高压驱动力下聚（苯乙烯/五氟苯乙烯-嵌段-乙烯基吡咯烷酮）两亲性动力学水合物抑制剂对甲烷水合物体系动力黏度的影响

*Chong Yang Du, André Guerra, Adam McElligott, Milan Marić, Phillip Servio**化学工程系，麦吉尔大学，加拿大魁北克省蒙特利尔 H3A 0C5 *phillip.servio@mcgill.ca

**本文档为尚未编辑的作者投稿版本，已提交同行评审。此作者版本依据知识共享署名-非商业性使用-禁止演绎许可共享。本文正式发表后，将通过其 DOI 在此处提供已发表版本的链接。

摘要

采用带有可切换链转移剂的可逆加成-断裂链转移聚合，合成了疏水含量为10 wt.%、用作甲烷水合物动力学水合物抑制剂的两亲性嵌段共聚物聚（苯乙烯-b-乙烯基吡咯烷酮）和聚（五氟苯乙烯-b-乙烯基吡咯烷酮）。使用高压流变仪测量了甲烷水合物浆液在最高15 MPag压力下的动力黏度。在水介质中添加700 ppm添加剂时，嵌段共聚物浆液生长至200 mPa·s所需的相对时间为水参考值的2.2-2.4倍

。相比之下，聚乙烯吡咯烷酮均聚物的该数值仅为1.3，表明嵌段共聚物溶液中的水合物颗粒黏附倾向较低。然而，当浓度提高至7000 ppm时，相对时间仅增加至2.6-2.7。另一方面，添加7000 ppm、含有5 wt.%聚五氟苯乙烯嵌段的嵌段共聚物，其相对时间达到3.5，这可能表明每种两亲性聚合物的最佳疏水含量各不相同，并取决于单体选择。对于本研究所使用的共聚物，未观察到聚合物聚集对水合物生长的显著影响；这些共聚物具有相同的疏水百分比，分子量介于10,000和40,000 g/mol之间。

关键词：甲烷、水合物、动力学、抑制剂、聚乙烯吡咯烷酮、共聚物、流变学、黏度、RAFT聚合

1. 引言

天然气水合物是由水分子间的氢键形成的晶态笼形化合物。水分子在高压低温条件下排列成晶格，通过将甲烷、乙烷和丙烷等小分子气体包裹在空腔中，水的笼状结构可借助范德华力得以稳定。天然气中的许多组分，加上管道中游离水的积聚以及海上设施的运行条件，都有利于天然气水合物的形成，并会导致管道堵塞。[1-3]

为保障流动，开展水合物抑制研究对于防止大规模生产损失、设备损坏和安全隐患至关重要。[2] 工业上使用甲醇和乙二醇等传统防冻剂作为热力学水合物抑制剂。它们会使相变的热平衡转移至低于管道内温度且高于管道内压力的条件，但用量必须很大，通常为 20–50 wt.% 。[4, 5] 因此，研究低剂量水合物抑制剂（LDHIs）至关重要。这类抑制剂在 0.01–5 wt.% 的用量下即可发挥作用，有助于降低运输和处理成本以及随之产生的环境影响。[5]

LDHI通常分为两大类：动力学水合物抑制剂（KHIs）和防聚剂（AAs）。[4] 动力学水合物抑制剂通常是水溶性聚合物，例如聚乙烯吡咯烷酮（PVP）和聚乙烯基己内酰胺（PVCap）。这两种聚合物的结构相似，已实现商业化，并得到广泛研究。酰胺基团使PVP能够形成氢键，从而扰动局部水结构，进而延长水合物诱导时间。[4, 6] 此外，计算机模拟已对PVP吸附于水合物表面的能力进行了建模，并显示其能够通过空间位阻阻碍水分子和气体分子随后进入水合物相。[6, 7] 实验发现，甲烷

消耗速率显著降低：与纯水相比，在溶液中加入含量低于1 wt.%的动力学水合物抑制剂后，PVP/PVCap抑制体系表现出这一效果。[8-10]

PVP 的低临界溶解温度高于水的沸点，因此在管道运行条件的低温下不会达到浊点，也不会发生聚合物聚集。[11, 12] 尽管与不含添加剂的对照体系相比，甲烷消耗有所降低，但在水相体系中加入聚乙烯吡咯烷酮/聚乙烯基己内酰胺后，对水合物浆料黏度进行的流变学研究仍发现，随着添加剂浓度升高，浆料会突然发生团聚。[13, 14] 水合物浆料的黏度被视为衡量管道堵塞风险程度的主要指标之一，因此，抑制颗粒聚集的能力对于水合物抑制剂至关重要。[15] 近年来，有研究提出了一类新型水合物抑制剂，其亲水聚合物上接有一段短疏水链段。这使动力学水合物抑制剂具有类似表面活性剂的两亲结构，能够在输送过程中维持浆料分散且黏度较低，效果与抗团聚剂相似。[4, 16] 疏水和亲水官能团共同作用，有利于其与水及水合物结构相互作用并使其解体。[17, 18] 此外，疏水性较强且能确保浊点足够高、适用于实际应用的共聚物，通常具有更好的抑制性能，表现为水合物形成开始触发时的起始温度更低。[19, 20]

文献报道了利用链转移剂（链转移剂）进行可控聚合，尤其是通过可逆加成-断裂链转移（RAFT）聚合，合成具有疏水链段和水溶性链段的两亲性嵌段共聚物。其中，疏水链段包括聚苯乙烯（聚苯乙烯）、聚五氟苯乙烯（聚五氟苯乙烯）和聚(ε-己内酯)，水溶性链段包括 PVP、聚乙烯基己内酰胺和聚乙烯醇。[9, 10, 16, 21] 当疏水含量为 1–20 wt.% 时，这些

两亲性动力学水合物抑制剂表现出更优异的抗成核性能；与共聚物中疏水含量增加的亲水性均聚物相比，其在生长阶段进一步降低了甲烷消耗。

本研究通过RAFT聚合合成了PS/PPFS-b-PVP嵌段共聚物，并在高压流变仪中将其作为一类新型动力学水合物抑制剂进行测试。记录甲烷水合物的生长情况，并测量其动力黏度随时间的变化。研究并比较了两亲性动力学水合物抑制剂维持低黏度水合物浆液及延缓颗粒聚集的效果，以及先前研究中考察的聚乙烯吡咯烷酮均聚物的性能。本研究的主要目标是考察这些两亲性聚合物添加剂能否兼具动力学水合物抑制剂的抗成核性能与表面活性剂的抗聚集性能。

