



## Synthesis of PS-b-PEG-b-PS Amphiphilic Triblock Copolymer by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Method and Investigation of Inhibitory Effect on Methane Gas Hydrate Formation

A. Mohammadi<sup>1,4</sup>, A. Dashti<sup>2,4\*</sup>, M. Najipoor<sup>3,4</sup>, A. Abdollahi<sup>4,5</sup>

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

3- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

4- Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Oil & Gas Institute, Ferdowsi University of Mashhad

5- Assistant Professor of Polymer Chemistry, Institute for Advanced Studies in basic Sciences Zanjan

Email: [dashti@um.ac.ir](mailto:dashti@um.ac.ir)

### Abstract

*In this research, polystyrene-poly (ethylene glycol)-polystyrene (PS-b-PEG-b-PS) amphiphilic triblock copolymer was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. The results of FTIR and NMR analyses were confirmed the successful synthesis of the presented triblock copolymer. The experiments of hydrate inhibition performance testing were carried out in the presence of methane gas using rocking-cell reactor at initial pressure of 68 bar and 1.5oC, respectively. The potential kinetic inhibitory effect of synthesized PS-b-PEG-b-PS copolymer was investigated at the concentrations of 0.05 and 0.1 wt% and compared with the similar data of commercial inhibitors including polyvinylpyrrolidone (PVP) and Luvicap EG as a polyvinylcaprolactam (PVCap)-based kinetic inhibitor from BASF. The obtained results showed that the synthesized PS-b-PEG-b-PS at concentration of 0.1% wt had about 92% inhibitory performance, while PVP as a commercial inhibitor had up to 84% inhibitory performance. Furthermore, the rate of gas consumption in the presence of the synthesized PS-b-PEG-b-PS was decreased about 6 times compared to Luvicap EG and 2 times less than to PVP one. The synthesized amphiphilic triblock PS-b-PEG-b-PS copolymer by ATRP method could be introduced as a new potential kinetic gas hydrate inhibitor.*

Received: 26 December 2022

Accepted: 10 May 2023

Page Number: 71-86

### Keywords:

Block Copolymer,  
Amphiphile,  
Atom Transfer Radical  
Polymerization (ATRP),  
Kinetic Gas Hydrate  
Inhibitor,  
Methane Gas

### Please Cite this Article Using:

Mohammadi, A., Dashti, A., Najipoor, M., & Abdollahi, A. (2024). Synthesis of PS-b-PEG-b-PS Amphiphilic Triblock Copolymer by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Method and Investigation of Inhibitory Effect on Methane Gas Hydrate Formation. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(133), 71-86, [In Persian].



# سنتر کوپلیمر سه بلوکی دو گانه دوست PS-b-PEG-b-PS به روش بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و بررسی اثر بازدارندگی در تشکیل هیدرات گازی متان

علی محمدی<sup>۱،۴</sup>، علی دشتی<sup>۲</sup>، مهسا ناجی پور<sup>۳،۴</sup>، امین عبداللهی<sup>۵،۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴- آزمایشگاه آزمون های قطعات پلیمری (RPT Lab.)، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد

۵- استادیار شیمی پلیمر، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان

پیام نگار: [dashti@um.ac.ir](mailto:dashti@um.ac.ir)

## چکیده

در این پژوهش، کوپلیمر سه بلوکی دو گانه دوست پلی استایرن- پلی اتیلن گلاکول- پلی استایرن (PS-b-PEG-b-PS) با استفاده از روش ATRP سنتز شد. با استفاده از نتایج آنالیزهای FTIR و NMR سنتز موفقیت آمیز این کوپلیمر سه بلوکی تأیید شد. آزمایش های بررسی عملکرد بازدارندگی تشکیل هیدرات در حضور گاز متان و داخل راکتور نوسانی الاکلنگی در فشار اولیه ۶۸ بار و دمای ۱/۵ درجه سلسیوس انجام شد. پتانسیل تأثیر بازدارندگی سینتیکی کوپلیمر سنتز شده PS-b-PEG-b-PS در غلظت های ۰/۵ و ۰/۱ درصد وزنی بررسی شد و با داده های مشابه بازدارنده های تجاری شامل پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و Luvicap EG به عنوان یک بازدارنده سینتیکی بر پایه پلی وینیل کاپرولاکتام (PVCap) ساخت شرکت BASF مقایسه شد. نتایج نشان داد که کوپلیمر سنتز شده PS-b-PEG-b-PS در غلظت ۰/۱ وزنی تا حدود ۹۲ درصد عملکرد بازدارندگی داشته، در حالی که پلیمر PVP به عنوان یک بازدارنده تجاری تا ۸۴ درصد عملکرد بازدارندگی داشته است. به علاوه، سرعت مصرف گاز در حضور کوپلیمر سنتز شده PS-b-PEG-b-PS تا ۶ برابر نسبت به Luvicap EG و تا ۲ برابر نسبت به PVP کاهش نشان داد. کوپلیمر دو گانه دوست سه بلوکی PS-b-PEG-b-PS سنتز شده با روش ATRP می تواند به عنوان یک بازدارنده بالقوه جدید سینتیکی هیدرات گازی معرفی شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۲۰

شماره صفحات: ۷۱ تا ۸۶

## کلیدواژه ها:

کوپلیمر بلوکی،

دو گانه دوست،

بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP)،

بازدارنده سینتیکی هیدرات گازی،

گاز متان

\* مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

استناد به مقاله:

محمدی، علی، دشتی، علی، ناجی پور، مهسا، و عبداللهی، امین. (۱۴۰۳). سنتر کوپلیمر سه بلوکی دو گانه دوست PS-b-PEG-b-PS به روش بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و بررسی اثر بازدارندگی در تشکیل هیدرات گازی متان، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۳)، ۷۱-۸۶.

۱. مقدمه

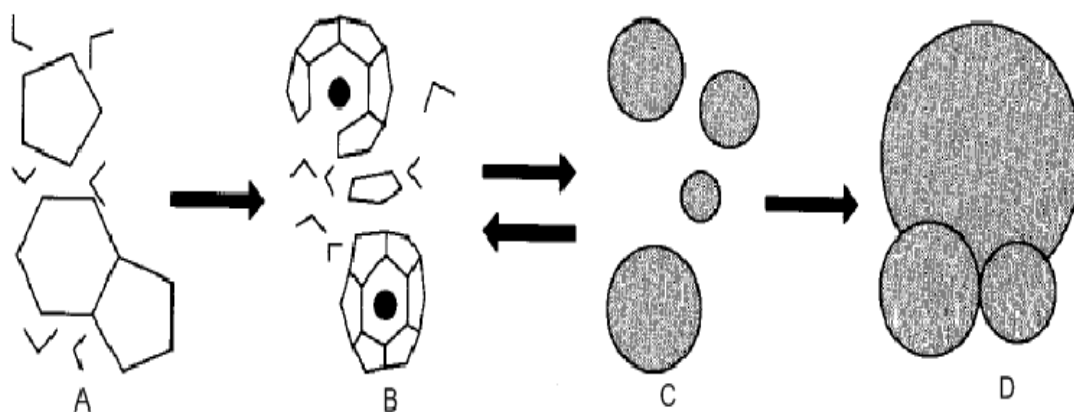
وجه تمایز این سه ساختار در شکل مکعب‌ها، قطر قفس و عدد هیدرات است [۱۴-۱۱].

سینیتیک تشکیل هیدرات شامل دو مرحله هسته‌زایی و رشد است. هسته‌گذاری هیدرات فرایندی است که در طی آن خوشه‌های کوچک تشکیل شده از آب و گاز (هسته‌های هیدرات) رشد می‌کنند و در محلول پراکنده می‌شوند تا به اندازه‌ای بحرانی برای رشد مداوم بلورهای هیدرات برسند. از آنجایی که شروع هیدرات معمولاً از فصل مشترک بخار-مایع آغاز می‌شود، مدل‌های مولکولی هسته‌زایی هیدرات روی سطح محل توجه است. شکل (۱) تصویر مفهومی از هسته‌زایی هیدرات، سازوکار خوشه‌ای ناپایدار است. مطابق مدل مذکور، با تجمع خوشه‌های ناپایدار در فصل مشترک هسته‌زایی اتفاق می‌افتد [۱۸].

برای تشکیل هیدرات ۴ عامل نقش اساسی دارند: ۱- مولکول‌های آب ۲- مولکول‌های گاز ۳- دمای پایین ۴- فشار بالا. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات باید در این ۴ عامل اختلال ایجاد شود. روش‌های متفاوتی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات ارائه شده‌است که عبارتند از ۱- کنترل فشار ۲- گرمادهی/عایق بندی ۳- حذف آب ۴- روش‌های شیمیایی مثل تزریق بازدارنده‌ها.

