水泥的水化速率<sup>[18]</sup>。

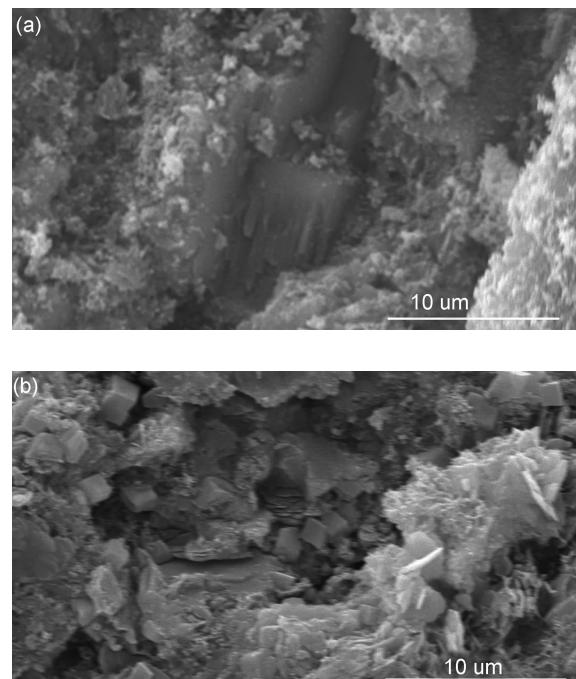


图 5 水化产物的扫描电镜照片

Figure 5 SEM images of hydrated products

### 3 结论

本文综合分子结构设计思想和功能单体优选方法,通过水溶液聚合法合成了耐高温两性离子型高分子聚合物类油井水泥缓凝剂 HFB-2。结果表明:缓凝剂 HFB-2 最佳制备工艺条件为  $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) : m(\text{MAH}) : m(\text{DMAAC}) = 8 : 10 : 6 : 8$ ,引发剂加量为 1.2%,反应时间为 3.5 h,反应温度为 80 ℃,单体浓度为 34%,马来酸酐单体溶液滴加时间为 30 min。由红外光谱分析、凝胶色谱分析及热重分析数据表明:缓凝剂 HFB-2 分子结构符合预期设计,重均分子量和数均分子量分别为  $1.3 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $4.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,热稳定性良好。缓凝剂 HFB-2 可有效提升水泥浆高温条件下的稠化时间,对水泥浆长期抗压强度发育无负面影响。缓凝剂 HFB-2 具有较好的高温缓凝特性,缓凝机理体现为通过吸附和络合作用抑制水化硅酸钙凝胶和  $\text{Ca(OH)}_2$  晶体的生成。