2. 材料与方法

2.1 材料

本研究使用了多种化学品和气体，现列出其缩写、来源、纯度及其他标识信息：N-乙烯基-2-吡咯烷酮（NVP单体，Acros Organics，99%，以氢氧化钠稳定）、苯乙烯（St单体，Sigma-Aldrich，ReagentPlus®，≥99%，含有作为稳定剂的4-叔丁基邻苯二酚）、2,3,4,5,6-五氟苯乙烯（PFS单体，Sigma-Aldrich，99%，含有0.1%的对叔丁基邻苯二酚作为抑制剂）、2-氰基丙-2-基 N-甲基-N-(吡啶-4-基)二硫代氨基甲酸酯（可切换RAFT试剂或链转移剂，Sigma-Aldrich，高效液相色谱（HPLC）级，97%）、偶氮二异丁腈（AIBN，重结晶）、三氟甲磺酸（MilliporeSigma，ReagentPlus®，≥99%，装于安瓿瓶中）、4-二甲氨基吡啶（Tokyo Chemical

Industry，>99.0%）、乙腈（Fisher Scientific，ACS认证）、四氢呋喃（Sigma-Aldrich，HPLC级，≥99.9%）、甲醇（Fisher Chemical，HPLC级）、己烷（Fisher Chemical，ACS认证）、反渗透水（RO水，最终电导率为10 μS，有机物含量最高为10 ppb）、氮气（ALPHAGAZ™，Smart Top）、甲烷（MEGS特种气体与设备公司，超高纯度，99.99%）。

2.2 两亲性嵌段共聚物的合成

使用可切换RAFT试剂 2-氰基丙-2-基 N-甲基-N-(吡啶-4-基)二硫代氨基甲酸酯合成两亲性嵌段共聚物。该试剂在质子化形式下可聚合苯乙烯和PFS等活化程度较高的单体（MAM），在去质子化后则可链延伸NVP和N-乙烯基己内酰胺（NVCap）等活化程度较低的单体（LAM）。[22] 反应方案如图1所示，进行“切换”需要使用三氟甲磺酸等强酸。

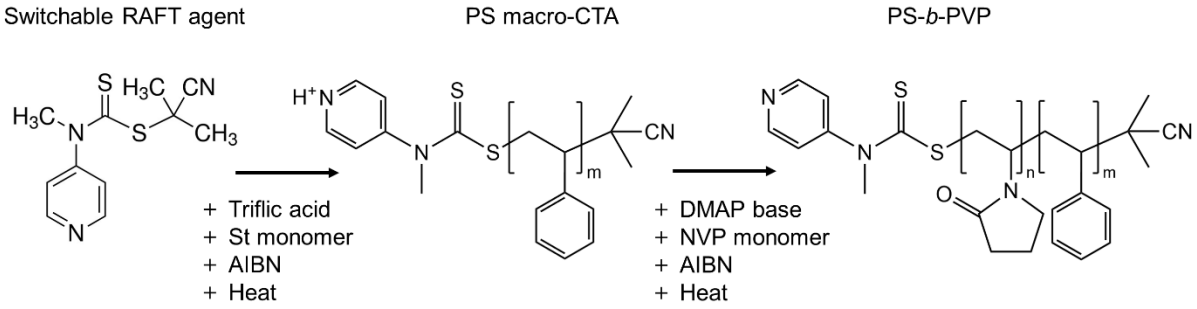


图1 使用可切换RAFT试剂合成聚（苯乙烯-b-乙烯基吡咯烷酮）的反应方案。

与 Benaglia 等人（2009）开发的方法类似，[22] 将115.0 g乙腈转移至玻璃圆底烧瓶中，制备三氟甲磺酸的储备液；将烧瓶置于冰水浴中，并通入氮气吹扫30分钟，随后打开安瓿瓶，立即将5 g三氟甲磺酸快速倒入烧瓶中。溶液继续通入

氮气吹扫30分钟，再次称重以确定准确的酸浓度（4.7 g），并用封口膜密封。此步骤可防止容器开封后，三氟甲磺酸与空气中的水分发生剧烈反应，同时有助于RAFT试剂质子化过程中的散热。按照表1所列条件合成了聚苯乙烯和聚五氟苯乙烯的大分子链转移剂（mCTA），其中部分条件与 Rajput 等（2018）所用条件类似；该研究还报告了采用类似方法合成的嵌段共聚物的临界胶束浓度（CMC）。[9] 聚合物缩写后面的数字表示其分子量（MW），单位为kg/mol。目标分子量定义为单体与CTA之比乘以反应结束时的估算转化率。使用四氢呋喃溶解MAM大分子链转移剂，再用甲醇沉淀。

表1 PS和聚五氟苯乙烯大分子链转移剂合成的试剂组成及反应条件。

聚合物编号	试剂（摩尔当量）				*T*（±5 摄氏度）	Time（分钟）	目标值 MW（g/mol）
	单体	RAFT 剂	三氟甲磺酸 acid	AIBN			
PS4 大分子链转移剂	100	1	1	0.2	90	240	4,000
PPFS4 mCTA	50	1	1	0.2	90	240	4,000
PPFS2 大分子链转移剂	50	1	1	0.1	90	60	2,000
PPFS1 大分子链转移剂	12.5	1	1	0.1	90	180	1,000

经过溶解、再沉淀和倾析纯化后，将大分子链转移剂置于通风橱中过夜，再放入真空烘箱中，于 50 摄氏度干燥 48 小时。随后，使用化学计量量的 DMAP 碱使其去质子化，并按照表 2 中的条件，通过本体聚合与 NVP单体进行链延伸。将两亲性嵌段共聚物溶于四氢呋喃，再用己烷沉淀。

表2 试剂组　　成及合成 PS/PPFS-b-PVP嵌段共聚物的反应条件　　.

