

文章编号: 0253-2697(2014)02-371-06 DOI: 10. 7623/syxb201402020

# 等离子改性废旧橡胶颗粒增强固井水泥石性能

程小伟 黄 盛 龙 丹 李早元 郭小阳

(西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 四川成都 610500)

**摘要:** 废旧橡胶颗粒属于憎水有机材料,与水泥浆相容性差。采用低温等离子体表面处理仪,对橡胶颗粒进行表面改性,通过红外分析、XPS分析,研究改性后橡胶颗粒表面基团的变化。将改性后的橡胶颗粒,加入到水泥基体中,通过力学性能测试、渗透性试验、微观形貌(SEM)观察,研究橡胶颗粒对水泥浆体性能的影响和橡胶颗粒与水泥基体的黏结情况。结果发现,通过等离子体处理180 s之后,橡胶颗粒的亲水性得到显著改善,分散性很好。通过红外光谱分析发现,等离子改性后,对应于C=C键的1400~1600 cm<sup>-1</sup>位置处的4个吸收峰强度显著增强,说明橡胶颗粒表面形成了C=C键。通过X射线光电子能谱分析,证实了橡胶颗粒表面含氧极性基团的存在。通过三轴应力测试得出表面改性后水泥石强度大幅度提高。通过压汞仪测试孔径分布可知,掺入橡胶颗粒后,水泥石内部孔径变小,结构更密实。通过SEM观察也发现,等离子改性后,橡胶颗粒与水泥基体黏结增强。

**关键词:** 等离子改性; 废旧橡胶颗粒; 水泥浆; 相容性; 固井

中图分类号: TE256. 6

文献标识码: A

## Improvement of the properties of plasma-modified ground tire rubber filled cement paste

Cheng Xiaowei Huang Sheng Long Dan Li Zaoyuan Guo Xiaoyang

(Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Ground tire rubber (GTR) is a hydrophobic organic material that has poor compatibility with cement slurry. In this study, GTR particle was surface-modified through low-temperature plasma treatment, with changes in surface groups examined by infrared and photoelectron spectroscopy analysis. To examine its effects on cement slurry property and adhesion with cement, the plasma-modified GTR particle was added into a cement matrix followed by mechanical testing, permeability testing, and scanning electron microscopy analysis. Results showed that hydrophobic property of the GTR particle was significantly improved with high dispersibility after plasma treatment for 180 s. Infrared spectral data showed that there were significant increases in peak intensity at the range of 1400 to 1600 cm<sup>-1</sup> in the plasma-modified GTR particle, indicating the formation of carbon-carbon double bond. X-ray photoelectron spectroscopic data confirmed the presence of oxygen-containing polar functional groups on the surface of plasma-modified GTR particle. Triaxial stress test results showed that cement strength was greatly improved with surface-modified GTR particle. According to mercury pore size distribution, cement incorporated with the plasma-modified GTR particle had decreased pore size with an increasingly compact. SEM observations confirmed that the plasma-modified GTR particle had strengthened adhesion with the cement matrix.

**Key words:** plasma modification; ground tire rubber; cement slurry; compatibility improvement; well cementation

随着橡胶工业及汽车工业的发展,大量废旧轮胎、橡胶边角料不断增多,其回收利用成为亟待解决的问题。以前对废旧橡胶只是做简单的地面堆积、掩埋或焚烧处理,极易造成环境污染和消防安全问题<sup>[1]</sup>。现在,有学者将废旧橡胶碎成不同粒径的颗粒,作为分散相掺入到脆性材料(如混凝土)基体中,以期提高材料的韧性<sup>[2-6]</sup>。但是,由于橡胶的交联结构和表面特性阻碍了其与基体的相容性,界面黏结力差,最终造成功能性的下降<sup>[7-9]</sup>。对橡胶颗粒进行表面改性可提高复

合材料的力学性能,常见的改性方法有:硫化处理、化学试剂处理、臭氧处理、超声波处理和紫外线处理等<sup>[10-16]</sup>。随着低温等离子体技术的不断发展,利用低温等离子体对橡胶颗粒进行表面改性成为研究热点<sup>[17-19]</sup>。与其他改性方法相比,低温等离子体对橡胶颗粒表面进行改性有许多优点:①经过低温等离子体处理使材料的亲水性、黏结性、生物相容性等得到改善;②低温等离子处理只作用橡胶颗粒表面(通常为50~100 Å),不影响基体性能;③操作简便,加工快速,