### 参考文献

- [1] 张清玉,邹建龙,谭文礼,等. 国内外高温深井固井技术研究现状[J]. 钻井液与完井液,2005,22(6):57–61.  
ZHANG Q Y, ZOU J L, TAN W L, et al. Research status of cementing technology in high-temperature deep wells at home and abroad [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(6): 57–61.
- [2] 齐志刚,王瑞和,徐依吉,等. 衣康酸/AMPS 共聚物作为油井水泥缓凝剂的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2007,(S2):32–35.  
QI Z G, WANG R H, XU Y J, et al. Study on itaconic acid/AMPS copolymer as retarder for oil well cement [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science, 2007, (S2): 32–35.
- [3] 何廷树,申富强,王福川,等. 复合使用高效减水剂与缓凝剂对水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐学报,2007,35(6):796–800.  
HE T S, SHEN F Q, WANG F C, et al. Effect of compound application of superplasticizer and retarder on hydration process of cement [J]. Journal of the Chinese Ceramics, 2007, 35(6): 796–800.
- [4] 侯海欧,邹亦玮. 固井用缓凝剂的研究进展[J]. 化工管理,2022,(9):61–63.  
HOU H O, ZOU Y W. Research progress of retarder for cementing [J]. Chemical Industry Management, 2022, (9): 61–63.
- [5] PANG X Y, PINMANEE B, BOUL P J. Dynamic retarder exchange as a trigger for Portland cement hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 63: 20–28.
- [6] 齐志刚,徐依吉,王槐平,等. 油井水泥缓凝剂 SDH-2 的性能研究及应用[J]. 钻井液与完井液,2005,22(5):24–17+83–84.  
QI Z G, XU Y J, WANG H P, et al. Research on performance and application of oil well cement retarder SDH-2 [J]. Drilling Fluid & Completion Fluids, 2005, 22(5): 24–17+83–84.
- [7] 雷霆. 固井用高温缓凝剂 RT300L 的研究[J]. 石油化工应用,2018,37(5):81–83.  
LEI T. Study on high temperature retarder RT300L for cementing [J]. Petrochemical Application, 2018, 37(5): 81–83.
- [8] 王红科,靳剑霞,薛丽,等. AMPS/AA/IA/NNDAM 四元共聚缓凝剂合成与评价[J]. 西部探矿工程,2017,29(6):69–73.  
WANG H K, JIN J X, XUE L, et al. Synthesis and evaluation of AMPS/AA/IA/NNDAM quaternary copolymer retarder [J]. In the west Exploration Engineering, 2017, 29(6): 69–73.
- [9] 丹美涵. 基于 AMPS 共聚物的超高温缓凝剂机理研究与应用[J]. 化工管理,2021,(16):90–92.  
DAN M H. Mechanism and application of ultra-high temperature retarder based on AMPS copolymer [J]. Chemical Industry Management, 2021, (16): 90–92.
- [10] 李均星. 高温聚羧酸类缓凝剂的合成及异常胶凝现象机理研究[D]. 天津:天津大学,2019.  
LI J X. Synthesis of high temperature polycarboxylic acid retarders and study on abnormal gelling phenomenon mechanism [J]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [11] 彭志刚,张博建,冯茜,等. 聚合物插层蒙脱土复合型高温缓凝剂的制备及性能[J]. 硅酸盐学报,2018,46(8):1087–1094.  
PENG Z G, ZHANG B J, FENG Q, et al. Preparation and properties of polymer intercalated montmorillonite high temperature retarder [J]. Journal of the Chinese Ceramics, 2018, 46(8): 1087–1094.
- [12] 赵建胜,代清,霍锦华,等. 高温固井水泥浆用降失水剂 GT-1 的制备及性能[J]. 钻井液与完井液,2022,39(2):234–240.  
ZHAO J S, DAI Q, HUO J H, et al. Preparation and performance of fluid loss reducer GT-1 for high temperature cementing slurry [J]. Drilling Fluid and

- Completion Fluid, 2022, **39**(2): 234–240.
- [13] 孟令韬, 王彦玲, 许宁, 等. 一种低渗油藏深部调驱用聚合物纳米微球的制备与性能研究 [J]. 应用化工, 2021, **50**(7): 757–1760 + 1764.
- MENG L T, WANG Y L, XU N, et al. Preparation and properties of polymer nanospheres for deep flooding in low permeability reservoir [J]. Applied Chemical Industry, 2021, **50**(7): 757–1760 + 1764.
- [14] 陈开勋. 新领域精细化工 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 119–122.
- CHEN K. New field fine chemical industry [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000: 119–122.
- [15] 李晓岚, 郑志军, 郭鹏. 高温油井水泥缓凝剂 ZRT-1 的合成及性能 [J]. 钻井液与完井液, 2020, **37**(1): 93–96.
- LI X L, ZHENG Z J, GUO P. Synthesis and properties of ZRT-1 retarder for high temperature oil well cement [J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2020, **37**(1): 93–96.
- [16] 吕斌, 张善德, 吴广兴, 等. 可抑制稠化异常的新型油井水泥缓凝剂的研究 [J]. 钻井液与完井液, 2017, **34**(5): 67–72.
- LV B, ZHANG S D, WU G X, et al. Research on a new type of cement retarder that can inhibit abnormal thickening [J]. Drilling Fluid & Completion Fluids, 2017, **34**(5): 67–72.
- [17] 屈浩杰, 钱珊珊, 姚燕, 等. 改性甘蔗渣缓凝剂的性能及机理分析 [J]. 精细化工, 2021, **38**(2): 426–432.
- QU H J, QIAN S S, YAO Y, et al. Properties and mechanism analysis of modified bagasse retarder [J]. Fine Chemical Industry, 2021, **38**(2): 426–432.
- [18] 王慧贤, 才世杰, 张广峰, 等. GH-9 油井水泥缓凝剂的性能与作用机理研究 [J]. 新型建筑材料, 2017, **44**(7): 6–10 + 75.
- WANG H X, CAI S J, ZHANG G F, et al. Study on properties and action mechanism of GH-9 oil well cement retarder [J]. New Building Materials, 2017, **44**(7): 6–10 + 75.