聚合物编号	试剂（摩尔当量）				*T* （±5 摄氏度）	Time （分钟）	目标总分子量 (g/mol)
	单体	mCTA	DMAP base	AIBN			
PS4-b-PVP40	1025	1	1	1	75	90	40,000
PPFS4-b-PVP40	1150	1	1	1	75	100	40,000
PPFS2-b-PVP20	580	1	1	0.5	70	180	20,000
PPFS1-b-PVP10	310	1	1	0.3	70	240	10,000

按质量比计，通常向 1.0 g 大分子链转移剂中加入 30.0 g NVP单体，目标转化率为 30%，目标共聚物中疏水链段的质量分数为 10 wt.% 。当转化率超过此值时，反应混合物通常会变得过于黏稠，磁力搅拌子难以确保充分的热量和质量传递；当转化率接近 40 % 时，还可能发生热失控。我们尝试采用溶液聚合来降低黏度，从而提高最终转化率。然而，虽然加入 50 vol.% 乙腈成功使 PVP 均聚物的 RAFT聚合转化率超过 65%，但使用聚苯乙烯大分子链转移剂4进行反应时，含乙腈的反应混合物在 10 小时后转化率达到约 10% 的平台期；经过总计 20 小时的 N-乙烯基吡咯烷酮链延伸反应后，转化率仍未提高。鉴于本研究的目的及大分子链转移剂的可用性，我们没有继续尝试使用甲苯等其他溶剂，尽管这些溶剂适用于聚乙烯基己内酰胺均聚物合成。[23]

聚合反应在 Dima Glass 24/40 三口圆底烧瓶反应器中进行，反应器中间口连接了 Dima Glass 水夹套冷凝器，并将其冷却至 1.00 摄氏度。反应混合物先用氮气吹扫 30 分钟，然后使用 Glas-Col 下半球形布质加热套和温度控制器升高温度。氮气吹扫针和热电偶通过橡胶隔膜插入反应器，

橡胶隔膜封住了右侧和左侧接口。使用 Fisher Scientific 的 Isotemp 搅拌板和磁力搅拌子，以 500 rpm 搅拌反应混合物。

2.3 表征

使用 Bruker Avance III HD 500 MHz 核磁共振波谱仪，通过质子核磁共振（^{1}H NMR）测定转化率；计算时以聚合物峰的积分值相对于单体乙烯基质子峰的积分值进行归一化。所选氘代溶剂为氘代氯仿（$CDCl_3$）。

采用凝胶渗透色谱（GPC）表征 MAM大分子链转移剂的分子量和分散度（Đ），以四氢呋喃（THF）为洗脱液，在 40 摄氏度下测定，并以 PS标准物进行校准。样品以 2 mg/mL 的浓度配制于 1 dram 样品瓶中。GPC 仪器由 Waters 717plus 自动进样器、Waters 1515 等度 HPLC 泵、Waters 2487 双 λ吸光度检测器和 Waters 2414 示差折光检测器组成。

PPFS-b-PVP共聚物的摩尔组成通过使用已知浓度的外部标准进行定量核磁共振分析来确定。样品中PPFS嵌段的氟浓度，是相对于Bruker标准品（$CDCl_3$中的0.1 M CF_3CO_2H）使用^{19}F定量核磁共振计算得到的。同一样品中PVP嵌段的质子浓度，是相对于Bruker标准品 ^{31}P（含0.0485 M TPP的Acetone-d6）计算得到的。PS-b-PVP共聚物的组成通过对其在^{1}H核磁共振（δ，$CDCl_3$）中的相应质子宽峰进行积分确定：7.26–6.86（3H，PS嵌段中$C_6H_5CHCH_2$, 苯基），6.86–6.25（2H，PS嵌段中$C_6H_5CHCH_2$, 苯基），4.11–3.48（1H，PVP嵌段中$C_4H_6NOCHCH_2$, 主链），3.48–2.92（2H，PVP嵌段中$C_4H_6NOCHCH_2$，吡咯烷酮基团）。随后根据计算得到的摩尔组成估算质量组成和分子量

以及NVP转化率。嵌段共聚物的粒径通过动态光散射（DLS）使用配备4 mW、632.8 nm红色激光器的Zetasizer Nano系列（Nano-ZS）测定。进行了三次测量，每次包含13次运行，以获得平均粒径。

2.4 甲烷水合物浆液的黏度测量

将嵌段共聚物在磁力搅拌器上以500 rpm搅拌24小时，配制成质量浓度为700 ppm和7000 ppm的水溶液。使用 Anton Paar模块化紧凑型流变仪（MCR）302测量水合物形成体系的黏度，该仪器采用双间隙（DG）几何结构，耐压等级为40 MPa。用10 mL注射器将7.5 mL测试样品转移至杯-转子几何结构中，并使用装有乙二醇和水按体积比50/50混合液的 Julabo F32制冷机将样品调至设定温度。以0.5 MPag的甲烷吹扫系统五次，每次30秒，以排出系统中的空气。使用 Schlumberger DBR容积泵维持系统压力。水合物生长实验装置如图2所示。

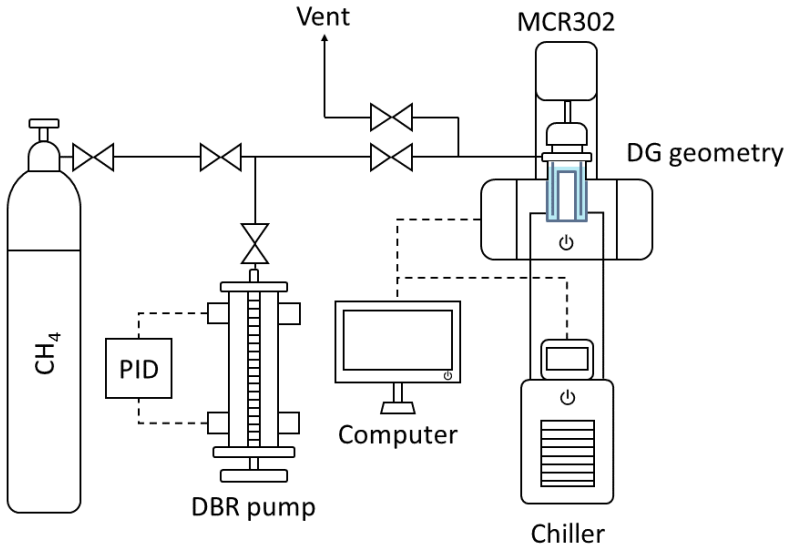


图2 甲烷水合物生长和黏度测量的实验装置 t.