基金项目:四川省教育厅科研项目(13ZA0182)资助。

第一作者:程小伟,男,1977年8月生,2002年获四川大学学士学位,2009年获西南石油大学博士学位,现为西南石油大学副教授,主要从事固井材料与固井工程研究。Email:cwx0261@sina.com

通信作者:郭小阳,男,1951年5月生,1977年获西南石油大学学士学位,现为西南石油大学教授、博士生导师,主要从事固井材料与固井工程研究。Email:guoxiaoyangswpi@126.com

对环境影响小。因此,低温等离子体改性技术在橡胶乃至其他材料改性中得到广泛应用。

笔者将低温等离子体处理后的废旧橡胶颗粒掺入到固井水泥浆中,研究了改性橡胶颗粒/水泥石复合材料的三轴力学性能和孔径分布,并进行微观分析。通过改性提高了水泥环适应井下工况变化的能力,确保水泥环的完整性满足油气井后期安全开发生产的需求<sup>[20]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 实验材料和仪器

实验材料:G 级油井水泥(四川乐山嘉华水泥厂生产)、橡胶颗粒(四川海联环保科技有限公司生产、120 目橡胶颗粒)、降失水剂(河南卫辉市化工有限公司生产)、分散剂、增黏剂(成都川锋化学工程有限责任公司生产)、微硅、消泡剂。

仪器:瓦楞搅拌器、常压旋转黏度计、高温高压失水仪、低温等离子表面处理仪、傅立叶红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪、岩心孔渗联测仪、压汞仪、高温高压三轴岩石力学测试系统、电子液压式压力试验机、扫描电子显微镜。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 橡胶颗粒的等离子改性

采用 DT-03 型低温等离子表面处理仪对橡胶颗粒进行表面改性。将橡胶颗粒盛于玻璃器皿中均匀铺平后,放于等离子处理仪腔体内,开动电源和真空泵,待腔体内真空度达到 10 Pa 以下时,打开流量阀,放入空气;当前流量与设定流量一致时,打开高频电源开始放电;处理 180 s 后关掉高频电源、流量阀和真空泵,取出橡胶颗粒。

#### 1.2.2 橡胶颗粒亲水性测试

将未改性的橡胶颗粒与改性后的橡胶颗粒分别放入蒸馏水中,观察橡胶颗粒在水中的分散情况,从宏观上判断其亲水性。

#### 1.2.3 橡胶颗粒红外光谱分析

采用 NICOLET 6700 型傅立叶红外光谱仪对等离子改性前、后的橡胶颗粒进行光谱分析。将 1~2 mg 等离子改性后的橡胶颗粒与溴化钾(A. R. 级)粉末(约 100 mg,粒度 200 目)混合均匀,装入模具内压制而成片,然后进行红外测试,扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.2.4 橡胶颗粒 X 射线光电子能谱分析

采用 XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪记录改性橡胶颗粒的 X 射线光电子能谱,进一步分析橡胶颗粒的表面基团。X 射线源为单色 Al K $\alpha$  X 射线源(1 486. 6 eV 的光子),碳 1S 峰位于 285. 0 eV 处。

#### 1.2.5 改性水泥浆的制备及性能测定

水泥浆的制备及性能测定的方法按照 GB/T 19139-2012 进行。原水泥浆配方为:G 级油井 + 3. 5% 微硅 + 3% 降失剂 + 0. 2% 分散剂 + 0. 1% 增黏剂 + 0. 1% 消泡剂 + 水,水/灰比为 0. 44,密度为 1. 88 g/cm<sup>3</sup>。改性橡胶颗粒加量 1%~5%。

#### 1.2.6 水泥石渗透率和孔径测试

采用常州易用科技有限公司的 DKS-Ⅲ型岩心孔渗联测仪对渗透率进行测试;采用美国 micromeritics 公司生产的 AutoPore IV 9500 压汞仪对水泥石孔径进行测试。

#### 1.2.7 水泥石抗压强度测试

水泥石抗压强度采用电子液压式压力试验机进行测试,水泥石养护温度为 90℃,分别测试养护 1 d、3 d、5 d 和 7 d 水泥石的抗压强度。测试对象为原水泥石和含有 5% 改性橡胶颗粒水泥石。