هیدرات‌های گازی از ترکیب آب و گاز در دمای پایین و فشار بالا تشکیل می‌شوند و از نظر ظاهری بلورین و شبیه به یخ هستند. بلورهای هیدرات از قرارگرفتن مولکول‌های گازی در بین حفره‌های ایجادشده با مولکول‌های آب و تشکیل پیوند با آن‌ها ایجاد می‌شوند [۴-۱]. شاید بتوان گفت که بزرگ‌ترین کاستی تشکیل هیدرات، گرفتگی لوله‌هاست. از همین رو، باید از تشکیل این هیدرات‌ها جلوگیری شود؛ زیرا هزینه‌های رفع انسداد و گرفتگی لوله‌ها بالا و فرایندی بلندمدت است [۵]. هرچند در برخی از موارد از هیدرات‌های گازی می‌توان به‌عنوان یک منبع بالقوه انرژی یا برای شیرین‌سازی آب دریا، تغلیظ محلول‌ها و یا برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز استفاده کرد؛ اما در اغلب موارد تشکیل هیدرات عاملی مزاحم و نامطلوب به حساب می‌آید [۱۰-۶].

باتوجه به اندازه مولکول‌های گاز، سه نوع ساختار بلوری H,II,I برای هیدرات‌های گازی وجود دارد، تعداد حفره‌ها در هر ساختار با یکدیگر متفاوت است؛ هیدرات با ساختار I از مولکول‌هایی با اندازه ۴/۱ تا ۵/۹ آنگستروم تشکیل می‌شود، ولی ساختار II از گازهایی با اندازه مولکولی کوچک‌تر از ۴/۱ یا بزرگ‌تر از ۵/۹ آنگستروم تشکیل می‌شود. ساختار H نیاز به هر ۲ مولکول بزرگ و کوچک دارد.



شکل ۱. مدل طرحواره رشد خوشه‌های هیدرات: (a) تولید هیدرات بدون حل شدن گاز (b) تشکیل خوشه‌های ناپایدار با حلالیت گاز در آب (c) افزایش بی‌نظمی با تراکم خوشه‌های ناپایدار (d) رسیدن تراکم به اندازه بحرانی و رشد [۱۸].

Figure 1. Schematic of the growth of hydrate clusters. (a) Hydrate production without gas (b) Formation of unstable clusters with gas solubility in water. (c) Increasing disorder with the density of unstable clusters. (d) Reaching density to critical size and growth [18].

بازدارنده‌های شیمیایی شامل دو گروه بازدارنده‌های ترمودینامیکی و بازدارنده‌های با دوز مصرف کم (LDHIs)<sup>۱</sup> هستند [۱۹-۱۵]. بازدارنده‌های با دوز مصرف کم شامل بازدارنده‌های سینتیکی و بازدارنده‌های ضد تجمعی هستند. بازدارنده‌های ترمودینامیکی خط تعادل ترمودینامیکی را جابه‌جا می‌کنند و در واقع شرایط تشکیل هیدرات را سخت‌تر می‌کنند؛ به عبارت بهتر در حضور این بازدارنده‌ها برای تشکیل هیدرات به دمای پایین‌تر و فشار بالاتر نیاز است. از معمول‌ترین این بازدارنده‌ها می‌توان به متانول، اتیلن گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول اشاره کرد. بازدارنده‌های ترمودینامیکی با دوز زیادی به آب اضافه می‌شوند (حدود ۵۰ درصد وزنی) که همین مورد در کنار هزینه‌های عملیاتی بالا و ملاحظات زیست‌محیطی، مشکلات استفاده از این بازدارنده‌ها در صنایع نفت و گاز است. بازدارنده‌های با دوز مصرف کم در غلظت‌های کمتر از یک درصد وزنی استفاده می‌شوند. این بازدارنده‌ها به جای تغییر در شرایط تشکیل هیدرات، موجب تأخیر در تشکیل هسته‌های هیدرات و کند شدن سرعت رشد این هسته‌ها می‌شوند [۲۳-۱۹]. بازدارنده‌های سینتیکی (KHIs)<sup>۲</sup> ترکیبات پلیمری محلول در آب هستند که با جذب در سطح بلورهای هیدرات در حال رشد، سطح حفره‌های تکمیل‌نشده هیدرات را پوشش می‌دهند و مانع از ورود مولکول‌های گاز به درون شبکه‌ها می‌شوند، سازوکار دیگری که برای بازدارنده‌های سینتیکی پیشنهاد شده بر این اساس است که مولکول‌های بازدارنده باعث ایجاد اغتشاش روی ساختار آب می‌شوند که از این راه سرعت رشد هیدرات را کم می‌کنند. کاربرد بازدارنده‌های سینتیکی به دلیل دوز پایین مصرف و ویژگی‌های محیط زیستی و سمی نبودن آن‌ها در سال‌های اخیر گسترش یافته است [۲۸-۲۴].

به طور معمول، در بازدارنده‌های سینتیکی برای عملکرد مناسب باید گروه‌های عاملی آب‌دوست و آب‌گریز وجود داشته باشند. بازدارنده‌های سینتیکی برای این که بهتر جذب شوند، ابتدا باید قابلیت انحلال در آب و نیز توانایی جذب شدن روی سطح قطبی بلور هیدرات را که از مولکول‌های آب تشکیل شده، داشته باشند. پلیمر با گروه‌های آب‌دوست با مولکول‌های آب به وسیله پیوند واندروالسی واکنش می‌دهد، در نتیجه این پیوند پر کردن فضاها با مولکول‌های مهمان گاز سخت می‌شود. اجزای آب‌دوست باعث از بین رفتن

آرایش و نظم مولکول‌های آب قبل از تشکیل هیدرات می‌شوند [۳۰ و ۲۹].

به تازگی بازدارنده‌های سینتیکی سنتزی بسیار طرفدار دارند. از این رو بسیاری از محققان در تلاش هستند تا با به کارگیری روش‌های نوین سنتز پلیمرها بتوانند پلیمرهایی دوگانه‌دوست با خاصیت بازدارندگی از تشکیل هیدرات و دوست‌دار محیط زیست و مقرون به صرفه معرفی کنند. در یکی از این پژوهش‌ها، رجبپوت و همکارانش کوپلیمرهای بلوکی متشکل از زنجیره‌های کوتاه پلی‌استایرن (PS) و پلی‌فنیلن سولفید (PPFS) همراه با زنجیره‌های نسبتاً طولانی پلی‌وینیل کاپرولاکتام (PVCap) و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) به منظور آزمایش عملکرد آن‌ها به عنوان بازدارنده‌های هیدرات متان سینتیکی سنتز کردند. سنتز کوپلیمرها در این پژوهش براساس روش RAFT انجام شد. در حضور PVCap نسبت به آب خالص تا ۵۳ درصد عملکرد بازدارندگی در کاهش سرعت رشد بلورهای هیدرات بهبود پیدا کرد. با اضافه شدن پلی‌استایرن به عنوان گروه انتهایی به PVCap میزان آب‌گریزی این بازدارنده بیشتر و عملکرد بازدارندگی تا ۶۵٪ ارتقا یافت. همین‌طور برای افزایش میزان آب‌گریزی یک گروه انتهایی PPFS که میزان آب‌گریزی بیشتری نسبت به PS دارد به PVCap اضافه شد و عملکرد بازدارندگی به ۷۳٪ نسبت به آب خالص رسید [۳۱]. در پژوهشی دیگر، کوپلیمر پیوندی پلی‌وینیل الکل-اکریل آمید با دو سامانه آغازگر سربک آمونیوم نترات و رداکس آمونیوم پرسولفات/سدیم متابی سولفیت به دست جعفری و همکارانش سنتز شد. اثر بازدارندگی این کوپلیمرها در مخلوط گازی متان-پروپان بررسی شد. به کمک آزمون FTIR و TGA سپارش پیوندی تأیید شد. در این بررسی کوپلیمر سنتز شده به وسیله سامانه آغازگر دوم عملکرد بهتری داشت و تا ۲۹٪ نسبت به آب خالص سرعت رشد متوسط هیدرات کاهش یافت [۱۰].

یکی از روش‌های تهیه پلیمرهایی با ساختارهای مشخص سپارش رادیکال کنترل شده/زنده است که در دو دهه اخیر بسیار محل توجه قرار گرفته است. در سپارش رادیکالی زنده، سپارش هه زنجیره‌ها به طور آنی شرو می‌شوند و هم‌زمان نیز رشد می‌کنند، بدون این که واکنش‌های شکست زنجیره‌ای مانند خاتمه و انتقال رخ دهد. همین عامل کنترل شرایط واکنش و همین‌طور پیش‌بینی ساختار و ویژگی

1. Low Dosage Hydrate Inhibitors (LDHIs)  
2. Kinetic Hydrate Inhibitors (KHIs)

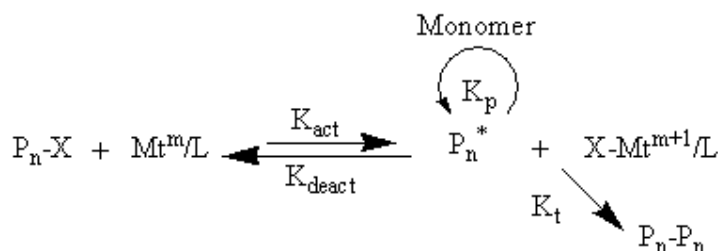
متداول‌ترین فلزهای مورد استفاده هستند.) پلیمرها در ATRP از واکنش مونومرها با رادیکال‌های درحال انتشار تشکیل می‌شوند. رادیکال‌ها نیز از راه یک فرایند برگشت‌پذیر اکسایش-احیای کاتالیزوری میان آلکیل هالید و کمپلکس فلز واسطه تولید می‌شوند [۴۰].