选择的水合物形成条件为温度0、2、4、6摄氏度，压力10、15 MPag。剪切速率设为400 s^{-1} ，以确保诱导时间较短（通常在数分钟内发生），[24] 并确保对低黏度水溶液进行高精度测量。为保护测量系统的几何结构免受相变导致的黏度骤增影响，设置了115 mN·m的安全扭矩限值。当水合物浆料达到约1000 mPa·s时，停止测量。使用 Anton Paar RheoCompass软件监测并记录温度、压力和黏度随时间的变化；该软件输出 csv 数据，供 MATLAB 分析。所有测试条件汇总于表3，并经过选择，以便与先前研究的数据直接比较。[14, 25] 每种条件下进行三次实验以验证可重复性，每次水合物生长实验持续90分钟。

表3 水合物形成体系流变实验的测试条件。

浓度（ppm）	700, 7000
T（±0.25 摄氏度）	0, 2, 4, 6
P（±0.2 MPag）	10, 15
剪切速率 (s^{-1})	400
每种条件的运行次数	3

3. 结果与讨论

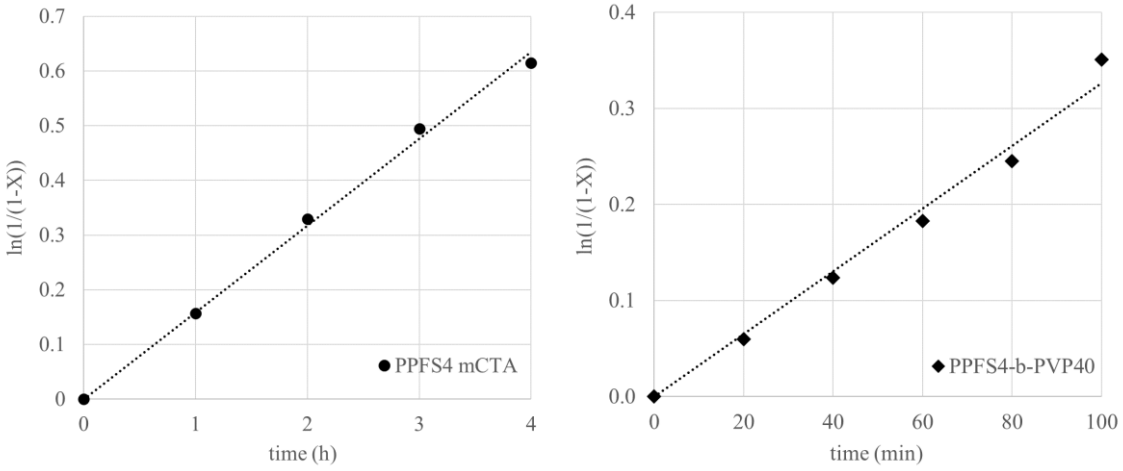
3.1 两亲性嵌段共聚物的合成

表4列出了PS和聚五氟苯乙烯大分子链转移剂的转化率、数均分子量以及分散度。根据^{1}H

核磁共振（$M_{n,\mathrm{NMR}}$）估算的分子量与通过四氢呋喃凝胶渗透色谱（$\bar{M}_{n,\mathrm{GPC}}$）使用PS标准物计算出的数均分子量一致，因此有理由相信，后续可使用核磁共振估算嵌段共聚物的M_n。图3中的线性化转化率趋势线表明，一级动力学可描述大分子链转移剂的RAFT聚合以及低转化率下的链延伸反应。然而，两种情况下，在较高转化率下均观察到偏离线性的现象，这可能分别是由于不可逆链终止以及黏度增大导致传热效率降低所致。

表4 PS 和 PPFS 大分子链转移剂的转化率、分子量和分散度。

聚合物编号	转化率 (%)	$M_{n,\mathrm{NMR}}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,\mathrm{GPC}}$ (g/mol)	Đ
PS4-b-PVP40	36.0	3,752	3,800	1.15
PPFS4-b-PVP40	45.9	4,459	4,200	1.41
PPFS2-b-PVP20	22.4	2,174	2,200	1.55
PPFS1-b-PVP10	45.1	1,094	1,200	1.20



Fig图3 PPFS4 mCTA（左）和 PPFS4-b-PVP40（右）的线性化转化率曲线).

RAFT聚合能够实现链质量控制，并获得较窄的分子量分布（Đ < 1.5）。[26] 这适用于除 PPFS2 以外的大分子链转移剂。Đ的变化可能与三氟甲磺酸储备液的质量有关：该储备液仅放置两周便迅速由无色变为黄色。无合成 PS4、再合成 PPFS4 后，尽管M_n 相近，

致．两者分别为 100:0.2 和 50:0.2。然而．在配制一批新的三氟甲磺酸储备液并先后合成 PPFS1 和 PPFS2 后，Đ 与引发剂浓度之间并无相关性．PPFS 与偶氮二异丁腈的比例为

响

进而取决于酸同时质子化 RAFT试剂的能力。

链延伸嵌段共聚物的转化率和摩尔组成由核磁共振谱测得，随后根据这些数据计算总分子量和质量组成。所有数值汇总于表5。30.0 g NVP单体与1.0 g大分子链转移剂反应目标转化率为30%，所得疏水嵌段组成约为10 wt.%，如图4所示，这一结果通过对

H核磁共

Ta表 5 嵌段共聚物的转化率、估算分子量和组成。

聚合物编号	NVP转化 (%)	$M_{n,核磁共振}$ (kg/mol)	大分子链转移剂的 mol%	大分子链转移剂的重量百分比
PS4-b-PVP40	29.8	37.7	9.4	8.9
PPFS4-b-PVP40	29.6	41.9	6.1	10.1
PPFS2-b-PVP20	28.6	20.7	5.9	9.8
PPFS1-b-PVP10	24.2	9.8	5.5	9.2