#### 1.2.8 水泥石三轴力学测试

采用美国 GCTS 公司的 RTR-1000 型高温高压三轴岩石力学测试系统进行三轴应力多周循环加载试验和三轴应力-应变实验。测试对象为原水泥石和含有 5% 改性橡胶颗粒水泥石,并且在 90℃ 条件下,养护 48 h,养护后取出进行测试。

三轴应力多周循环加载试验条件为:围压 16 MPa、温度 60℃、恒速 2 kN/min 循环加载,每周循环最大载荷为 20 kN;三轴应力直接加载实验条件为:围压 20 MPa、温度 60℃、恒速 2 kN/min 直接加载。

#### 1.2.9 水泥石微观形貌观察

采用日本 JEOL JSM-5600 型扫描电子显微镜观察低温等离子改性橡胶-水泥石复合材料断面的微观形貌,评价改性橡胶颗粒与水泥基体的黏结情况。样品由抗折试样经砸碎而制得,用离子溅射镀膜仪在样品上镀一层膜,在电镜下进行观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 等离子改性橡胶颗粒的表征

#### 2.1.1 改性橡胶颗粒亲水性

由图 1 可以看出,未改性的橡胶颗粒完全不与水湿润,不能均匀地在水中分散;而低温等离子改性后的橡胶颗粒能较好地湿润于水中,均匀地分散。这说明未改性的橡胶颗粒表面极性基团较少,亲水性差;经低温等离子改性后的橡胶颗粒表面生成了极性基团,亲水性明显提高。

#### 2.1.2 改性橡胶颗粒红外分析

图 2 是等离子改性前、后橡胶颗粒的傅立叶变换红外光谱。由图 2 可得,经低温等离子处理的橡胶颗粒

表面基团发生了变化,最大变化发生在波数为 $1400\text{ cm}^{-1}$ 到 $1600\text{ cm}^{-1}$ 的4个吸收峰位置处,此位置对应的基团是C=C键。经等离子处理后,C=C键的波峰明显增强,这是等离子体导致的脱氢作用。在进行等离子处理时,高频电源放电,使空气电离产生各种电子、离子,并高速轰击橡胶颗粒表面,将橡胶颗粒表面的C—H键打断,相邻两个C—H键断裂后,就形成了有极性的C=C双键。



图1 低温等离子改性前、后橡胶颗粒亲水性的变化

Fig. 1 Dispensing stability of unmodified and plasma-treated GTR in water

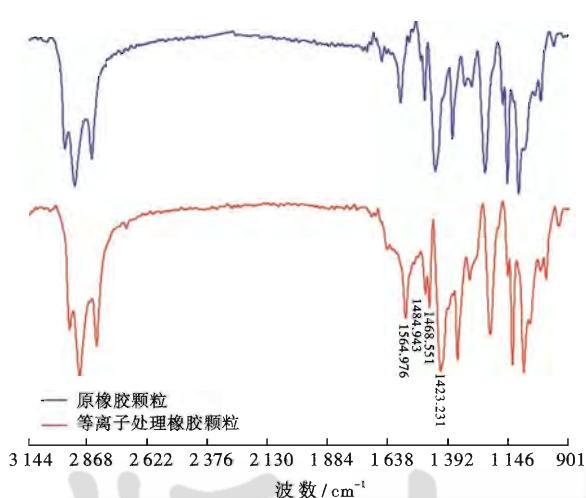


图2 低温等离子改性前、后橡胶颗粒的红外光谱

Fig. 2 ATR-FTIR contrast spectrum of raw rubber particle and plasma-treated GTR particle

### 2.1.3 改性橡胶颗粒XPS分析

表1是等离子改性前、后橡胶颗粒的表面元素变化情况。等离子处理之后,橡胶颗粒表面C元素减少,O元素含量增加,O/C比值增加至15.8%,说明等离子改性后,橡胶颗粒表面氧元素含量增加。

图3是等离子改性前、后橡胶颗粒表面O元素的XPS能谱。改性前图谱中只有一个O1s拟合峰,结合能532.0eV,对应于O-H键中的O元素[图3(a)];改性后出现了3个O1s拟合峰,其结合能分别为

532.3 eV(峰强最大)、532.0 eV(C1)和533.2 eV(C2)[图3(b)]。根据O的结合能,峰强最大的峰对应于O-H中的O元素,C1拟合曲线的峰对应于C=O中的O元素。说明等离子改性后,橡胶颗粒表面出现新的含氧极性基团,这是因为等离子体处理时,等离子体首先轰击掉橡胶颗粒表面部分基团,产生部分自由基,可直接与等离子体作用发生反应。与分子氧发生如下反应:



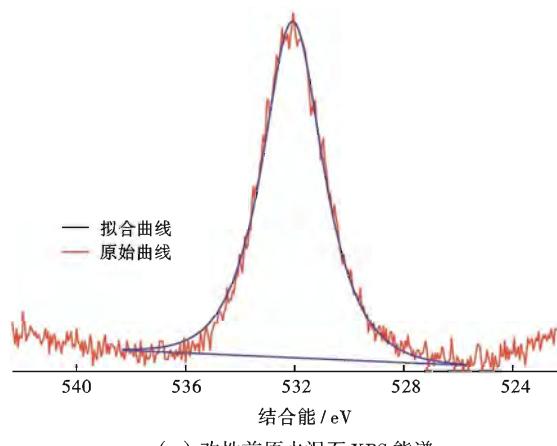
与分子氧发生如下反应:



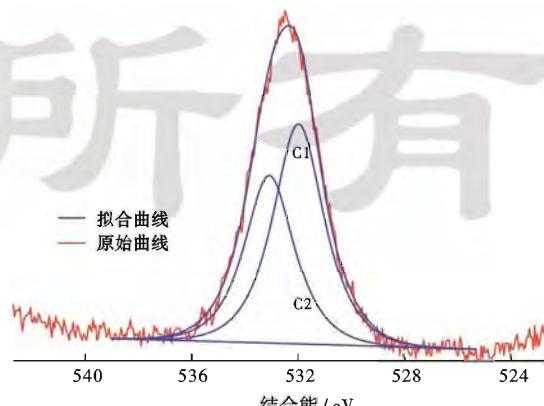
表1 低量等离子改性前、后橡胶颗粒表面元素含量变化

Table 1 Element content of rubber particle before and after plasma treatment

	C/%	O/%	O/C比值/%
未处理橡胶颗粒	87.66	11	12.54
等离子处理橡胶颗粒	85.30	13.47	15.80



(a) 改性前原水泥石XPS能谱



(b) 添加5%等离子体改性橡胶颗粒水泥石XPS能谱

图3 低温等离子改性前、后橡胶颗粒O元素的XPS能谱

Fig. 3 Element O XPS spectrum of raw rubber particle and plasma-treated GTR particle

从反应式可以看出,橡胶颗粒在氧等离子体气氛下,会引入大量的含氧基团,如羧基、羰基及羟基等,引入的极性基团,使得橡胶颗粒亲水性得到了改善。

## 2.2 水泥浆和水泥石性能测试

### 2.2.1 水泥浆常规性能

由表 2 可知,原水泥浆中加入改性橡胶颗粒后,水泥浆的常规性能基本不受影响。

表 2 水泥浆常规性能

Table 2 Properties of cement slurry

橡胶颗粒加量/%	常温流动度/cm	高温(90℃)流动度/cm	90℃、6.9 MPa 下滤失量/mL	自由水/%
0	22.0	23.0	8	0
1	21.5	22.5	9	0
2	21.5	22.0	8	0
3	21.0	21.5	10	0
4	20.0	21.0	9	0
5	20.0	20.5	9	0

### 2.2.2 水泥石力学性能

由图 4 看到,在第一应力循环周中,含有 5% 改性橡胶颗粒的水泥石塑性形变要优于原水泥石。应力循环加载过程中水泥石表现的最大应变量主要来自多孔结构水泥石的塑性变形能力,橡胶颗粒的加入使水泥石在各循环周中的塑性变形能力大于原浆水泥石。

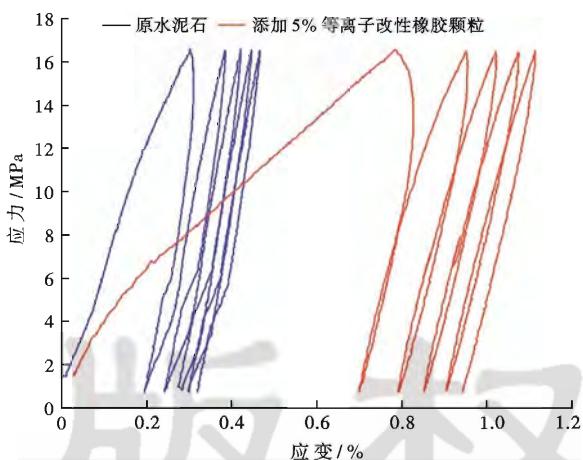


图 4 原水泥石和橡胶改性水泥石三轴应力多周循环加载曲线

Fig. 4 Triaxial stress curves of raw cement paste and plasma-modified GTR-filled cement paste