در سال ۱۹۹۸ جانکوا و همکارانش [۴۱] کوپلیمر سه‌بلوکی دوگانه دوست پلی‌استایرن- پلی‌اتیلن گلاکول- پلی‌استایرن (PS-PEG-PS) را به روش ATRP سنتز کردند. نتایج پژوهش نشان داد که دو نوع ماکروآغازگر PEG-Br و PEG-Cl در ATRP به منظور تهیه کوپلیمر سه‌بلوکی با مونومر استایرن کارآمد هستند. علاوه بر این، کوپلیمرهای سه‌بلوکی PS-PEG-PS با ساختار کنترل شده که قبلاً به وسیله سپاراش مستقیم ماکروآغازگر انجام نشده بود، به طور موفقیت‌آمیز سنتز و شناسایی شدند. شیووا و همکارانش [۴۲] سنتز کوپلیمر دوگانه دوست پلی‌استایرن- پلی‌اتیلن اکساید- پلی‌استایرن (PS-PEO-PS) با روش ATRP را انجام دادند. در این پژوهش از CuCl به عنوان کاتالیست فلزی و bpy به عنوان لیگاند استفاده شد، سنتز در دمای ۱۴۰°C به مدت ۱۴ ساعت انجام شد. کوپلیمرهای سه‌بلوکی با آزمون‌های FTIR، NMR و GPC شناسایی شدند. نتایج نشان داد که وقتی میانگین وزن مولکولی عددی ماکروآغازگرها از ۲۰۰۰ به ۱۰۰۰۰ افزایش یافت، توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای سه‌گانه تقریباً از ۱/۴۹ به ۱/۰۷ کاهش یافت و سرعت سپاراش بسیار کندتر شد.

نهایی پلیمر به دست آمده را دشوار می‌کند [۳۳ و ۳۲]. به همین دلیل، اکثر پلیمرها تحت شرایط قابل کنترل‌تر، با استفاده از فرایندهای سپاراش رادیکالی تهیه می‌شوند که منجر به ساختارهای کنترل شده ضعیف می‌شود [۳۴]. روش‌های سپاراش رادیکالی کنترل شده (CRP)<sup>۱</sup> که طی ۱۰ تا ۱۵ سال گذشته توسعه یافته‌اند، امکان آماده‌سازی بسیاری از مواد پلیمری را با ساختارهای مشخص فراهم می‌کنند [۳۵]. امروزه روش‌های مختلفی برای این نوع سپاراش توسعه یافته‌اند که شامل سپاراش با واسطه نیتروکسید (NMP)<sup>۲</sup>، سپاراش رادیکالی انتقال اتم (ATRP)<sup>۳</sup> و سپاراش انتقال زنجیر برگشت‌پذیر جدایشی-افزایشی (RAFT)<sup>۴</sup> هستند [۳۶].

در میان این روش‌ها سپاراش رادیکالی انتقال اتم (ATRP) در حال حاضر یکی از متداول‌ترین و پرکاربردترین روش CRP برای تهیه پلیمرهایی با ساختارهایی مشخص و پیچیده است. برتری‌های این روش بی‌نیازی از تجهیزات آزمایشی پیچیده، قابلیت کاربرد در محیط‌های گوناگون، شرایط سپاراش قابل کنترل، قابلیت استفاده از اکثر مونومرها و در دسترس بودن مواد است [۳۷-۳۹]. از پلیمرهای سنتز شده با روش ATRP می‌توان در صنایع الکترونیک، کامپوزیت‌ها، اپوکسی‌ها، الاستومرها، پوشش‌ها، چسب و جداسازی استفاده کرد.

فرایند ATRP کاتالیزوری است. سازوکار سنتز ATRP در شکل (۲) نشان داده شده است. این نوع سپاراش می‌تواند با بسیاری از کمپلکس‌های فلزهای واسطه‌ای ردوکس انجام شود (Cu<sup>I</sup> و Cu<sup>II</sup>)



شکل ۲. سازوکار سنتز پلیمر با روش ATRP [۴۰].

Figure 2. Mechanism of polymer synthesis by ATRP method [40].

1. Controlled Radical Polymerization (CRP)
2. Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP)
3. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)
4. Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT)



شکل ۳. تصویر راکتور نوسانی الکتریکی مورد استفاده برای آزمون‌های هیدرات گازی.

Figure 3. Schematic of the rocking-cell reactor used for gas hydrate tests.

برای سنتز کوپلیمر سه‌بلوکی PS-b-PEG-b-PS، کاتالیست فلزی Cu(I)Br (خلوص ۹۸ درصد)، لیگاند PMDETA (N,N,N',N'',N''')، لیگاند Pentamethyldiethylenetriamine، (خلوص ۹۹ درصد) و مونومر استایرن (خلوص ۹۹ درصد، گرید سنتز) همگی مربوط به سیگما آلدريج استفاده شدند. به منظور تهیه ستون آلومینا از آلومینیوم اکساید فعال شده پودری با اندازه ذرات ۶۰-۴۰ nm استفاده شد. سدیم بی کربنات و سدیم سولفات خشک از منابع رایج و در دسترس تهیه شدند.

## ۲-۲ سنتز

### ۱-۲-۲ سنتز ماکروآغازگر PEG-Br

سنتز ماکروآغازگر PEG-Br بدین شرح انجام شد: ابتدا ۱۰ گرم پلی اتیلن گلیکول خشک شده به همراه ۵۰ ml دی کلرومتان درون بالن سه دهانه ته گرد ریخته شد. پس از انحلال پلی اتیلن گلیکول، مقدار ۰/۷ ml تری اتیلن آمین به ظرف واکنش اضافه شد و درون حمام یخ قرار گرفت. پس از سرد شدن تا دمای صفر درجه سلسیوس مقدار ۰/۷۷ ml BIBB به صورت قطره ای به آرامی به محلول واکنش در حال همزدن اضافه شد. واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط ادامه پیدا کرد. پس از اتمام واکنش، محلول به مدت ۲۴ ساعت زیر هود قرار گرفت و به منظور خالص سازی با سدیم بی کربنات خشک سه بار شست و شو داده شد. محلول شست و شو داده شده فیلتر و به منظور حذف حلال، خشک و پس از سه روز پودر محصول نهایی جمع آوری شد. تصویر طرحواره سنتز و ساختار ماکرو آغازگر در شکل (۴) آمده است.

ژن و همکارانش [۴۳] کوپلیمر بلوک پلی وینیل کاپرولاکتام-اکریل آمید (PVCap-co-AM) را با استفاده از روش انتقال اتم معکوس (RATRP) سنتز کردند. آنان از  $CuCl_2$  به عنوان کاتالیست فلزی و از Dpy به عنوان لیگاند استفاده کردند. ساختار کوپلیمر با آزمون های NMR و FTIR تأیید شد. سپس عملکرد بازدارندگی این کوپلیمر در تشکیل هیدرات متان بررسی و با بازدارنده های تجاری مقایسه شد. در حضور این بازدارنده با غلظت ۲ درصد وزنی، زمان القای تشکیل هیدرات تا حدود ۳۸ ساعت افزایش یافت.

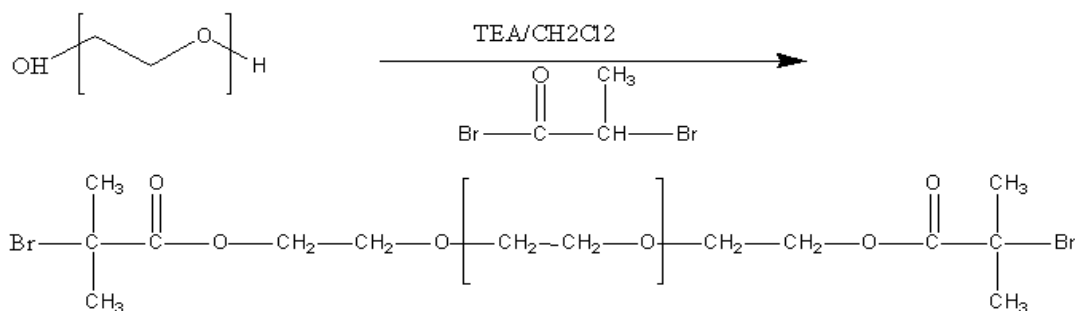
در پژوهش حاضر، کوپلیمر سه‌بلوکی پلی استایرن- پلی اتیلن گلیکول- پلی استایرن (PS-b-PEG-PS) با روش ATRP به منظور ارزیابی عملکرد بازدارندگی آن روی تشکیل هیدرات گاز متان سنتز شد. این برای نخستین بار است که از این کوپلیمر به عنوان بازدارنده هیدرات گازی متان به منظور تأخیر در هسته‌زایی ذرات هیدرات و کاهش سرعت رشد این ذرات استفاده می‌شود. با توجه به خصوصیات آب‌گریز و آب‌دوست این کوپلیمر با بررسی عملکرد بازدارندگی آن می‌توان به اهمیت وجود خاصیت دوگانه آب‌دوست-آب‌گریز در بهبود عملکرد بازدارنده های سنتزی جدید دست پیدا کرد.