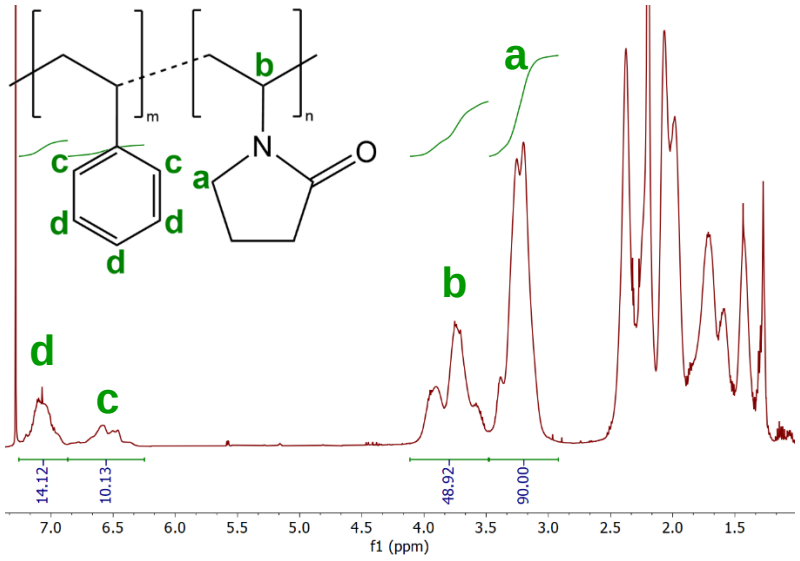


图4 $_1$H　　PS4-b-PVP40 嵌段共聚物在 $CDCl_3$ 中摩尔组成的核磁共振分析

3.2 甲烷水合物浆料的黏度测量

图5汇总了由含700 ppm PS/PPFS4-b-PVP40的水溶液形成的甲烷水合物的动态黏度。图5所示的曲线均选自3次重复运行中达到团聚时间的中位运行。与先前使用水[25] 和PVP 40[14], 的报道相比，使用这些两亲性嵌段共聚物时观察到的生长周期总体更长。

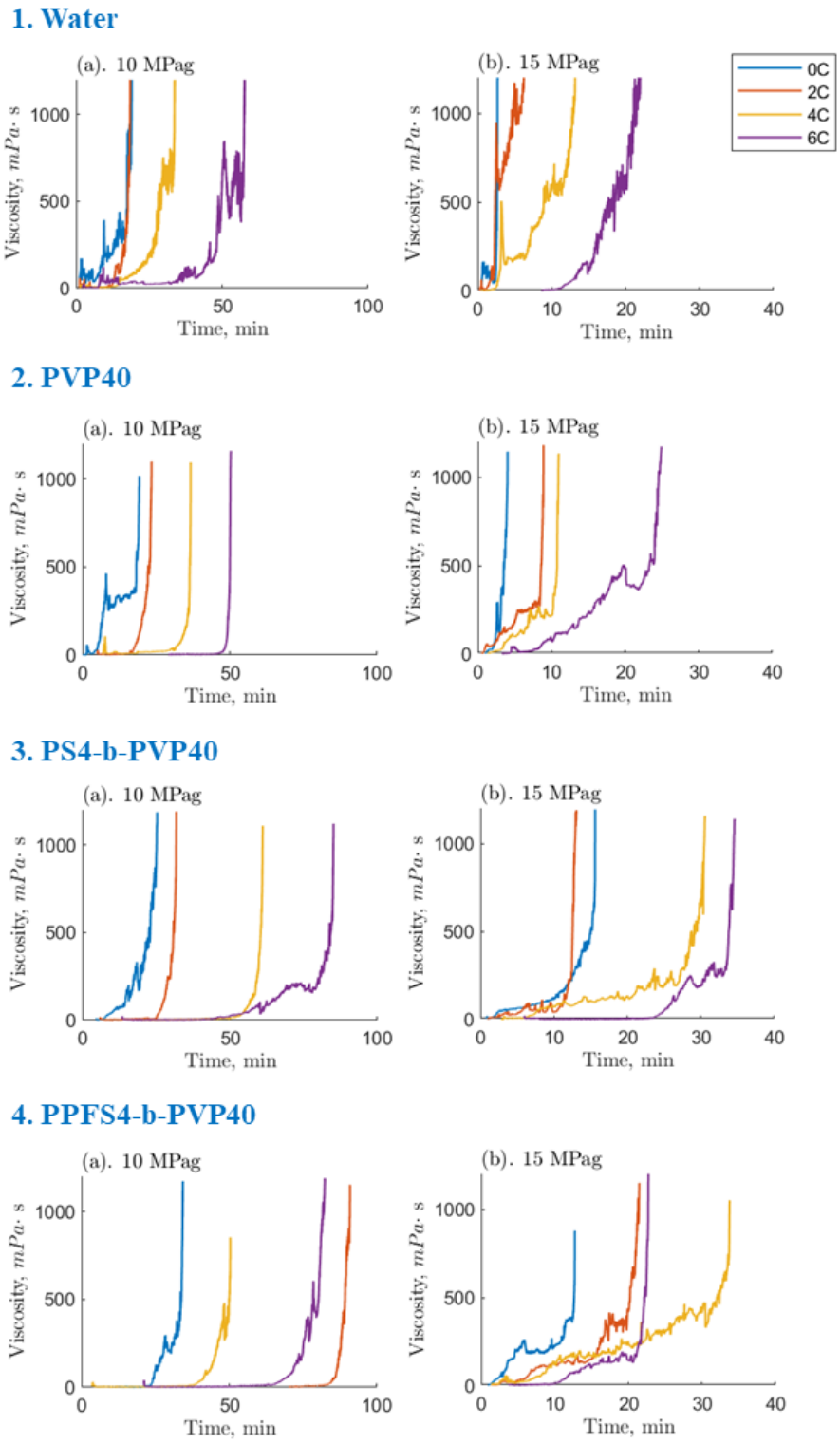


图5 4种测试溶液中甲烷水合物浆液的黏度随时间变化曲线：1. 纯水（数据来自Guerra等人 2022[25]），2. 700 ppm PVP40（数据来自Du等人 2022[14]），3. 700 ppm PS4-b-PVP40，以及4. 700 ppm PPFS-b-PVP40。

