

文章编号:1000-4092(2024)01-131-07

β -环糊精对两亲聚合物黏度与分子量测定的影响*

沈静静^{1,2}, 刘德新^{1,2}, SARSENBEKULY Bauyrzhan^{1,2}, 徐德荣³, 刘同敬³, 杨红斌^{1,2}, 康万利¹

2

(1. 非常规油气开发教育部重点实验室(中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 3. 中国石油大学(北京)克拉玛依校区石油学院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要:为探究 β -环糊精(β -CD)的包合作用对两亲聚合物(丙烯酰胺、丙烯酸、十六烷基烯丙基氯化铵三元共聚物 APC₁₆)黏度及黏均分子量的影响,通过流变仪研究了 β -CD包合 APC₁₆溶液的黏度变化规律及影响因素,采用乌氏黏度计测定了 APC₁₆包合体系的特性黏数,进而准确计算出无分子间相互作用下 APC₁₆的黏均分子量。结果表明,在 45 °C、矿化度为 3×10^4 mg/L 的条件下, β -CD 与 APC₁₆ 物质的量比为 1:2 时, APC₁₆ 溶液的临界缔合浓度升至 5300 mg/L; β -CD 与 APC₁₆ 物质的量比为 1:1 完全包合时, APC₁₆ 溶液的临界缔合行为消失。在完全包合比下,温度在 25~90 °C 变化时,包合体系的黏流活化能小于 APC₁₆ 溶液的黏流活化能。随 NaCl 浓度的增加,包合体系的黏度下降更加平缓,包合强度增强。据此,可以应用 β -CD 包合作用消除疏水缔合来测定两亲聚合物的黏均分子量。单一 APC₁₆ 的黏均分子量为 537×10^4 Da、部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 的黏均分子量为 1292×10^4 Da。当 β -CD 与 APC₁₆ 物质的量比为 1:1、2:1 时, APC₁₆ 的黏均分子量分别为 341×10^4 、 358×10^4 Da。当 β -CD 与 HPAM 物质的量比为 1:1 和 2:1 时, HPAM 的黏均分子量分别为 1223×10^4 、 1272×10^4 Da。HPAM 的黏均分子量在包合前后的测定结果一致,证实 β -CD 包合法测定两亲聚合物分子量的有效性,为两亲聚合物疏水作用对黏度贡献和分子量测定提供新方法。

关键词:两亲聚合物; β -环糊精; 主客体包合; 黏度; 黏均分子量

文献标识码: A

DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2024.01.018

中图分类号: TE357

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

聚合物驱技术现已成为我国各油田增加可采储量和稳定现有原油产量的重要方法之一^[1-3]。其中,两亲聚合物因独特的结构性质以及良好的增黏、乳化和耐温耐盐性能,能有效提高原油采收率,因而被广泛应用于油田开发领域^[4-6]。 β -环糊精又称环麦芽七糖、环七糊精,简称 β -CD,是由淀粉经微

生物酶作用后提取制成的由 7 个葡萄糖残基以 β -1,4-糖苷键结合构成的环状物,其中 C3、C5 位于空腔内并覆盖配糖氧原子,使空腔内部成为疏水性空间^[7]。这种独特的内疏水结构能使其他疏水分子容易进入空腔,通过分子识别方式形成包合物^[8]。

近年来,两亲聚合物和 β -CD 包合体系的研究引起了人们的关注^[9]。李玺等^[10]利用环糊精(CD)对疏水基团的包合作用,在疏水缔合聚合物溶解过程

* 收稿日期:2023-02-24;修回日期:2023-06-01;录用日期:2023-06-08。

基金项目:国家自然科学基金重点项目“高效耐盐两亲聚合物超分子包合驱油体系增效方法及作用机理”(项目编号 52130401),国家自然科学基金青年项目“低渗裂缝油藏再粘接超分子凝胶颗粒研制及其封堵调控机理研究”(项目编号 52204064)、“末端主客识别型速溶聚合物设计合成及其超分子体系黏度剪切调控机制”(项目编号 52104055),国家自然科学基金外国青年学者项目“Construction method and mechanism of low concentration salt-tolerant amphiphilic”(项目编号 52250410349)。

作者简介:沈静静(1998—),女,中国石油大学(华东)石油与天然气工程专业硕士研究生(2021—),研究方向为化学驱提高采收率理论与技术,E-mail:1820320504@qq.com。刘德新(1969—),男,博士生导师,教授,本文通讯联系人,研究方向为提高采收率与油田化学,通讯地址:266000 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)石油工程学院,E-mail:liudexin@upc.edu.cn。