## ۲. آزمایش‌های تجربی

### ۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

برای آزمایش‌های تشکیل هیدرات از گاز متان با خلوص ۹۹٪ و از آب دی‌نویزه برای محلول سازی استفاده شد. بازدارنده های تجاری مورد استفاده پلی وینیل پیرولیدون (PVP) سیگما آلدريج (خلوص ۹۹٪، پودر سفید رنگ) و Luvicap EG مربوط به شرکت BASF (مایع غلیظ زرد رنگ) است. کوپلیمر سه‌بلوکی پلی استایرن- پلی اتیلن گلیکول- پلی استایرن (PS-b-PEG-b-PS) مطابق روشی که در ادامه توضیح داده می‌شود، سنتز شد. در شکل (۳)، تصویر راکتور الکتریکی برای انجام آزمون های تشکیل هیدرات گازی (در محل آزمایشگاه آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد) آورده شده است.

به منظور سنتز ماکروآغازگر PEG-Br از BIBB ( $\alpha$ -Bromoisobutryl bromide، خلوص ۹۸ درصد، سیگما آلدريج) و کاتالیست TEA (خلوص ۹۹ درصد، سیگما آلدريج) و PEG (وزن مولکولی ۴۰۰۰، گرید سنتز، سیگما آلدريج) استفاده شد. همین طور



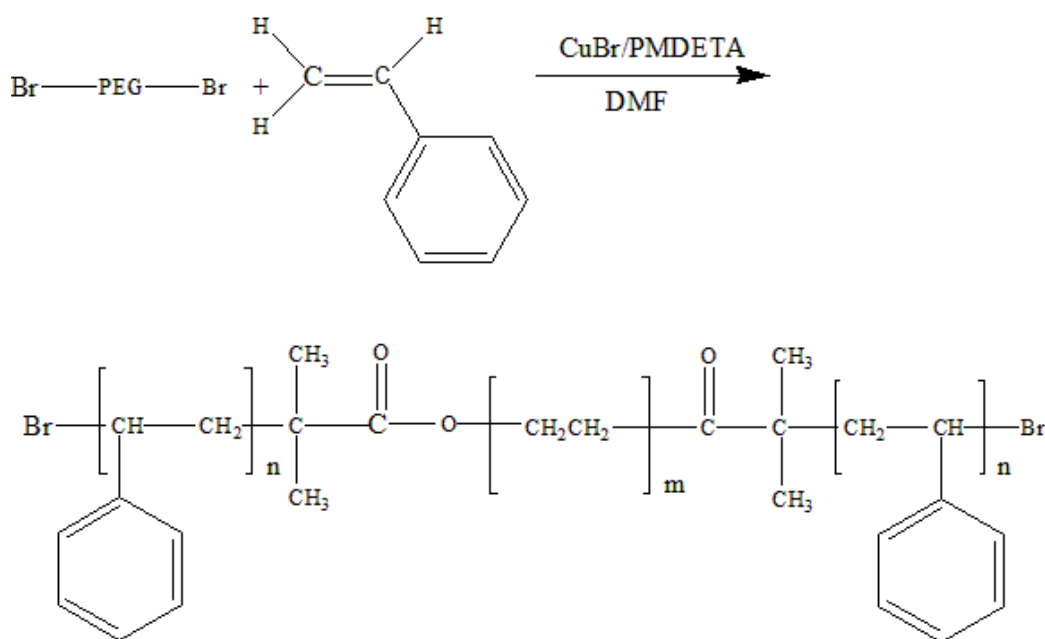
شکل ۴. مراحل سنتز و ساختار ماکروآغازگر نهایی Br-PEG-Br.

Figure 4. Synthesis steps and structure of the final Br-PEG-Br macroinitiator.

۹۵٪ به واکنش اضافه شد. در آخر مقدار ۰/۵ گرم از ماکروآغازگر PEG-Br که پیشتر سنتز شده بود، به واکنش اضافه شد. در تمامی مراحل محلول واکنش تحت تصفیه با گاز نیتروژن قرار گرفتند. ظرف واکنش درون حمام روغن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. بعد از بسپارش، محلول واکنش رقیق شد و برای حذف مس دو بار از ستون آلومینا عبور داده شد. پس از خالص‌سازی، به منظور حذف DMF محلول درون آون خلأ خشک شد. در نهایت، محصول پلیمر خام جمع‌آوری شد.

### ۲-۲-۲ سنتز کوپلیمر سه‌بلوکی PS-b-PEG-b-PS

سنتز کوپلیمر سه‌بلوکی PS-b-PEG-b-PS به روش بسپارش رادیکالی انتقال اتم مشابه پژوهش‌های گزارش شده پیشین انجام شد [۴۰]. مراحل بسپارش در شکل (۵) نشان داده شده است. ابتدا درون یک شیشه پنی‌سیلین ۲۵ ml مقدار ۰/۰۷۲ گرم مس بروماید ( $0.5\text{ mmol}$ ،  $0.104\text{ ml}$ ) لیگاند PMDETA ( $0.5\text{ mmol}$ )، و  $1/35\text{ ml}$  مقدار ۰/۰۸۶۶ گرم و  $6/75\text{ ml}$  حلال DMF ریخته شد. مقدار ۱/۳۵ ml مونومر استایرن شست‌وشو داده شده با محلول سدیم هیدروکسید



شکل ۵. مراحل سنتز و ساختار نهایی کوپلیمر PS-PEG-PS.

Figure 5. Synthesis steps and final structure of PS-PEG-PS copolymer.

## ۲-۳ شناسایی

آزمون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ( $^1\text{H-NMR}$ ) با دستگاه Nuclear Magnetic Resonance و مدل Bruker AVANCE3 3-300 MHz با استفاده از حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) انجام شد. از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR, Avatar 370 Nicolet,) در طول بازه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از قرص KBr برای تأیید ساختار ماکروآغازگر سنتز شده، استفاده شد.

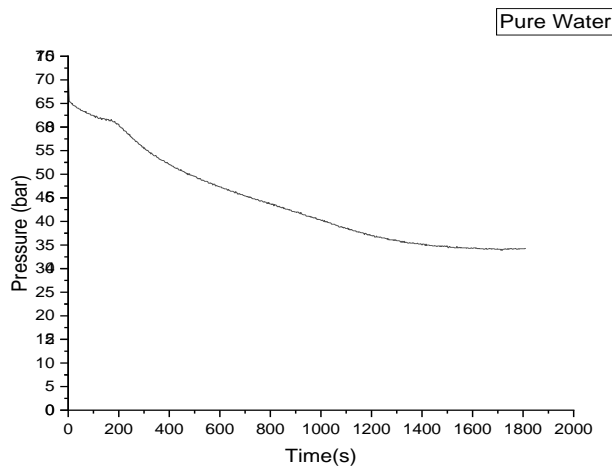
## ۲-۴ روش انجام آزمایش‌های بازدارندگی

در این پژوهش، برای انجام آزمون‌های بازدارندگی از گاز متان استفاده و آزمایش‌های بازدارندگی تشکیل هیدرات گازی در راکتور الاکلنگی (شکل ۳) انجام شد. در هر آزمایش، مقدار مشخص از کوپلیمر سنتز شده با غلظت مورد نظر در ۷۵ cc آب دیونیزه حل و به درون راکتور با حجم ۱۰۳ cc تزریق شد. دمای راکتور به وسیله یک سیرکولاتور متصل به آن کنترل شد و بعد از رسیدن دمای محلول درون راکتور به  $1/5^\circ\text{C}$ ، گاز متان تا فشار ۶۸ bar به درون راکتور تزریق و داده‌های آزمایش در سامانه ثبت شد. روش آزمون‌های انجام شده در این پژوهش از نوع دما ثابت بوده و لذا در تمام آزمایش‌ها دما  $1/5^\circ\text{C}$  و فشار اولیه تمامی آزمایش‌ها برابر و ۶۸ bar بوده است.

در لحظه اول تزریق گاز در نمودار فشار برحسب زمان، افت فشاری

ناگهانی رخ داد که مربوط به انحلال گاز بود. بعد از این افت، مقادیر فشار ثابت شد و با شیب بسیار کمی کاهش یافت، پس از مدت زمانی که بستگی به عملکرد بازدارنده دارد، یک افت شدید ناگهانی دیگر در مقادیر فشار دیده شد. مدت زمان لازم برای این افت شدید فشار از لحظه تزریق گاز، به عنوان زمان القای بازدارنده ثبت شد. در شکل (۶) نمودار فشار برحسب زمان آزمون هیدرات گازی متان در حضور آب خالص نشان داده شده است. از این نمودار می‌توان لحظه افت فشار ناگهانی را که مربوط به رشد هیدرات است مشاهده کرد.