先前研究将动态黏度曲线定义为通常由浆液相和随后出现的团聚相组成。尽管未直接测量粒径，但研究者推测曲线末端黏度骤升是由于颗粒突然聚集，因为甲烷消耗速率预计呈线性。[9, 24] 较大的聚集体可能是由水合物颗粒周围水分子的毛细作用造成的。[15] 采用新型两亲性动力学水合物抑制剂后，突然团聚的现象仍然存在。不过，显然，加入疏水嵌段延长了浆液相的持续时间：在图5中达到近固化状态，在图6中则达到200 mPa·s。

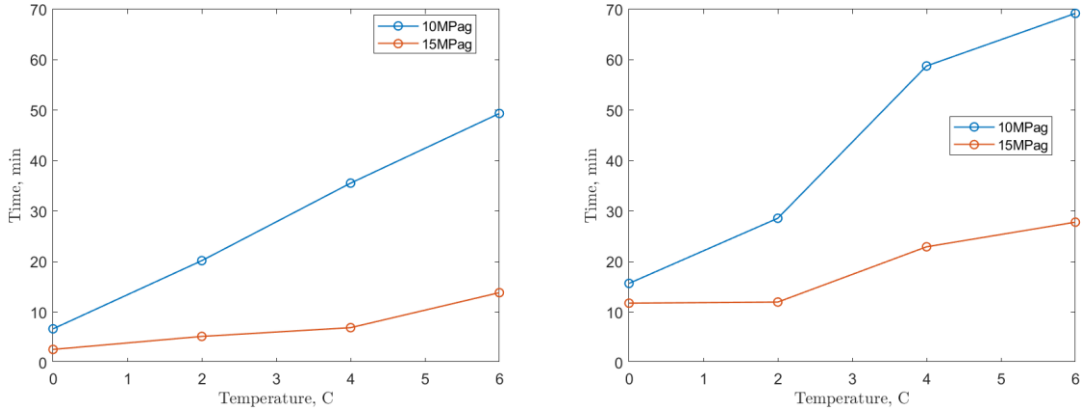


图6 甲烷水合物浆料达到200 mPa·s所需的中位时间。左：PVP40 700 ppm（数据来自Du等人，2022[14]）；右：PS4-b-PVP40 700 ppm。

汇总了每次实验中水合物浆液达到 200 mPa·s 所需的时间，并与水参照进行比较。采用无量纲变量相对时间来比较不同添加剂的效果。相对时间 t_{200} 定义为受抑制体系达到 200 mPa·s 所需时间与纯水达到该黏度所需时间之比。对于水体系，选择这一黏度作为代表值，因为估计它是浆液相转变为团聚相的转折点。[25]

针对所有测试条件（包括全部三次实验），计算了 t_{200} 值。图7汇总了每种聚合物的共 24 次实验结果。均聚物与共聚物之间的差异显著。PVP40 700 ppm 组的 t_{200} 几何平均值为 1.3，而 PS4-/PPFS4-b-PVP40 组分别升至 2.4 和 2.2，生长时间几乎增加了 100%。因此，在 700 ppm 下，添加 PS嵌段与添加 PPFS嵌段的效果相近。

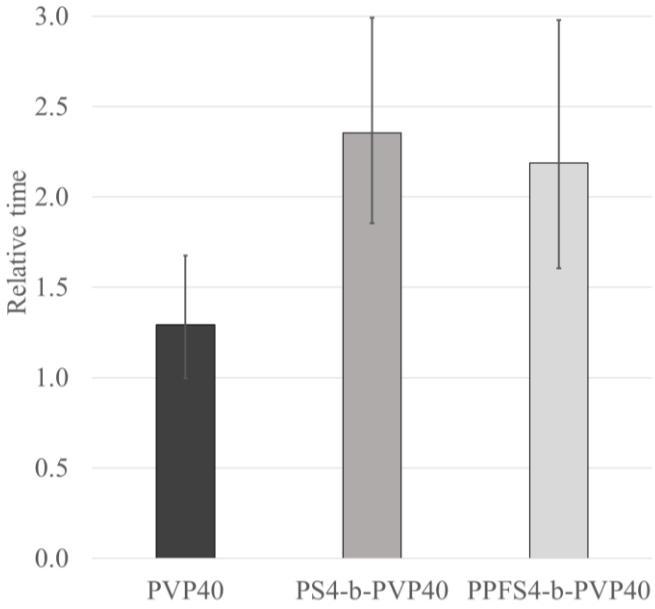


图7 PVP40（数据来自 Du等人 2022[14]）、700 ppm 下的 PS4-b-PVP40 和 PPFS4-b-PVP40 对应的甲烷水合物浆液达到 200 mPa·s 所需相对时间的几何平均值，误差条表示 95%置信区间。

文献表明，与纯水和PVP/PVCap均聚物相比，加入疏水性更强的嵌段共聚物（即从单体的选择以及共聚物中疏水嵌段的占比来看）会导致明显更长的成核时间和更低的甲烷消耗速率。[10, 16] 因此，预计含有PPFS链段的共聚物由于其疏水性强于聚苯乙烯，在延缓水合物

团聚方面会更有效。与这一预期相反，图7显示，PPFS和PS大分子链转移剂的汇总结果相当。

700 ppm 的 PPFS4-b-PVP40 确实表现出一种现象，而 PS4-b- PVP40 和 PVP40 均未观察到这种现象。在每种聚合物进行的 24 次水合物生长实验中，有 3 次加入 PPFS4-b-PVP40 后，水合物颗粒似乎在成核后发生了解离，如图8所示。该现象分别发生在 2 °C、15 MPag，2 °C、10 MPag，以及 4 °C、10 MPag 的条件下。由于尽管发生了成核事件，黏度仍未达到 200 mPa·s，因此这些异常情况未纳入图7。