第一周应力循环之后,原水泥石和含有改性橡胶颗粒水泥石的应力-应变曲线都越来越密实,这表明,多周应力循环后,水泥石的塑性形变能力逐渐降低,弹性形变能力在增加,反映了水泥石内部孔隙被压实的过程<sup>[21]</sup>。在多周循环加载过程中,橡胶颗粒粒子弹性形变能力得到体现,循环加载后期含有改性橡胶颗粒

的水泥石弹性变形能力强于原浆水泥石。

图 5 为原水泥石和含有 5% 改性橡胶颗粒水泥石的三轴直接加载曲线。两种水泥石在加载的初期,应力-应变呈直线关系,说明初期发生弹性形变;到加载后期,应力-应变直线关系逐渐丧失,随应变的增大,应力增加减缓,说明在加载后期水泥石发生塑性形变。图 5 中,含有改性橡胶颗粒的水泥石应力-应变曲线在相同应变下对应的应力值远低于原水泥石。通过测试得到的原水泥石弹性模量为 7.28 GPa,含有 5% 改性橡胶颗粒的水泥石弹性模量为 4.41 GPa,说明改性的水泥石有更好的形变能力。可见,改性橡胶颗粒的加入提高了水泥石在围压下的塑形变形能力,有助于增大水泥石在复杂井下环境的承受差应力的能力。

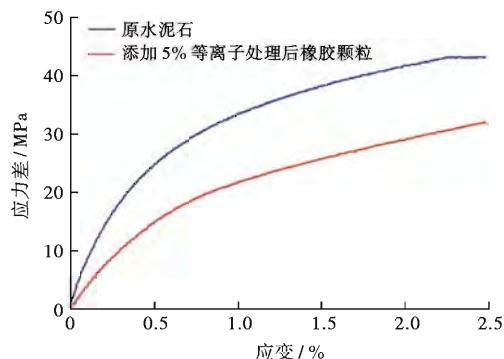


图 5 原水泥石和橡胶改性水泥石三轴应力直接加载曲线

Fig. 5 Triaxial stress curves of raw cement paste and plasma-modified GTR-filled cement paste

与原水泥石相比,改性橡胶颗粒的加入降低了其的抗压强度,但降低幅度不大,7 天抗压强度仍然能达到 30 MPa 以上(表 3)。

表 3 水泥石抗压强度

Table 3 Compressive strength of cement paste

时间/d	原水泥石/MPa	含 5% 等离子改性橡胶/MPa
1	15.2	15.0
3	27.0	25.2
5	30.4	28.2
7	34.2	31.0

### 2.2.3 水泥石孔径和渗透率

图 6 为水泥石比进汞体积-孔径曲线,表示单位质量样品压入汞的体积。从图中可以看出原水泥石曲线的峰较陡,孔径比较集中(主要在 30~80 nm 范围内),其峰值出现在 50 nm 处,说明原水泥石中 50 nm 的孔隙较多;而含有 5% 改性橡胶颗粒的水泥石孔径分布峰值出现在 30 nm 处,孔径分布范围较宽,主要在 10~50 nm 范围内,孔径相对于原水泥石小。

图7为水泥石的累计百分孔体积-孔径曲线,表示不同孔径的孔隙占总孔体积的百分比。很明显,原水泥石原样小于50 nm的孔占总孔体积的60%,而改性橡胶颗粒水泥石中这一比例升高至78%。

对两种水泥石进行渗透率测试的结果分别为:原水泥石渗透率为0.059 4 mD,含有改性橡胶颗粒的水泥石渗透率为0.031 2 mD,说明改性橡胶颗粒的加入使得水泥石的渗透率降低,有助于提高其抗渗性。