با استفاده از معادله پینگ رابینسون داده‌های فشار مربوط به آزمایش‌های تشکیل هیدرات به مول تبدیل شد و میزان گاز مصرفی در هر آزمایش مشخص شد. افت فشار تا رسیدن به فشار تعادلی ادامه داشت و در این مدت داده‌های فشار برحسب زمان در نرم‌افزار ثبت شد. با رسیدن فشار راکتور به فشار تعادلی آزمایش به پایان رسید. سرعت مصرف گاز نیز به عنوان معیاری دیگر از عملکرد بازدارنده با مشتق‌گیری از تابع مول مصرفی گاز برای زمان‌هایی که میزان مصرف گاز به  $0/1$  و  $0/5$  مقدار نهایی یعنی مقداری که در آن فشار به فشار تعادلی رسید، گزارش شد. در واقع زمان القا بیانگر این است که بازدارنده تا چه حد توانسته هسته‌زایی هیدرات را به تأخیر بیندازد و سرعت مصرف گاز بیانگر سرعت رشد بلورهای هیدرات است. هرچه زمان القا بیشتر و سرعت مصرف گاز کم تر باشد عملکرد بازدارنده با این ویژگی‌ها بهتر است.



شکل ۶. تغییرات فشار برحسب زمان در آزمایش تشکیل هیدرات برای آب خالص.

Figure 6. Pressure changes over time of hydrate formation experiment for pure water.

### ۳. نتایج و بحث

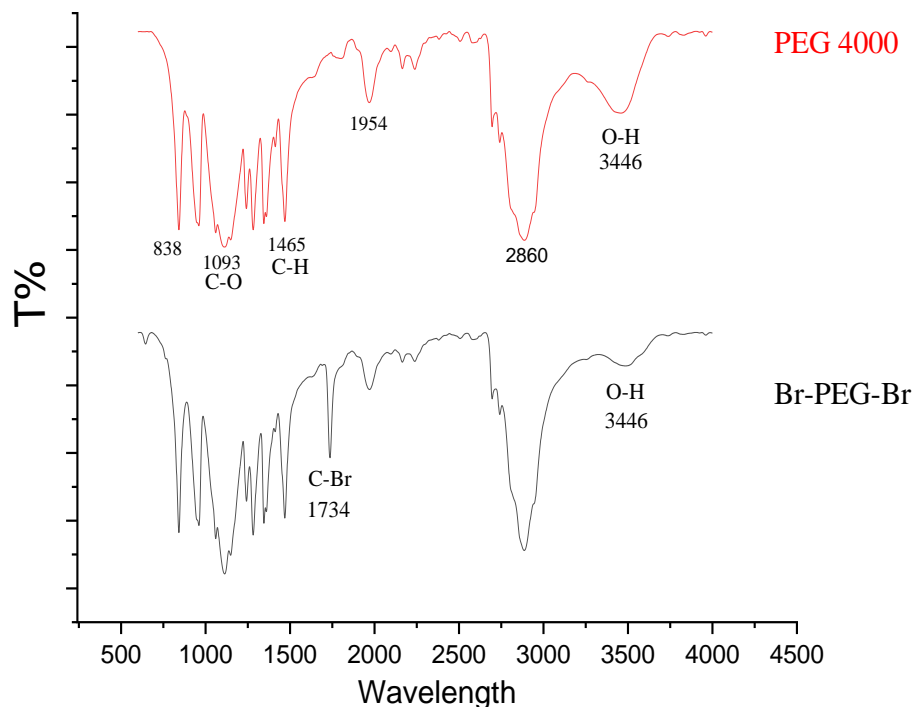
#### ۱-۳ سنتز ماکروآغازگر و کوپلیمر PS-b-PEG-b-PS

در شکل (۷) نتایج آنالیز FTIR مربوط به پلی‌اتیلن گلیکول و ماکروآغازگر PEG-Br نشان داده شد.

در طیف PEG، پیک مشاهده‌شده در  $3446\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل انتهایی (O-H) است. پیک موجود در  $2860\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی  $\text{sp}^3$  پیوند C-H است. پیک  $1465\text{ cm}^{-1}$  باند کششی C-H را نشان می‌دهد. در  $1105\text{ cm}^{-1}$  پیوند ارتعاشی کششی مربوط به C-O وجود دارد. پیوند C-O-C در  $1100\text{ cm}^{-1}$  مشخص شده است. پس از انجام واکنش و سنتز ماکروآغازگر، در طیف FTIR آن، پیوند موجود در  $3446\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل انتهایی (O-H) ضعیف‌تر شده که نشان‌دهنده انجام واکنش و جای‌گزینی گروه‌های هیدروکسیل با Br

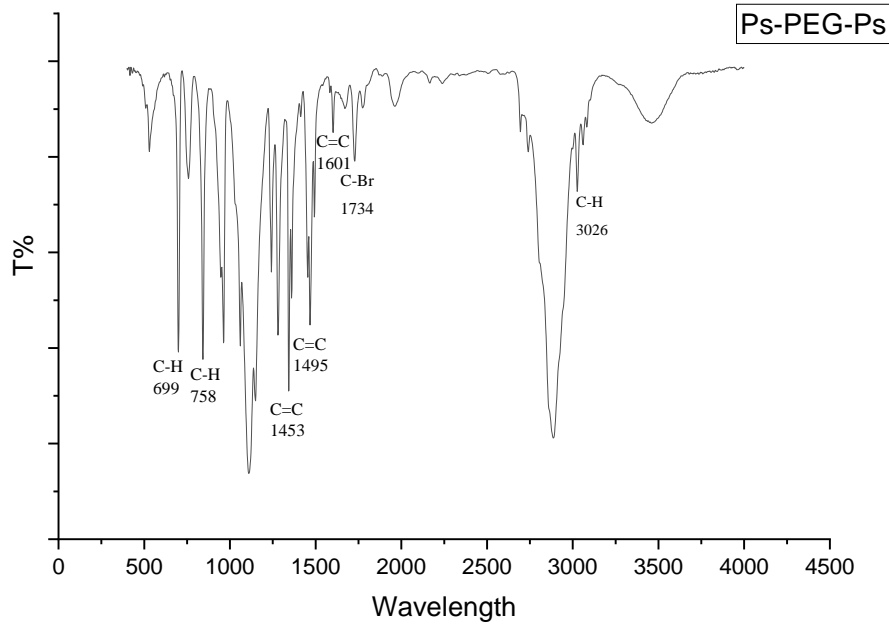
است. همین‌طور بعد از انجام واکنش، پیوند کششی انتهایی آلکیل بروماید (C-Br) در  $1734\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

شکل (۸) نتایج آنالیز FTIR مربوط به PS-PEG-PS را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل، مشخص است پیک موجود در  $3026\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی C-H آروماتیک است. علاوه بر این پیک‌های موجود در  $1601\text{ cm}^{-1}$ ،  $1493$  و  $1453\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی C=C آروماتیک هستند. این پیک‌ها حضور حلقه بنزن در استایرن را تأیید می‌کنند. پیک‌های موجود در  $758\text{ cm}^{-1}$  و  $699\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند خمشی C-H هستند که نشان‌دهنده تنها یک استخلاف در حلقه بنزنی هستند. علاوه بر این پیک موجود در  $1734\text{ cm}^{-1}$  حضور گروه انتهایی C-Br را در کوپلیمر سنتز شده به خوبی نشان می‌دهد. نتیجه این آزمون ساختار کوپلیمر سه‌بلوکی PS-b-PEG-b-PS را تأیید می‌کند.



شکل ۷. نتایج FTIR مربوط به پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) و ماکروآغازگر PEG-Br.

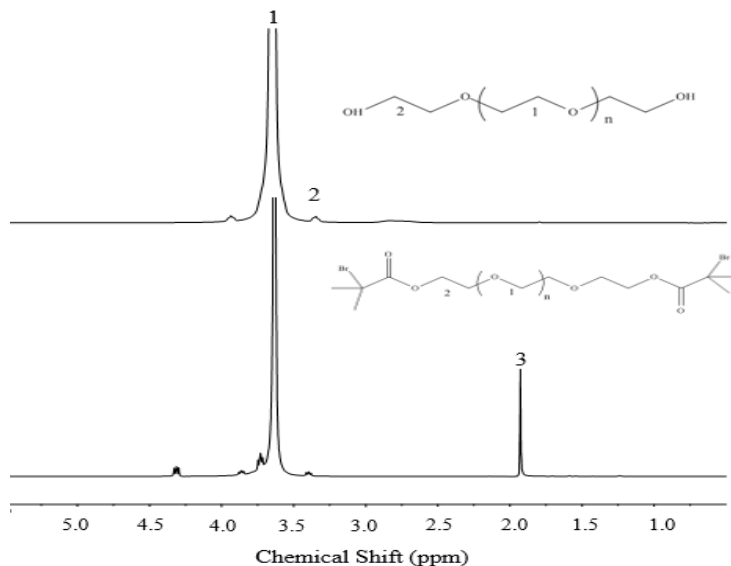
Figure 7. FTIR results related to polyethylene glycol (PEG) and PEG-Br macroinitiator.