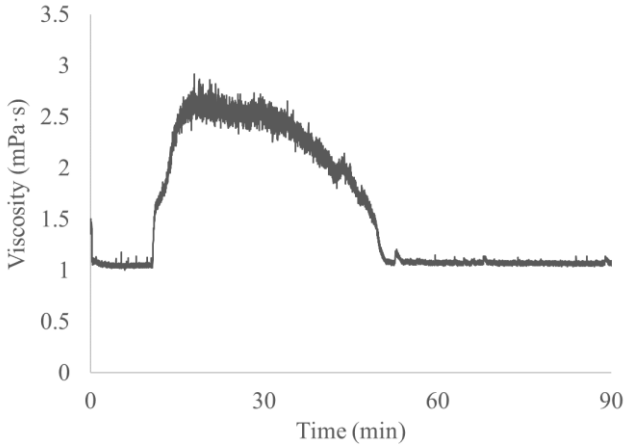


图8 在加入 700 ppm PPFS4-b-PVP40 的甲烷水合物生长实验中观察到的晶核分解迹象，展示的是 2 °C、15 MPag 条件下的情况。

这些非典型但令人期待的行为可能源于测试样品在 400 s^{-1} 的高剪切速率下产生的湍流所引发的随机性。两亲性动力学水合物抑制剂要么成功使晶核结构变形，要么在晶核出现时将其包覆，从而阻止其获取更多水和甲烷分子以继续生长。因此，在整个 90 分钟的实验期间，观察到的最大黏度始终很低（<10 mPa·s）。晶核解离这一行为也可用于解释图5中 PPFS4-b-PVP40 在 2 °C、10 MPag 条件下出现的离群值。

其黏度曲线持续时间长于过冷度最低的条件（6 °C、10 MPag），原因可能是成核并首次出现黏度上升后，黏度缓慢回落至约 1 mPa·s，随后可能再次成核或恢复生长，最终发生团聚。

此外，PPFS4-b-PVP40还有3次未观察到成核（即黏度变化）。其中，1次发生在4 °C、15 MPag的条件下，另外2次发生在6 °C、10 MPag的条件下。换言之，使用PPFS4-b-PVP40时，仅有24种情况中的18种（75%的时间）观察到了水合物生长；而使用其PS对应物时，所有情况下均观察到了水合物生长，因此图7中的误差条略大，抑制性能也较低。尽管存在这些特殊情况，但由于它们的发生无法控制，且被认为具有一定的随机性，因此在本研究范围内，PPFS或PS mCTA端基的表现相似。

随后进行实验，以验证当动力学水合物抑制剂的浓度从700 ppm提高至7000 ppm时，这些无生长和不成核现象是否会更频繁地发生。该假设未得到证实，尽管体系中动力学水合物抑制剂的含量更高，抑制效果并未显著改善。如图9所示，对于分子量不同的三种10 wt.% PPFS-b-PVP共聚物，无生长/不成核的次数为≤6，且所有三种共聚物的t_{200}几何平均值均为2.6-2.7，这与700 ppm时的情况非常相似。水中的高疏水含量可能削弱了PVP的抗成核能力。尽管诱导过程具有随机性，7000 ppm的商业聚乙烯吡咯烷酮PVP40在24次90分钟实验中仅成功成核11次，但其效果仍是相同浓度下嵌段共聚物的两倍以上。[14] 由于成功形成事件的数量有限，导致误差条非常大，因此图9未展示PVP40的数据。

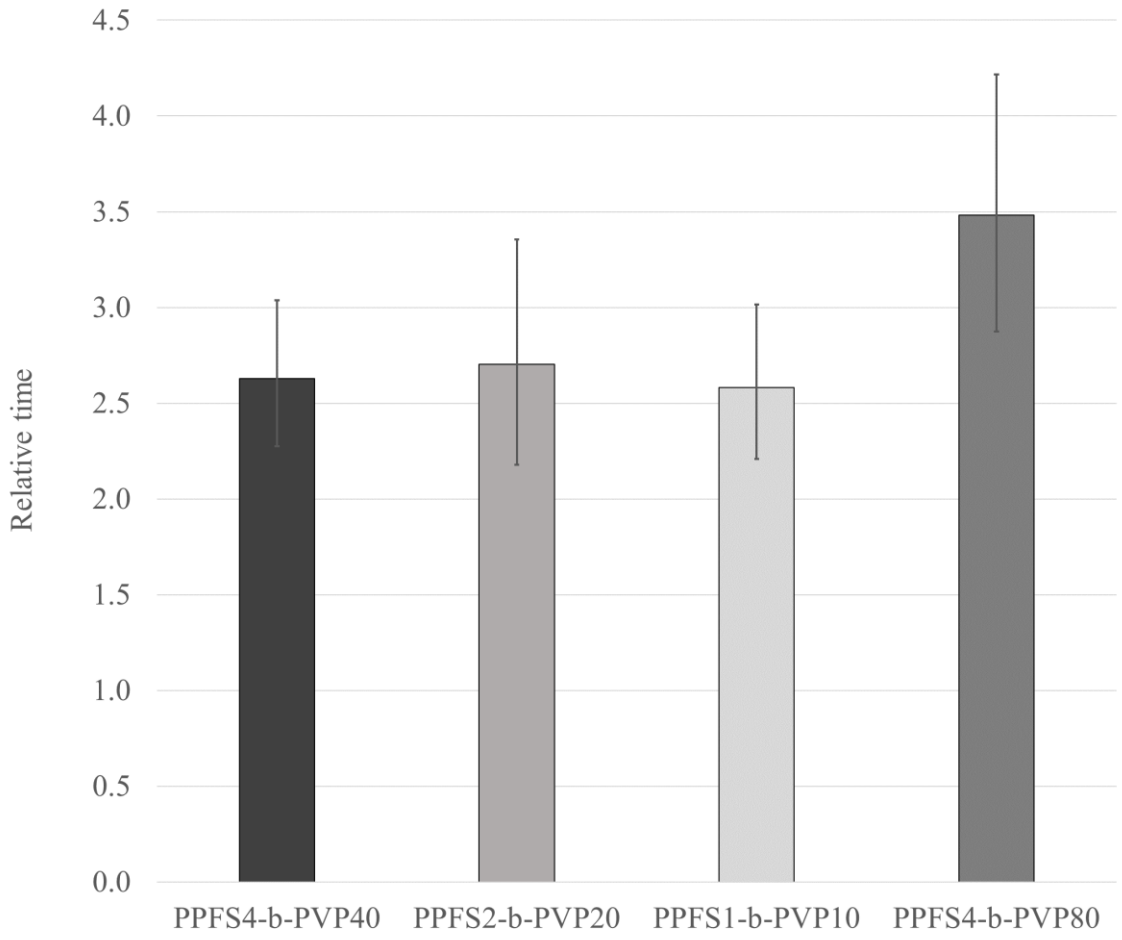


图9 在7000 ppm下，PPFS4- b-PVP、PPFS2-b-PVP20、PPFS1-b-PVP10和PPFS4-b-PVP80的甲烷水合物浆液达到200 mPa·s所需相对时间的几何平均值，误差条表示95%置信区间。