中向溶剂中加入环糊精,加快疏水缔合聚合物的溶解速度。流变测试结果表明,环糊精通过包合作用破坏疏水基团的缔合结构,大幅缩短缔合聚合物解缠结时间来加速疏水缔合聚合物的溶解速度。李姝静等^[11]研究了 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精对两亲聚合物溶解时间和溶液黏度的影响,发现 β -CD能降低聚合物的溶解时间,并导致溶液黏度下降。路遥等^[12]研究了NaCl浓度对P(AMHAMNaA)/ β -CD体系黏度的影响,发现体系黏度随NaCl浓度增加而下降,且高NaCl浓度下黏度降低更快。有关 β -CD的包合作用对两亲聚合物活化能及分子量影响的研究还未见报道,因此提出使用 β -CD构筑与两亲聚合物十六烷基烯丙基三元共聚物(APC₁₆)的主客体包合体系,探究 β -CD包合APC₁₆溶液的黏度变化规律、影响因素及包合体系的特性黏数,进而提出无分子间缔合作用下的APC₁₆分子量测定方法。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM,分析纯)、*N*-甲基牛磺酸钠(SMT,纯度 $\geq 66\%$)、三乙胺(TEA,分析纯)、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(AIBA,分析纯)、丙烯酸(AA,分析纯)、氯化钠(NaCl,分析纯),天津希恩思生化科技有限公司; β -环糊精(β -CD),分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;无水乙醇(99.7%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),黏均分子量为 $1200 \times 10^4 \sim 1600 \times 10^4$ Da,水解度20%~30%,工业级,大庆油田现场提供;十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(疏水单体C₁₆),自制;去离子水,自制;配制聚合物溶液时所用为模拟地层水,矿化度为 3×10^4 mg/L,离子组成(单位mg/L)为:Na⁺ 10 482.63、Mg²⁺ 500、Ca²⁺ 500、Cl⁻ 18 518.78。

DF-101S型恒温水浴锅,国药集团化学试剂有限公司;ALC210.4型电子天平,赛多利科学仪器有限公司;T09-1S型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;乌氏黏度计(0.66 mm),浙江台州市椒江玻璃仪器厂;MCR 301型流变仪,奥地利安东帕公司。

1.2 实验方法

1.2.1 APC₁₆的制备

将四口烧瓶连接好,升温至反应温度42℃,通入氮气以除去氧气。称取一定量的AM、AA、疏水

单体C₁₆,分别溶解在一定量的蒸馏水中,控制单体总质量分数约为25%。调节AA溶液的pH值至中性,将上述3种溶液依次倒入四口烧瓶中,在氮气保护下快速搅拌10 min后,用胶头滴管滴加引发剂AIBA溶液,直至溶液变黏稠时结束反应,静置3 h后得到目标产物。反应路线如图1所示。

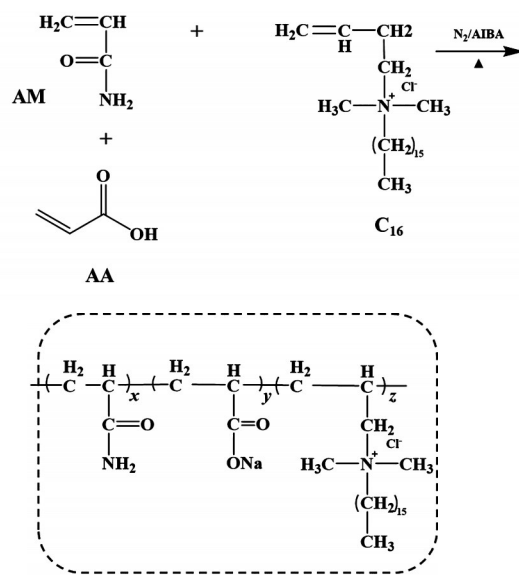


图1 两亲聚合物APC₁₆的反应路线

Fig.1 Reaction route of amphiphilic polymer APC₁₆

1.2.2 β -CD/APC₁₆包合体系黏度的测定

称量聚合物粉末配制6 g/L APC₁₆母液,常温下匀速搅拌,直至形成均匀溶液,静置24 h待用。加入一定量的地层水、 β -CD单体和聚合物母液,稀释配比得到 β -CD与两亲聚合物物质的量(n)比不同的溶液,常温下匀速搅拌直至溶液均匀。采用配备温控系统的流变仪同轴圆筒系统测定包合前后APC₁₆溶液的黏度,并按式(1)计算包合前后 β -CD加量对APC₁₆溶液黏度的影响程度(I)。

$$I = 1 - \frac{\eta_{\text{包合后}}}{\eta_{\text{包合前}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta_{\text{包合前}}$ —单一APC₁₆溶液的黏度; $\eta_{\text{包合后}}$ —包合体系溶液的黏度。