شکل ۸. نتایج FTIR مربوط به کوپلیمر PS-PEG-PS.  
Figure 8. FTIR results related to PS-PEG-PS copolymer.

در شکل (۹) طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به PEG و ماکروآغازگر PEG-Br سنتز شده نشان داده شده است. مطابق با این نتایج پیک موجود در حدود ۳/۴ ppm در هر دو ماده PEG و PEG-Br مربوط به پروتون‌ها در گروه‌های متیلن ساختار این دو ماده است. در ماکروآغازگر PEG-Br، پیک‌های موجود در ۱/۷۵ ppm و همین‌طور

۴/۴۵ ppm به ترتیب نشان‌دهنده پروتون‌های موجود در گروه‌های متیل انتهای زنجیر و پروتون‌های متیلن متصل به واحد استری هستند. نتایج این آزمون به همراه آزمون FTIR ساختار ماکروآغازگر سنتز را به خوبی تأیید می‌کند.



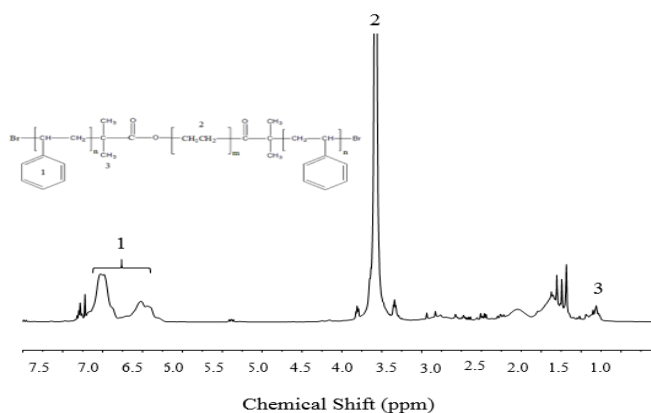
شکل ۹. نتیجه آزمون  $^1\text{H-NMR}$  (a) PEG و (b) ماکروآغازگر PEG-Br.  
Figure 9. NMR results of a) PEG and b) PEG-Br macroinitiator.

در بازدارندگی از تشکیل هسته هیدرات متان ضعیف بوده‌است و در غلظت ۰/۰۵ درصد وزنی تقریباً عملکردی مشابه به آب خالص دارد؛ اما در غلظت ۰/۱ درصد وزنی عملکرد بهتری داشته و زمان القا را تا ۳۵۲ ثانیه افزایش داده‌است. همچنین Luvicap EG نسبت به PVP عملکرد بهتری در به تأخیر انداختن هسته‌زایی هیدرات داشت و زمان القا در حضور ۰/۱ درصد وزنی از این بازدارنده تا ۷۲۰ ثانیه افزایش یافت. با اضافه‌شدن کوپلیمر PS-PEG-PS، زمان القای تشکیل هیدرات متان از ۱۶۲ ثانیه برای آب خالص تا ۳۶۴ ثانیه برای غلظت ۰/۰۵ درصد وزنی و تا ۴۶۰ ثانیه برای غلظت ۰/۱ درصد وزنی افزایش یافت که عملکرد بهتری از PVP در هر ۲ غلظت و از Luvicap EG در غلظت ۰/۰۵ به‌عنوان ۲ بازدارنده معروف تجاری داشت. آزمون‌های بازدارندگی هیدرات برای محاسبه زمان القا در حضور هر بازدارنده ۳ بار تکرار و زمان القا به‌صورت میانگین گزارش شد.

نتیجه آنالیز آزمون  $^1\text{H-NMR}$  کوپلیمر سه‌بلوکی PS-PEG-PS سنتز شده در شکل (۱۰) نشان داده شده‌است. باتوجه به ساختار کوپلیمر نشان داده شده در شکل (۵)، پیک‌های موجود در حدود ۷ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک حلقه بنزن هستند. پیک‌های اتیلن (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) مربوط به PEG در حدود ۴/۵ ppm نشان داده شده‌است. صحت نتایج آزمون  $^1\text{H-NMR}$  با نتایج حاصله از پژوهش نگویان و شیم (۲۰۱۵) مطابقت داشت [۴۴].

### ۲-۳ اثر بازدارندگی پلیمرها بر زمان القا

برای بررسی میزان تأثیر بازدارنده‌ها، در ابتدا آزمایش تشکیل هیدرات گاز متان بدون حضور بازدارنده انجام شد، سپس هر بازدارنده در دو غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی به آب اضافه شدند و عملکرد بازدارندگی آن‌ها در راکتور نوسانی الاکلنگی در فشار اولیه ثابت ۶۸ bar و دمای ثابت ۱/۵ °C بررسی شد. نتایج در جدول (۱) نشان داد که عملکرد PVP در غلظت‌های پایین



شکل ۱۰. نتایج آزمون  $^1\text{H-NMR}$  برای کوپلیمر سه‌بلوکی سنتز شده PS-PEG-PS حاضر.

Figure 10. NMR results of the presented synthesized PS-PEG-PS triblock copolymer.

جدول ۱. زمان القا در حضور بازدارنده‌ها با غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی.

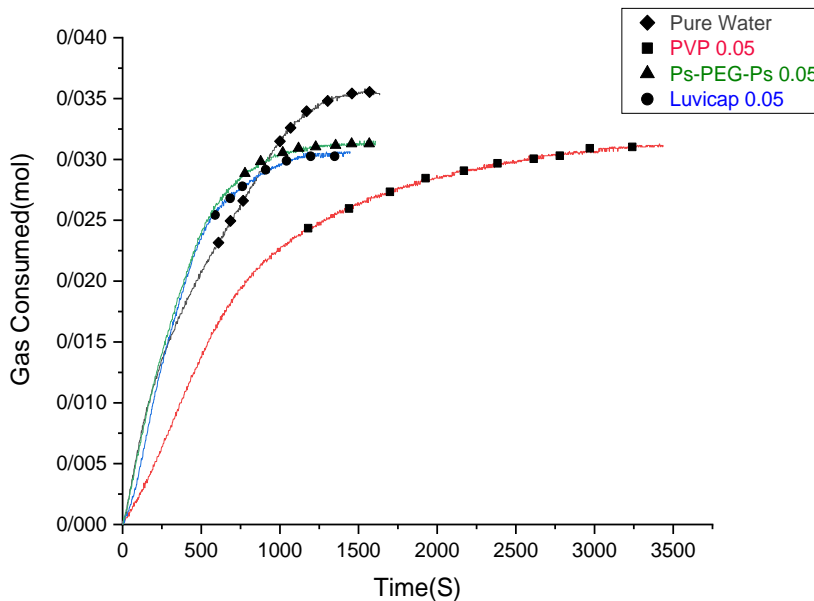
Table 1. Induction time in the presence of inhibitors at 0.05 and 0.1 wt% concentrations.

Standard deviation	induction time (seconds)	Concentration (% by weight)	Inhibitor
±8	162	---	Pure Water
±15	248	0.05	PVP
±20	352	0.1	PVP
±18	316	0.05	Luvicap EG
±40	720	0.1	Luvicap EG
±22	364	0.05	PS-PEG-PS
±28	460	0.1	PS-PEG-PS
±23	375	-	Average

اگرچه سازوکار بازدارندگی هیدرات هنوز به صورت کامل شناخته نشده است؛ اما برخی مطالعات انجام شده بر نقش اثر گروه های آبدوست و آبگریز تأکید دارند؛ چراکه وجود هم زمان گروه های آبدوست و آبگریز در ساختار پلیمرها سبب شده که نظم و ساختار مولکول های آب بر هم بخورد و در نتیجه هسته زایی هیدرات به تأخیر می افتد و سرعت رشد بلورهای هیدرات کاهش می یابد. در این خصوص PVP و PVCap را می توان بررسی کرد که در هر دو مورد گروه کربونیل در گروه های آمیدی سبب شده در مرحله اول پلیمر بر روی سطح حفره های تکمیل نشده هیدرات جذب شود و حفره های هیدرات را پوشش دهد و سبب کاهش سرعت رشد هیدرات شود و در عین حال وجود هم زمان گروه آب دوست امید و آبگریز حلقه لاکتام سبب اثر بازدارندگی این دو پلیمر شود. به نظر می رسد در PVCap وجود حلقه لاکتام آبگریز بزرگتر در مقایسه با PVP سبب شده اثر بازدارندگی در PVCap چشم گیرتر باشد. بر این اساس شاید بتوان اثر قابل توجه PEG-Ps را در رابطه با گروه های آبگریز استایرن دانست که در کنار گروه آبدوست گلابکولی نقش بازدارندگی ایجاد می کند و احتمالاً نقش بازدارندگی گروه آبگریز استایرن در این کوپلیمر به حدی بوده که نسبت به PVP اثر بازدارندگی بهتر و مؤثرتری را نشان می دهد.