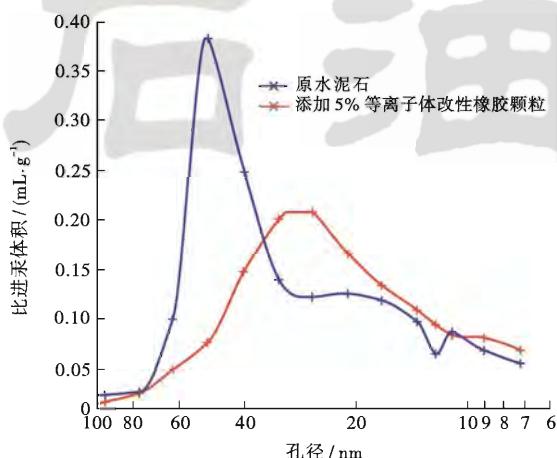


图6 孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution curves of raw cement paste and plasma GTR-filled cement paste

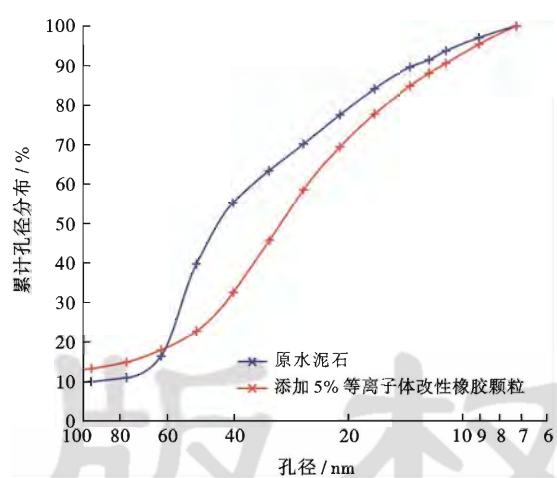


图7 累计百分孔体积-孔径曲线

Fig. 7 Cumulative intrusion curves of raw cement paste and plasma GTR-filled cement paste

#### 2.2.4 水泥石SEM分析

从图8(a)及图8(b)的对比可以看出,未掺橡胶颗粒的纯水泥的断面形貌较为平坦,几乎没有孔洞,而掺有未改性橡胶颗粒的水泥石断面较为粗糙,孔洞很多,断面上可以明显看见由于橡胶颗粒被拔出而留下的孔洞,说明开裂发生在橡胶颗粒与水泥基体的界面处,橡胶颗粒与水泥基体界面黏结性差,承受载荷后,橡胶颗

粒与水泥石界面在力的作用下被破坏,造成橡胶颗粒被拔出。

从图8(c)可以看出,掺入经过等离子表面处理的橡胶颗粒后,水泥石断面出现的孔洞相对较少,水泥石断面上还存在一些褶皱。说明表面处理对橡胶颗粒与水泥石基体的黏结力有改善,改性橡胶颗粒填充在水泥水化物形成的网状结构中,与基体很好地黏结。承受荷载后,橡胶颗粒吸收一部分应力,改变了断裂面的发展方向,因而在断面上不会有孔洞出现,并形成褶皱,提高了水泥石的韧性。



(a) 纯水泥断面



(b) 掺有未改性橡胶颗粒的水泥石断面



(c) 掺有低温等离子改性橡胶颗粒的水泥石断面

图8 水泥断面扫描电镜照片

Fig. 8 SEM photos of cement paste

### 3 结 论

(1) 低温等离子改性时,等离子体将橡胶颗粒表面的C-C、C-H键打断,断裂后的碳自由基形成C=C键,或与氧等离子体反应,产生含氧极性基团C=O键,使得橡胶颗粒的亲水性得到改善。

(2) 含有改性橡胶颗粒的水泥石弹性模量小于原水泥石,说明改性橡胶颗粒的加入使得水泥石形变能力增强。

(3) 改性橡胶颗粒掺入水泥石后,水泥石的孔隙度降低,渗透率降低。

(4) 未改性橡胶颗粒与水泥石基体呈疏松联结;低温等离子改性橡胶颗粒与水泥石基体界面黏结性好,改性橡胶颗粒填充在水泥水化物形成的网状结构中。承受荷载后,断面没出现孔洞,橡胶颗粒吸收一部分应力后,改变了断裂面的发展方向,在断面上形成褶皱,有助于提高水泥石的韧性。