1.2.3 β -CD包合法测定两亲聚合物的黏均分子量

(1) 两亲聚合物特性黏数的测定

参照国家标准GB/T 120051—1989《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》,采用稀释法测定两亲聚合物的特性黏数。将APC₁₆配制成5 g/L的母液,静置24 h后,用1 mol/L NaCl溶液将聚合物母液稀释至

初始浓度 c_0 , 根据平衡包合比加入 β -CD 配制的 APC₁₆ 溶液。在 30 °C 下, 首先测定 1 mol/L NaCl 溶液在乌氏黏度计中的流经时间, 记为 t_0 , 然后分别测定加入 c_0 、 $2/3c_0$ 、 $1/2c_0$ 、 $1/3c_0$ 、 $1/4c_0$ 的 β -CD 后, 两亲聚合物溶液的流经时间 $t_1 \sim t_5$ 。

(2) 两亲聚合物黏均分子量的计算

根据国家标准 GB/T 120051—1989 对数据进行处理。首先根据式(2)计算试样溶液的增比黏度:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

式中, η_{sp} —增比黏度; η_r —聚合物溶液黏度与纯溶剂黏度 η_0 的比值; t —试样溶液的流经时间, s; t_0 —1 mol/L NaCl 溶液的流经时间, s。

以 c_r 为横坐标(各点的实际浓度和初始浓度 c_0 的比值), 分别以 η_{sp}/c_r 和 $\ln \eta_r/c_r$ 为纵坐标作图, 将两条直线外推至 $c_r=0$, 求得截矩 H 。两条直线若不能在纵轴上交于一点时, 取两截矩的平均值为 H 。

按式(3)计算特性黏数:

$$[\eta] = \frac{H}{c_0} \quad (3)$$

式中, $[\eta]$ —特性黏数, mL/g; c_0 —试样溶液的初始质量浓度, g/mL。

按式(4)计算 c_0 :

$$c_0 = \frac{m \cdot s}{V} \quad (4)$$

式中, m —试样质量, g; s —试样固含量; V —试样溶液体积, mL。

APC₁₆ 溶液的黏均分子量和特性黏数之间的关系可以用马克·霍温克方程(Mark-Houwink Equation)^[13]表示, 其中 K 和 α 被称为马克·霍温克参数, 与温度、聚合物种类和溶剂性质有关, 一般介于 0.5~1.0。在一定温度时, 对给定的聚合物-溶剂体系, 在一定的分子量范围内, K 和 α 为一常数^[15]。本文中, APC₁₆ 的主要成分为 HPAM, 因此 K 和 α 选择与 HPAM 对应的常数。经查阅聚合物数据手册^[14], 其对应的黏均分子量测定条件为温度 30 °C, 溶剂为 1 mol/L 氯化钠溶液。 K 与 α 分别为 4.75 和 0.8。

APC₁₆ 的黏均分子量 (\bar{M}) 按式(5)计算:

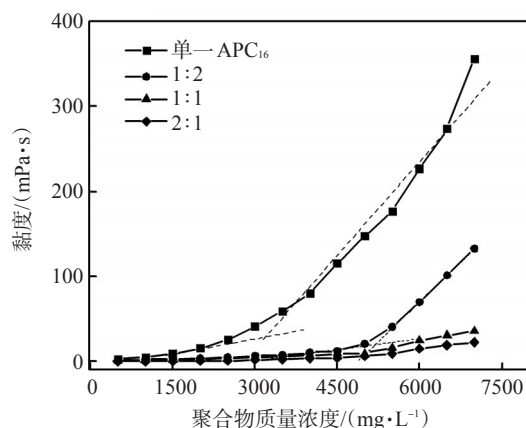
$$\bar{M} = \{1000 \times [\eta] / 4.75\}^{1/0.80} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 β -CD 包合对 APC₁₆ 溶液黏度的影响