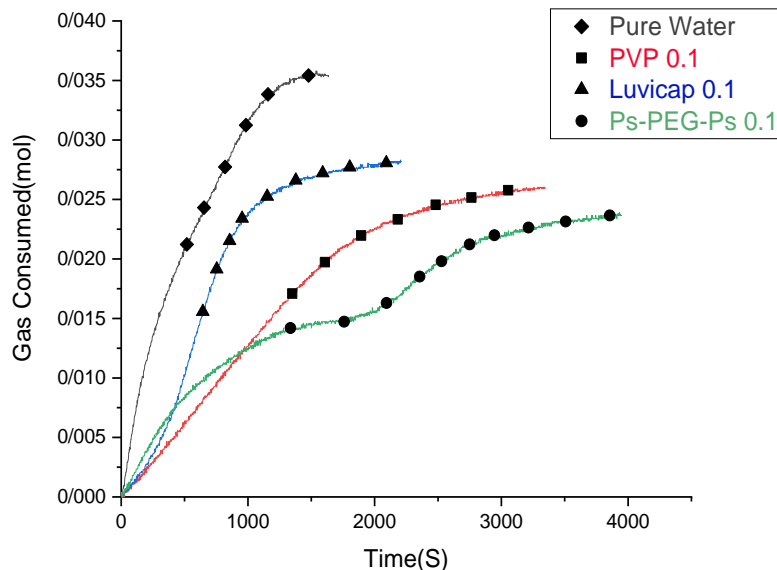
۳-۳ اثر بازدارندگی پلیمرها بر سرعت رشد هیدرات متان  
میزان تغییرات مول مصرفی گاز برحسب زمان برای آزمون های بازدارندگی در حضور بازدارنده ها و آب خالص در شکل های (۱۱) و (۱۲) گزارش شده است.

برای بررسی دقیق تر تغییرات مول مصرفی گاز در حضور هر بازدارنده با استفاده از تغییرات مول مصرفی گاز برحسب زمان، سرعت مصرفی گاز در هر لحظه از آزمایش حساب شد. شیب نمودار مول مصرفی گاز در هر لحظه بیانگر سرعت مصرفی گاز در همان لحظه است. در حضور یک بازدارنده هرچه سرعت مصرفی گاز در هر لحظه از رشد هیدرات کمتر باشد، عملکرد بازدارنده در جلوگیری از رشد هیدرات تشکیل شده، بهتر است. با مشتق گیری از مول مصرفی گاز برحسب زمان، سرعت مصرفی گاز به دست آمد. سرعت مصرفی گاز برای همه آزمون های این پژوهش در لحظه ای که مقدار مول به ۰/۱ (اواپل مصرفی گاز)، ۰/۵ (اواسط مصرفی گاز) مقدار مول نهایی گاز می رسد، در جدول (۲) گزارش شد. درصد بازدارندگی بازدارنده ها با مینا قراردادن سرعت مصرفی گاز آب خالص زمانی که مول مصرفی گاز به ۰/۵ مقدار مول نهایی گاز می رسد، به دست آمد.



شکل ۱۱. نمودارهای مول مصرفی گاز متان در حضور بازدارنده های PVP، PS-PEG-PS، Luvicap EG با غلظت ۰/۰۵ درصد وزنی.

Figure 11. Graphs of methane gas consumption in the presence of PVP, Ps-Peg-Ps, Luvicap EG inhibitors with a concentration of 0.05% by weight.



شکل ۱۲. نمودارهای مول مصرفی گاز متان در حضور بازدارنده‌های PVP، PS-PEG-PS، Luvicap EG با غلظت ۰/۱ درصد وزنی.

Figure 12. Graphs of methane gas consumption in the presence of PVP, Ps-Peg-Ps, Luvicap EG inhibitors with a concentration of 0.1% by weight.

جدول ۲. سرعت مصرف گاز در حضور بازدارنده‌ها با غلظت‌های مختلف و درصد عملکرد بازدارندگی.

Table 2. Gas consumption rate in the presence of inhibitors with different concentrations and percentage of inhibition performance.

Inhibition percentage	Speed in the middle of gas consumption	Speed at the beginning of gas consumption	Concentration (%) by weight	Inhibitor
---	4.9	7.7	---	Pure Water
73.2	1.3	1.9	0.05	PVP
84.3	0.7	0.7	0.1	PVP
39.3	2.9	3.3	0.05	Luvicap EG
60.4	1.9	1.1	0.1	Luvicap EG
44.6	2.7	3.6	0.05	PS-PEG-PS
92.5	0.3	0.1	0.1	PS-PEG-PS

کوپلیمر سنتز شده PS-PEG-PS در غلظت ۰/۰۵ درصد در کاهش سرعت رشد هیدرات متان از PVP ضعیف‌تر بود، از Luvicap EG بهتر بود به طوری که در حضور آن نسبت به آب خالص درصد بازدارندگی به ۴۴/۶۹٪ رسید؛ اما کوپلیمر سنتز شده PS-PEG-PS در غلظت ۰/۱٪ عملکرد بهتری نسبت به PVP و Luvicap EG داشت، به طوری که در حضور آن درصد عملکرد بازدارندگی تا ۹۲/۵٪ افزایش یافت و سرعت مصرف گاز در زمانی که مقدار گاز به نصف مقدار نهایی رسید تا حدود ۱۶ برابر نسبت به آب خالص کاهش یافت. هم‌چنین نسبت به PVP سرعت مصرف گاز تا ۲ برابر و نسبت به Luvicap EG تا ۶ برابر کاهش یافت.

طبق نتایج گزارش شده در جدول (۲)، عملکرد Luvicap EG در کاهش سرعت رشد هیدرات متان در شرایط یکسان نسبت به PVP در محیط گازی متان ضعیف‌تر بود و سرعت مصرف گاز در حضور PVP نسبت به Luvicap EG کمتر بود، این نتیجه می‌تواند مربوط به این باشد که غلظت مؤثر PVCap در Luvicap EG کاهش یافته و از آنجایی که متان می‌تواند هم قفس‌های کوچک و هم بزرگ را اشغال کند، مقدار Luvicap EG برای محدود کردن تشکیل متان تا غلظت ۰/۱ درصد وزنی کافی نبود. این مورد از نمودارهای مول مصرفی گاز بر حسب زمان نیز مشهود است. این مورد در پژوهش محسن‌زاده و همکاران نیز در مورد گاز متان به دست آمده بود [۴۵]. عملکرد

- of Gas Hydrates Formation in Gas Pipeline Transmission versus Not Injection, The 13th National Congress of Chemical Engineering of Iran, in Persian
- [2] Khatinzade, GH., Nazari, Kh., Sina, M., Taheri, Z., Esmailzadeh, A., & Mehrabi, M. (2013). Comparison of the performance of commercial kinetic inhibitors in preventing Formation of natural gas hydrate" The second national gas hydrate conference of Iran, In Persian
- [3] Dendy Sloan, L.(1998). Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. Energy Fuels. <https://doi.org/10.1021/ef970164+>
- [4] Foroutan, S., Mohsenzade, H., Dashti, A., & Roosta, H. (2020). Comparison of kinetic inhibition of ethylene and methane hydrate formation when PEGs with low and high molecular weights meet common KHIs. *Fuel*, 276, 118029. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118029>
- [5] Keshavarz, P., Shariati, A., Alamdari, A.,(2006). The possibility of using kinetic inhibitors of hydrate formation in oil and gas industries. Iran's first national specialized gas conference, In Persian
- [6] Mehta, A., Hudson, J., & Peters, D. (2001, March). Risk of pipeline over-pressurization during hydrate remediation by electrical heating. In Clarion Deepwater Pipeline & Riser Technology Conference, Houston (pp. 28-29).
- [7] Jozian, H., Jozian, S., Kamal, M., (2015). Investigation of kinetic and thermodynamic inhibitors in gas hydrate formation. The third international conference on new research achievements in chemistry and chemical engineering, In Persian
- [8] Jafari, F., Roosta, H., & Dashti, A., (2018). Submitting and evaluating the performance of polyvinyl alcohol-acrylamide copolymer as a gas hydrate kinetic inhibitor" *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 37(3), 195-205. In Persian
- [9] Baheri, A., Jozian, S., & Kamal, M., (2014). Investigating the disadvantages of gas hydrate and providing solutions to reduce them. The fifth energy and environment conference, In Persian
- [10] Masoudi, R., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A. C., Anderson, R., Burgass, R. W., & Yang, J. (2005). Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Chemical engineering science*, 60(15), 4213-4224. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.056>
- [11] Kelland, M. A., Svartaas, T. M., Øvsthus, J., Tomita, T., & Mizuta, K. (2006). Studies on some alkylamide surfactant gas hydrate anti-agglomerants. *Chemical Engineering Science*, 61(13), 4290-4298. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.02.016>