### 参 考 文 献

- [1] Yi Fang, Maosheng Zhan, Ying Wang. The status of recycling of waste rubber[J]. Materials and Design, 2001, 22(2): 123-127.
- [2] Yu Ligang, Yu Qijun, Liu Lan. Hybrid modified rubber powder and its application in cement mortar[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2010, 25(6): 1033-1037.
- [3] 王宝民, 刘伟. 国外掺废旧橡胶颗粒水泥混凝土研究进展[J]. 混凝土, 2010(4): 54-56.  
Wang Baomin, Liu Wei. Research progress of cement concrete containing scrap rubber in abroad[J]. Concrete, 2010(4): 54-56.
- [4] Chung K H, Hong Y K. Introductory behavior of rubber concrete [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72(1): 35-40.
- [5] Albano C, Camacho N, Reyes J, et al. Influence of scrap rubber addition to Portland I concrete composites destructive and non-destructive testing[J]. Composite Structures, 2005, 71(3-4): 439-446.
- [6] Kang Jingfu, Jiang Yongqi. Improvement of Cracking-resistance and flexural behavior of Cement-based materials by addition of rubber particles[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2008, 23: 579-583.
- [7] Bignozzi M C, Sandrolini F. Tyre rubber waste recycling in self-compacting concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(4): 735-739.
- [8] Ganjian E, Khorami M, Akbar Maghsoudi A. Scrap-tyre-rubber replacement for aggregate and filler in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(5): 1828-1836.
- [9] Khatib Z K, Bayomy F M. Rubberized portland cement concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1999, 11(3): 206-213.
- [10] Cañavate J, Casas P, Colom X, et al. Formulations for thermo-plastic vulcanizates based on high density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer, and ground tyre rubber[J]. Journal of Composite Materials, 2011, 45(11): 1189-1200.
- [11] Lee S H, Hwang S H, Kontopoulou M, et al. The effect of physical treatments of waste rubber powder on the mechanical properties of the revulcanizate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(5): 3048-3056.
- [12] Colom X, Carrillo F, Cañavate J. Composites reinforced with reused tyres: surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility[J]. Composite: Part A-Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(1): 44-50.
- [13] Lee S H, Zhang Z X, Xu D, et al. Dynamic reaction involving surface modified waste ground rubber tire powder polypropylene [J]. Polymer Engineering Science, 2009, 49(1): 168-176.
- [14] Cañavate J, Carrillo F, Casas P, et al. The use of waxes and wetting additives to improve compatibility between HDPE and ground Tyre Rubber[J]. Journal of Composite Materials, 2010, 44(10): 1233-1245.
- [15] Li Yue, Jin Caiyun, Xi Yunping. The properties of sulfur rubber concrete (SRC)[J]. Journal of Wuhan University Technology-Materials Science Edition, 2006, 21(1): 129-133.
- [16] Li Yue, Wang Min, Li Zhanguo. Physical and mechanical properties of crumb rubber mortar (CRM) with interfacial modifiers [J]. Journal of Wuhan University Technology-Materials Science Edition, 2010, 25(5): 845-848.
- [17] Zhang Xingxing, Zhu Xiaoqing. Improvement of the properties of ground tire rubber (GTR)-filled nitrile rubber vulcanizates through plasma surface modification of GTR powder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2): 1118-1125.
- [18] 李岩, 张勇, 张隐西. 等离子体改性废橡胶胶粉及其与 PVC 共混复合材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 239-242.  
Li Yan, Zhang Yong, Zhang Yinxi. Study of the PVC composites filled with plasma treated scrap rubber powder[J]. Polymer Mater Science Engineering, 2005, 21(3): 239-242.
- [19] Ortiz-Magán A B, Pastor-Blas M M. Influence of rubber formulation on surface modifications produced by RF plasma[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010, 30(2): 311-332.
- [20] 李早元, 郭小阳, 罗发强, 等. 油井水泥环降脆增韧作用机理研究 [J]. 石油学报, 2008, 29(3): 438-441.  
Li Zaoyuan, Guo Xiaoyang, Luo Faqiang, et al. Research on mechanism of increasing flexibility and decreasing brittleness of cement sheath in oil well[J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(3): 438-441.
- [21] 李早元, 郭小阳, 韩林, 等. 胶乳对水泥石三轴力学形变能力的作用[J]. 石油学报, 2007, 28(4): 126-129.  
Li Zaoyuan, Guo Xiaoyang, Han Lin, et al. Improvement of latex on mechanical deformation capability of cement sheath under triaxial loading condition[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(4): 126-129.

(收稿日期 2013-10-10 改回日期 2014-01-20 编辑 宋 宁)