两亲聚合物浓度影响两亲聚合物溶液的缔合

强弱和分子内-分子间的缔合平衡^[16]。不同包合比下 APC₁₆ 溶液黏度随浓度的变化见图 2。当不加 β -CD 时, APC₁₆ 溶液的临界缔合浓度 (c_{cac}) 为 3600 mg/L; 当 β -CD、APC₁₆ 物质的量比为 1:2 时, 包合体系的 c_{cac} 提高至 5300 mg/L; 当 β -CD、APC₁₆ 物质的量比为 1:1 和 2:1 时, 包合体系无 c_{cac} 值, 溶液的临界缔合行为消失。分析可知, APC₁₆ 溶液黏度转折是溶液浓度达到了 c_{cac} , 分子链的疏水基由分子内缔合转变为分子间缔合, 链与链之间互相缠绕形成网状结构, 使溶液黏度迅速增高。向 APC₁₆ 溶液中添加 β -CD 后, 能与疏水基团相互识别形成主客体包合物, 降低了能形成缔合的疏水基团的数量, 削弱了溶液中的疏水缔合作用, 使溶液的 c_{cac} 移向高浓度。当 β -CD 过量时, APC₁₆ 溶液中的疏水基团被 β -CD 的空腔完全包合, 分子间的疏水缔合作用完全被消除, 包合体系表现出与常规聚丙烯酰胺类似的黏浓关系曲线。



图内比值为 β -CD、APC₁₆ 物质的量比。

图 2 不同包合比下 APC₁₆ 溶液的黏浓关系曲线

Fig.2 Viscosity-density relationship curves of APC₁₆ solutions at different inclusion ratios

为了更清楚地理解 β -CD 对 APC₁₆ 溶液黏度的影响, 固定 APC₁₆ 的浓度, 测定溶液黏度随 β -CD 加量的变化, 计算得到包合作用对溶液黏度的影响程度^[17]。由表 1 可见, 在 45 °C、矿化度为 3×10^4 mg/L 的条件下, 2000 mg/L APC₁₆ 溶液黏度随 β -CD 的加量增加先大幅下降后逐渐稳定。 β -CD、APC₁₆ 物质的量比大于 1 后, 黏度基本保持不变, 达到完全包合。因此, 将 β -CD、APC₁₆ 物质的量比 1:1 作为此时溶液中的平衡包合比。当 β -CD 含量较少时, 能包合的疏水基团数量有限, 此时溶液中同时存在疏水缔合作

表1 β -CD加量对APC₁₆黏度及黏度保留率的影响
Table 1 Effect of β -CD dosage on the viscosity and viscosity retention of APC₁₆

β -CD加量/ (mg·L ⁻¹)	APC ₁₆ 黏度/ (mPa·s)	APC ₁₆ 黏度保留率/ %
0	10.78	0
1000	8.10	3.30
2000	7.22	36.89
3000	6.80	37.80
4000	6.74	37.80
5000	6.72	38.42

用和主客体包合作用,疏水作用对溶液的黏度起主要作用, β -CD对溶液黏度的影响较小。继续增加 β -CD,缔合作用逐渐减弱,溶液中的包合作用逐渐占据主要部分, β -CD对溶液黏度的影响程度逐渐增大;达到完全包合比后,溶液中的疏水基团完全被包合,溶液中疏水缔合网络结构被拆散,缔合作用消失,包合作用对溶液黏度的影响程度保持平缓。

2.2 温度对包合体系活化能的影响

温度对两亲聚合物溶液黏度的影响主要通过分子热诱导运动加剧削弱疏水基团形成的聚集结构,导致溶液的表现黏度降低^[18]。在用分子理论模型对两亲聚合物溶液流变性的研究中发现,活化能代表了活化分子的平均摩尔质量与反应物全部分子平均摩尔能量之差^[19]。它能够描述聚合物黏度对温度的依赖性,活化能越高,代表对温度的依赖性越强,其耐温性能越差。在平衡包合比下,温度对包合体系活化能的影响见图3。通过式(6)Arrhenius方程分析了在 3×10^4 mg/L的矿化度下,2000 mg/L的APC₁₆溶液在25~90 °C的黏温关系。

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \quad (6)$$

式中, η —表现黏度,Pa·s;A—常数; E_{η} —黏流活化能,kJ/mol;R—气体常数,8.314;T—绝对温度,K。

由图3可知,当温度从25 °C升高至90 °C时,2000 mg/L的APC₁₆溶液的黏度从93 mPa·s降至5.3 mPa·s,包合体系的黏度从7.2 mPa·s降至0.3 mPa·s,呈现出黏度随温度逐渐下降的趋势。以 $\ln\eta$ 对 $1/T$ 作图(图4),对曲线进行线性拟合得到曲线的斜率,根据式(6)计算得到聚合物的 E_{η} 。包合体系

和单一APC₁₆溶液的 E_{η} 分别为21.2、38.3 kJ/mol,说明APC₁₆溶液对温度的依赖性高于包合体系。分析可知,对于包合体系, β -CD的加入降低了包合体系活化分子的平均摩尔能量,使包合体系活化分子的平均摩尔能量与未溶解的聚合物分子的能量差较小。对于APC₁₆溶液,温度升高会加剧分子热运动,增加由于分子链间的接触而形成有效缠结点的几率,促进疏水缔合作用。此时,疏水基团增加导致体系内活化分子的平均摩尔能量相应增加,因而单一APC₁₆溶液的 E_{η} 较大,耐温性能较差^[20]。同时说明 β -CD的主客体包合作用对温度的依赖性较弱,疏水基团之间的缔合作用对温度的依赖性较强。