برای بررسی عملکرد بازدارنده‌های سینتیکی ۲ سازوکار محتمل ایجاد بی‌نظمی و پوشش روی سطح هیدرات از راه جذب، پیشنهاد شده‌است. پوشیده‌شدن سطح هیدرات، میزان نفوذ گاز به‌درون ساختار را کاهش داده و سرعت رشد ذرات هیدرات را کم می‌کند. پلیمرها برای این‌که بتوانند عملکرد خوبی در جلوگیری از تشکیل هیدرات متان داشته باشند، باید دارای خاصیت آب‌دوستی و آب‌گریزی باشند. باتوجه‌به ساختار کوپلیمر سنتز شده در این پژوهش که در شکل (۵) نشان داده شد، وجود گروه کربونیل در این کوپلیمر باعث آب‌دوستی این کوپلیمر شده‌است. این گروه‌های آب‌دوست با تشکیل پیوند با مولکول‌های آب باعث اشغال حفره‌های موجود در شبکه‌های بلوری مولکول‌های آب شده، اجازه ورود مولکول‌های گازی را نمی‌دهند، همین موضوع مانع از رشد و افزایش سرعت رشد این بلورهای هیدرات می‌شود. به‌دلیل پوشش و گسترش پلیمر روی سطح حفره‌های کامل نشده‌ی هیدرات، نرخ نفوذ گاز به‌داخل حفره‌ها پایین می‌آید و سرعت رشد بلورهای هیدرات کم می‌شود.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش کوپلیمر سه‌بلوکی آب‌دوست-آب‌گریز PS-PEG-PS به‌منظور استفاده به‌عنوان یک بازدارنده سینتیکی هیدرات گازی با روش بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP) سنتز شد. نتایج آزمون‌های NMR و FTIR سنتر کوپلیمر را تأیید کردند. نتایج آزمون‌های تشکیل هیدرات متان نشان داد که کوپلیمر سنتز شده باتوجه‌به خصوصیات آب‌دوست-آب‌گریز عملکرد مناسبی در به تأخیر انداختن هسته‌زایی و کاهش سرعت رشد ذرات هیدرات گازی متان داشته و در حضور ۰/۱ درصد وزنی از این کوپلیمر سرعت مصرف گاز که بیانگر سرعت رشد ذرات هیدرات است، نسبت به PVP و Luvicap EG به‌عنوان دو بازدارنده تجاری به‌ترتیب ۲ و ۶ برابر و نسبت به آب خالص تا ۱۶ برابر کاهش داشته‌است. بنابراین می‌توان از این کوپلیمر با ساختار بلوکی دوگانه‌دوست به‌عنوان بازدارنده بالقوه جدید سینتیکی در محیط گاز متان استفاده کرد.

#### مراجع

- [1] Fezi, L., Moghadas, J., & Tavakoli, A. (2010). Injection of kinetic hydrate inhibitors for Preventing

- [12] Mousavi Safavi, M., Manteghian, M., & Vafaei Sefti, M., (2010) Investigating methane hydrate formation under different temperature and pressure conditions. *Iranian Chemical Engineering Journal of Chemistry*, 30(1), 63-70. In Persian
- [13] Sloan Jr, E. D., & Koh, C. A. (2007). Clathrate hydrates of natural gases. CRC press.
- [14] Parmar, A. A. (2009). PVCap as kinetic hydrate inhibitor in gas-water system (Master's thesis, The University of Bergen).
- [15] Pickering, P. F., Edmonds, B., Moorwood, R. A. S., Szczepanski, R., & Watson, M. J. (2001, March). Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production. In IIR Conference, Aberdeen, Escocia (pp. 1-15).
- [16] Pickering, P. F., Edmonds, B., Moorwood, R. A. S., Szczepanski, R., & Watson, M. J. (2001, March). Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production. In IIR Conference, Aberdeen, Escocia (pp. 1-15).
- [17] Sloan Jr, E. D., & Koh, C. A. (2007). Clathrate hydrates of natural gases. CRC press.
- [18] Wu, M., Wang, S., & Liu, H. (2007). A study on inhibitors for the prevention of hydrate formation in gas transmission pipeline. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16(1), 81-85. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60031-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60031-0)
- [19] Guan, H. (2010, June). The inhibition of gas hydrates and synergy of the inhibiting molecules. In SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China (pp. SPE-131314). *SPE*. <https://doi.org/10.2118/131314-MS>
- [20] Tang, C., Dai, X., Du, J., Li, D., Zang, X., Yang, X., & Liang, D. (2010). Kinetic studies of gas hydrate formation with low-dosage hydrate inhibitors. *Science China Chemistry*, 53, 2622-2627. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-4145-2>
- [21] Guan, H. (2010, June). The inhibition of gas hydrates and synergy of the inhibiting molecules. In SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China (pp. SPE-131314). *SPE*. <https://doi.org/10.2118/131314-MS>
- [22] Gjertsen, L. H., Hva koster en plug. (2000). In: Hydrate-oljeindustriens usynlige problem barn, TEKNA course compendium, NTNU, January, p.10
- [23] Xiao, C., & Adidharma, H. (2009). Dual function inhibitors for methane hydrate. *Chemical Engineering Science*, 64(7), 1522-1527. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.12.031>
- [24] Carson, D. B., & Katz, D. L. (1942). Natural gas hydrates. *Transactions of the AIME*, 146(01), 150-158. <https://doi.org/10.2118/942150-G>
- [25] Duchateau, C., Pou, T. E., Hidalgo, M., Glénat, P., & Dicharry, C. (2012). Interfacial measurements for laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors. *Chemical engineering science*, 71, 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.12.038>
- [26] Chen, L. T., Sun, C. Y., Chen, G. J., Zuo, J. Y., & Ng, H. J. (2010). Assessment of hydrate kinetic inhibitors with visual observations. *Fluid Phase Equilibria*, 298(1), 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.07.024>
- [27] Moore, J., Vers, L. V., & Conrad, P. (2009, May). Ss: Flow assurance: Understanding kinetic hydrate inhibitor and corrosion inhibitor interactions. In Offshore Technology Conference (pp. OTC-19869). OTC. <https://doi.org/10.4043/19869-MS>
- [28] Yousif, M. H. (1994, September). The kinetics of hydrate formation. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition? (pp. SPE-28479). SPE. <https://doi.org/10.2118/28479-MS>
- [29] Rajput, F., Maric, M., & Servio, P. (2021). Amphiphilic block copolymers with vinyl caprolactam as kinetic gas hydrate inhibitors. *Energies*, 14(2), 341. <https://doi.org/10.3390/en14020341>
- [30] Matyjaszewski, K., & Tsarevsky, N. V. (2014). Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 136(18), 6513-6533. <https://doi.org/10.1021/ja408069v>
- [31] Matyjaszewski, K. (2012). Atom transfer radical polymerization: from mechanisms to applications. *Israel Journal of Chemistry*, 52(3-4), 206-220. <https://doi.org/10.1002/ijch.201100101>
- [32] Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in polymer science*, 32(1), 93-146. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>
- [33] Roghani-Mamaqani, H., Haddadi-Asl, V., & Salami-Kalajahi, M. (2012). In situ controlled radical polymerization: a review on synthesis of well-defined nanocomposites. *Polymer Reviews*, 52(2), 142-188. <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.668153>
- [34] Min, K., & Matyjaszewski, K. (2009). Atom transfer radical polymerization in aqueous dispersed media. *Central European journal of chemistry*, 7, 657-674. <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0092-1>
- [35] Mahdavi, H., Mahmoudian, M., & Shikhhasani, F. (2014). Nanofiltration membranes based on blend of polysulfone-g-poly (tert-butylacrylate) copolymer and polysulfone. *Polymer Science Series B*, 56, 494-503. <https://doi.org/10.1134/S1560090414040058>
- [36] Mahdavi, H., & Mahmoudian, M. (2014). Preparation of an efficient nanofiltration membrane based on blending of polysulfone and polysulfone-g-

- butylacrylate prepared by ATRP. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11, 1275-1285. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0396-0>
- [37] Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in polymer science*, 32(1), 93-146. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>
- [38] Rostami Dronkala., M. Semsarzade., M. (2005). Atom transfer radical polymerization (ATRP). Calculation of kinetic constants in this system. The 9th National Congress of Chemical Engineering of Iran, In Persian
- [39] Jankova, K., Chen, X., Kops, J., & Batsberg, W. (1998). Synthesis of amphiphilic PS-b-PEG-b-PS by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 31(2), 538-541. <https://doi.org/10.1021/ma9710186>
- [40] Cheng, S., Xu, Z., Yuan, J., Ji, P., Xu, J., Ye, M., & Shi, L. (2000). Synthesis and characterization of polystyrene-b-poly (ethylene oxide)-b-polystyrene triblock copolymers by atom-transfer radical polymerization. *Journal of applied polymer science*, 77(13), 2882-2888. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000923\)77:13<2882::AID-APP10>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000923)77:13<2882::AID-APP10>3.0.CO;2-Y)
- [41] Long, Z., Ding, Q., Zhou, X., Liang, D., & Zhang, G. (2019). Synthesis and application of vinyl lactam block copolymer as kinetic hydrate inhibitors. *Fuel*, 254, 115706. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115706>
- [42] Nguyen, V. H., & Shim, J. J. (2015). Ionic liquid-mediated synthesis and self-assembly of poly (ethylene glycol)-block-polystyrene copolymer by ATRP method. *Colloid and Polymer Science*, 293, 617-623. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3431-5>
- [43] Dashti, A., Ramezani, N., & Roosta Feizabadi, H. (2019, November). A review on enhancing the performance of kinetic hydrate inhibitors. In 3th National Iranian Conference on Gas Hydrate.