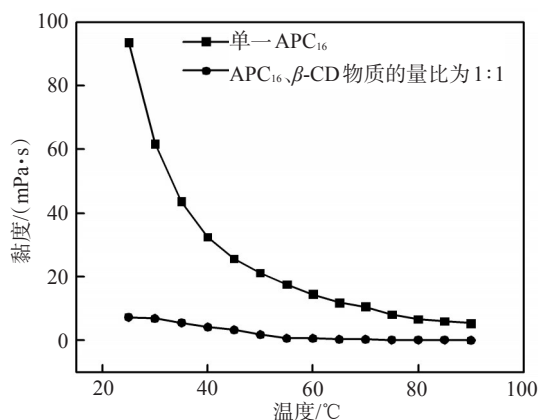


图3 APC₁₆溶液和包合体系黏度随温度的变化
Fig.3 Variation of viscosity of APC₁₆ solution and inclusion system with temperature

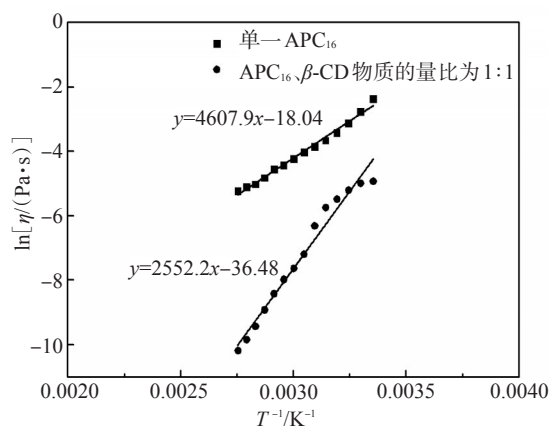


图4 温度与包合前后APC₁₆溶液 η 的关系曲线
Fig.4 Temperature versus η curve of APC₁₆ solution before and after inclusion

2.3 盐对包合体系黏度的影响

两亲聚合物在水溶液中的高效增黏能力主要来源于其疏水基团之间的缔合作用。这种作用对各种外部条件比较敏感,因而两亲聚合物溶液的流

变性可以通过外部因素调节,包括温度、矿化度等。在平衡包合比一定、45 °C、溶液质量浓度为 2000 mg/L 的条件下,包合前后 APC₁₆ 溶液的黏度随 NaCl 浓度的变化如图 5 所示。当 NaCl 质量浓度从 2000 mg/L 增至 1.2×10⁴ mg/L 时,包合体系的黏度从 20.2 mPa·s 降至 6.4 mPa·s, APC₁₆ 溶液的黏度从 356.0 mPa·s 降至 100.6 mPa·s。二者之间的黏度差值 δ 呈现逐渐下降的趋势。对于包合体系,在低 NaCl 浓度下,溶液极性较弱,使得溶液黏度下降较慢;在高 NaCl 浓度下,金属盐离子对侧链包合作用强度的影响较小,主要对分子主链中羧酸基团的静电斥力产生抑制作用,使分子线团蜷曲,水动力学半径尺寸减小,导致溶液黏度降低。对于 APC₁₆ 溶液,一方面,溶液的亲水链段构象更加蜷缩,疏水缔合所形成的网络结构被削弱,导致黏度下降变快;另一方面,溶液极性随 NaCl 浓度的增加而增加,有助于 APC₁₆ 溶液的疏水基团之间缔合形成更加紧密的网络结构,使得黏度的下降幅度变小。由于包合体系中含有环糊精,疏水侧链基本被完全包合,导致溶液黏度下降的静电斥力对单分子链的影响较小,因而黏度下降较为平缓。单一 APC₁₆ 溶液由于溶液极性增大使得疏水作用增强,抵消一部分的黏度下降值,因而黏度差值也随盐离子浓度的增加逐渐变小。

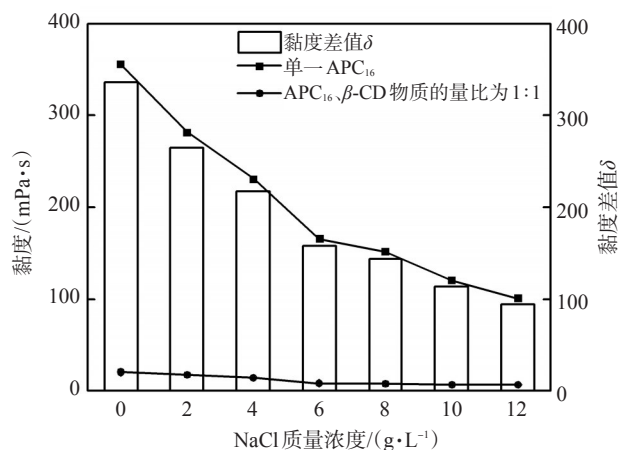


图 5 NaCl 质量浓度对包合体系黏度的影响

Fig.5 Effect of NaCl mass concentration on the viscosity of inclusion system

2.4 β -CD 对 APC₁₆ 黏均分子量测定的影响

两亲聚合物溶液中由于存在疏水缔合作用,分子链之间相互缠绕形成网状结构,若用常规测定聚合物特性黏度的方法计算得到的是多条分子链聚集体的黏均分子量。因此,提出将 APC₁₆ 溶液中的

疏水基团包含在 β -CD 的空腔中,使聚合物分子链舒展开来,在完全包合下测定 APC₁₆ 的特性黏数,进而计算得到其无分子间作用时的真实聚合物黏均分子量 \bar{M} 。同时,为探究 β -CD 对 APC₁₆ 溶液的黏均分子量影响是否部分由 β -CD 对 APC₁₆ 骨架的影响导致,与不含疏水基团的 HPAM 溶液进行对比。聚合物溶液的特性黏数和黏均分子量计算结果见表 2。以 c_t 为横坐标,分别以 η_{sp}/c_t 和 $\ln(\eta_r/c_t)$ 为纵坐标作图所得两条直线的拟合方程见表 3。在完全包合下, APC₁₆ 溶液中的疏水缔合作用被完全消除,分子间的网状结构被拆散,聚集体完全破坏,所测得的为单分子链聚合物的黏均分子量,表明 β -CD 不会对无疏水基团的聚合物产生影响。因此, β -CD 对 APC₁₆ 溶液黏均分子量的影响仅来自 β -CD 的空腔对疏水基团的包合作用。在实际测定两亲聚合物特性黏数的实验中加入过量 β -CD 配制完全包合下的溶液,保证疏水基团被完全包合,而不必精确要求 β -CD 的加量,可以简化实验过程。

表 2 聚合物的特性黏数与黏均分子量计算结果

Table 2 Calculation results of characteristic viscosity and viscosity-average molecular weight

β -CD 与聚合物包合物质的量比	特性黏数/(mL·g ⁻¹)		分子量/(10 ⁴ Da)	
	APC ₁₆	HPAM	APC ₁₆	HPAM
0	1149	2334	537	1292
1:1	799	2221	341	1223
2:1	830	2300	358	1272

表 3 聚合物溶液中 η_{sp}/c_t 、 $\ln(\eta_{sp}/c_t)$ 与 c_t 关系曲线的拟合方程
Table 3 Fitted equations for η_{sp}/c_t , $\ln(\eta_{sp}/c_t)$ versus c_t curves in polymer solutions

β -CD 与聚合物包合物质的量比	APC ₁₆		HPAM	
	$\eta_{sp}/c_t - c_t$	$\ln(\eta_{sp}/c_t) - c_t$	$\eta_{sp}/c_t - c_t$	$\ln(\eta_{sp}/c_t) - c_t$
0	$y=0.8756x+1.4832$	$y=-0.3678x+1.3269$	$y=0.3042x+2.4379$	$y=-0.8816x+2.2021$
1:1	$y=0.2734x+0.8012$	$y=-0.0752x+0.8059$	$y=0.3387x+2.5146$	$y=-0.8574x+2.1713$
2:1	$y=0.2142x+0.8535$	$y=-0.1217x+0.8467$	$y=0.3219x+2.5041$	$y=-0.8491x+2.1584$

注: y 为 η_{sp}/c_t 或 $\ln(\eta_{sp}/c_t)$, x 为 c_t 。

3 结论

β -CD 包合 APC₁₆ 分子链上的疏水基团使 APC₁₆ 溶液的临界缔合浓度移向高浓度。当 β -CD、APC₁₆ 物质的量比大于 1:1 时,环糊精可以完全消除溶液中的疏水缔合作用,使 APC₁₆ 溶液的临界缔合行为消失,溶液中的疏水基团被完全包合,缔合黏度贡献消失,包合作用对溶液黏度的影响程度达到最大。

聚合物的黏温关系符合 Arrhenius 方程,包合体系的黏流活化能为 21.2 kJ/mol, APC₁₆ 溶液的黏流活化能为 38.3 kJ/mol。包合体系具有更好的耐高温性能,其对温度的依赖性小于 APC₁₆。

因疏水缔合作用减弱,包合体系的黏度随 NaCl 浓度的增加降幅更加平缓。在低 NaCl 浓度下,包合体系受 NaCl 浓度影响较大;在高 NaCl 浓度下,包合体系受 NaCl 浓度影响较小。

β -CD 能有效消除 APC₁₆ 溶液的疏水缔合作用,拆散疏水缔合形成的网状结构,通过该方法测定两亲聚合物的分子量更可靠。

参考文献:

- [1] 李玺,罗平亚,叶仲斌,等.化学方法加速疏水缔合聚合物的溶解[J].油田化学,2022,39(2):324-330.
LI X, LUO P Y, YE Z B, et al. Accelerating the dissolution of hydrophobically associative polymer by cyclodextrin [J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(2): 324-330.
- [2] 栾鹏飞,卢祥国,曹伟佳,等.聚合物传输运移能力与驱油效果关系研究[J].石油化工高等学校学报,2022,35(4):66-73.
LUAN P F, LU X G, CAO W J, et al. Study on the relationship between polymer transport capacity and oil displacement effect [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2022, 35(4): 66-73.
- [3] WEI B. β -Cyclodextrin associated polymeric systems: Rheology, flow behavior in porous media and enhanced heavy oil recovery performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 398-405.
- [4] 张蕊,张刚,王桂芹,等.用于超稠油乳化降黏的两亲型聚合物[J].油田化学,2023,40(3):496-502.
ZHANG R, ZHANG G, WANG G Q, et al. Amphiphilic polymers for emulsification and viscosity reduction of super heavy oil [J]. Oilfield Chemistry, 2023, 40(3): 496-502.
- [5] 杨红斌,吕志琦,徐喆,等.甜菜碱型两亲聚合物的研制及其盐增黏特性[J].中国石油大学学报(自然科学版),2022,46(6):149-155.
YANG H B, LYU Z Q, XU Z, et al. Synthesis of betaine amphiphilic polymer and its salt thickening properties [J].

- Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2022, 46(6): 149-155.
- [6] BURCKBUCHLER V, KJIKSEN A L, GALANT C, et al. Rheological and structural characterization of the interactions between cyclodextrin compounds and hydrophobically modified alginate [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(6): 1871-1878.
- [7] 李玺,周希,叶仲斌,等.水溶性环糊精聚合物提高疏水缔合聚合物性能研究[J].油气藏评价与开发,2021,11(6):884-889.
LI X, ZHOU X, YE Z B, et al. Performance enhancement of hydrophobically associative polymer by watersoluble β -cyclodextrin polymer [J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2021, 11(6): 884-889.
- [8] 康万利,张敏,张弘文,等.两亲聚合物设计合成及其增效体系研究(IV):主客体包合作用[J].日用化学工业,2020,50(4):220-226.
KANG W L, ZHANG M, ZHANG H W, et al. Study on the design and synthesis of amphiphilic polymers and their synergistic systems (IV): Host-guest inclusion [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2020, 50(4): 220-226.
- [9] AMIEL C, SEBILLE B. Association between amphiphilic poly(ethylene oxide) and β -cyclodextrin polymers: Aggregation and phase separation [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 79(2): 105-122.
- [10] 李玺,罗平亚,叶仲斌,等.环糊精加速疏水缔合聚合物溶解机理研究[J].应用化工,2021,50(9):2401-2405.
LI X, LUO P Y, YE Z B, et al. Study on the mechanism of accelerating the dissolution of hydrophobically associative polymer by cyclodextrin [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(9): 2401-2405.
- [11] 李姝静,吴飞鹏,李妙贞,等.水溶性 β -环糊精聚合物和疏水改性聚丙烯酰胺的主客体相互作用[J].化学学报,2005(19):74-79.
LI S J, WU F P, LI M Z, et al. Host-guest interaction between water-soluble β -cyclodextrin polymer and hydrophobically [J]. Acta Chimica Sinica, 2005(19): 74-79.
- [12] 路遥,康万利,吴海荣,等.两亲聚合物/ β -环糊精包合体系黏度调控方法[J].高分子材料科学与工程,2016,32(12):98-103.
LU Y, KANG W L, WU H R, et al. Viscosity modulation method of amphiphilic polymer/ β -cyclodextrin inclusion system [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(12): 98-103.
- [13] 任玲玲,田芙蓉,高慧芳,等.聚合物分子量测量方法研究进展[J].塑料科技,2019,47(1):138-145.
REN L L, TIAN F R, GAO H F, et al. Progress in the measurement of polymer molecular weight [J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(1): 138-145.

- [14] MARK J E. Polymer data handbook [M]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009: 329–334.
- [15] 王玲, 吕嫚, 王俊, 等. β -环糊精基刺激响应星形聚合物的制备及响应行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 35–41.
- WANG L, LYU M, WANG J, et al. Synthesis of β -CD-based stimuli-responsive star-shaped polymers and its response behavior response behavior [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 35–41.
- [16] RENARD E, DERATANI A, VOLET G, et al. Preparation and characterization of water soluble high molecular weight *p*-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers [J]. European Polymer Journal, 1997, 33(1): 49–57.
- [17] 俞家楠, 单国荣. 丙烯酰胺类水溶性聚合物共混水溶液黏度模型[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(1): 20–27.
- YU J N, SHAN G R. Viscosity model of acrylamide water-soluble polymer blend aqueous solutions [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2022, 36(1): 20–27.
- [18] 黄锲, 郭秀鹏, 沈建新, 等. 丙烯酰吗啉改性缔合聚合物的合成与性能研究[J]. 中国科技论文, 2021, 16(12): 1319–1323.
- HUANG K, GUO X P, SHEN J X, et al. Synthesis and properties of acryloylmorpholine modified association polymer [J]. China Sciencepaper, 2021, 16(12): 1319–1323.
- [19] KUJAWA P, AUDIBERT-HAYET A, SELBJ, et al. Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions [J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2004, 42(9): 1640–1655.
- [20] 郭兰磊. 超高分子量缔合聚合物溶液的流变特征及微观结构研究[J]. 石油钻采工艺, 2013, 35(5): 97–99.
- GUO L L. Rheological character and the microstructure research on ultra-high molecular weight associating polymer solution [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2013, 35(5): 97–99.

Effect of β -Cyclodextrin on the Viscosity of Amphiphilic Polymers and the Determination of Molecular Weight

SHEN Jingjing^{1,2}, LIU Dexin^{1,2}, SARSENBKULY Bauyrzhan^{1,2}, XU Derong³, LIU Tongjing³, YANG Hongbin^{1,2}, KANG Wanli^{1,2}

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development (China University of Petroleum (East China)), Ministry of Education, Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 3. School of Petroleum, China University of Petroleum-Beijing at Karamay, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

Abstract: In order to explore the effect of cladding β -cyclodextrin (β -CD) on the viscosity and viscosity-average molecular weight of amphiphilic polymers, such as acrylamide, acrylic acid, cetyl allylammonium chloride terpolymer (APC₁₆), the viscosity variation law and influencing factors of β -CD cladding APC₁₆ solution were studied by rheometer. The characteristic viscosity of APC₁₆ inclusion system was determined by Urvkinometer, and then the viscosity-average molecular weight of APC₁₆ without intermolecular interaction was accurately calculated. The results showed that under the condition of 45 °C and 30 g/L salinity, the critical association concentration of APC₁₆ solution shifted to 5300 mg/L when the molar ratio of β -CD and APC₁₆ was 1:2. When the molar ratio of β -CD and APC₁₆ was 1:1 (complete inclusion ratio), the critical association behavior of APC₁₆ solution disappeared. Under the complete inclusion ratio, the viscous flow activation energy of the cladding system was smaller than that of APC₁₆ solution when the temperature increased from 25 °C to 90 °C. The viscosity of the cladding system decreased more gently with the increase of NaCl concentration, while the cladding strength increased. Accordingly, the viscosity-average molecular weight of amphiphilic polymers could be determined by the β -CD inclusion method based on host-guest interaction. The viscosity-average molecular weight of APC₁₆ was 537×10^4 Da, while that of HPAM was 1292×10^4 Da. When the molar ratio of β -CD and APC₁₆ was 1:1 and 2:1, the viscosity-average molecular weight of APC₁₆ was 341×10^4 Da and 358×10^4 Da, respectively. When the molar ratio of β -CD and HPAM was 1:1 and 2:1, the viscosity-average molecular weight of HPAM was 1223×10^4 Da and 1272×10^4 Da, respectively. The viscosity-average molecular weight of HPAM was consistent before and after inclusion. The effectiveness of the legal determination of molecular weight of amphiphilic polymers by the β -CD inclusion method was confirmed. A new method was provided for the contribution of hydrophobic action of amphiphilic polymers to viscosity and molecular weight determination.

Keywords: amphiphilic polymer; β -cyclodextrin; host-guest inclusion; viscosity; viscosity-average molecular weight