先前的研究对浓度提高10倍为何未能显著改善颗粒分散提出了一些解释。一种解释是，较高PVP浓度引起的黏附效应掩盖了添加疏水端基所产生的效果；在先前的研究中，与700 ppm和水体系相比，7000 ppm时团聚体的形成最为突然。[14] 另一种可能的解释涉及水合物的形貌：在较高的嵌段共聚物浓度下，水合物的形貌截然不同，呈现出光滑、白色的泡沫状外观，而不是多孔基质，这可能是由于形成了

持续搅拌时形成的肥皂泡。测量几何结构较小，可能导致界面处形成泡沫所引起的体积膨胀十分显著，从而加速气体分子的融合和颗粒团聚。

最后一种可能是，体系中过高的疏水含量本身可能不利于水结构破坏。Sa等人(2013年)[18] 发现，具有较长烷基侧链、疏水性较高的氨基酸，其水合物抑制效果不如体积较小、疏水性较低的氨基酸。前者会增强局部水结构，而后者会扰乱局部水结构。类比本研究，在水中提高疏水含量未必总有利于水-水合物界面处的分子相互作用；疏水侧基可能存在最佳比例和链长。Reyes等人 (2015年)[19] 指出，通过使单体单元之间保持特定间距，可以实现更显著的水合物抑制效果。为验证这一假设，我们合成了嵌段共聚物PPFS4-b-PVP80，并将其作为仅含5 wt.%疏水嵌段的动力学水合物抑制剂进行测试。如图9所示，这种疏水性较低的共聚物的t_{200} 达到3.5。与含10 wt.% PPFS的共聚物相比，这一数值更高，似乎与文献中关于增加水溶性聚合物的疏水嵌段长度通常能提高抑制性能的发现相矛盾。然而，文献综述中列出的各项报告所选用的疏水单体并不相同；PFS的疏水性极强，在这种相对较高的浓度下可能超过了某个最佳阈值。

最后需要说明的是，聚集体或胶束的存在并未影响抑制效果。搅拌24小时后，PPFS4-b-PVP40的7000 ppm溶液呈现白色乳状。随后合成了组成相同但链长更短的共聚物PPFS2-b-PVP20。尽管Rajput等（2018）测得其临界胶束浓度约为10,000 ppm，但该溶液仍略微半透明

。尽管采用了类似的聚合技术，但PPFS2-b-PVP20所使用的聚合物表征方法不同；其报告采用THF凝胶渗透色谱中的PMMA标准品来获得$\bar{M}_n$。[9] 随后，PPFS1-b-PVP10溶液在室温下呈透明均一状态，并因RAFT试剂端基而略带黄色。通过DLS测得的40,000和20,000 g/mol半透明样品的Z均值处于10^3 nm范围内，超出了该设备的可靠范围。对于10,000 g/mol共聚物的澄清样品，Z均值为43.3 ± 0.1 nm，多分散指数为0.28 ± 0.02。最低分子量共聚物溶液的粒径低了两个数量级，但这一差异并未显著影响其抑制性能。

Wan和Liang（2021年）[16] 使用两亲性嵌段共聚物聚(ε-己内酯-b-乙烯基己内酰胺)，浓度为5,000 ppm，高于临界胶束浓度；其中以胶束形式存在的10%疏水性嵌段共聚物能够有效延长成核时间，与纯水相比约提高两个数量级，与聚乙烯基己内酰胺相比约提高一个数量级。然而，这些聚合物的分子量约为5,000–6,000 g/mol，刻意控制在较低水平，因为科罗拉多矿业学院已证明，分子量低至900 g/mol的聚乙烯基己内酰胺比高分子量的聚乙烯基己内酰胺更有效。[4] 此外，针对分子量同为6,000 g/mol的样品，Seo等人（2017年）[27] 测得，采用低分散度（Đ < 1.5）的RAFT聚合合成的聚乙烯基己内酰胺具有长得多的成核时间；而分散度较高的自由基聚合聚乙烯基己内酰胺，其成核时间则很短，与分子量为10,000和20,000 g/mol的RAFT聚合聚乙烯基己内酰胺相近。本报告研究的链长范围为10,000至40,000 g/mol，尽管分散度不同，但不会影响动力学水合物抑制剂在生长阶段的抑制性能。Posteraro等人（2015年）[8]

也对甲烷消耗速率得出了类似结论：在浓度为0.7至20,000 ppm时，分子量为10,000至360,000 g/mol的商业聚乙烯吡咯烷酮表现相近。

4. 结论

采用可切换RAFT试剂 2-氰基丙-2-基 N-甲基-N-(吡啶-4-基)二硫代氨基甲酸酯合成了两亲性嵌段共聚物 PS/PPFS-b-PVP，并将其用作动力学水合物抑制剂（KHI）。在乙腈中加入化学计量量的高纯度三氟甲磺酸，使RAFT试剂质子化，从而实现了链质量控制；PS和PPFS低聚物的分散度分别低至1.15和1.20。在反渗透纯化水中加入700 ppm聚合物添加剂的受抑制体系中，记录了甲烷水合物在0、2、4、6摄氏度及10和15 MPag压力下形成时的动力黏度。

当PS或PPFS疏水嵌段含量为10 wt.%、浓度为700 ppm时，这些共聚物将甲烷水合物生长的延迟时间分别提高至水参照体系的2.4倍和2.2倍；相比之下，分子量相近（40,000 g/mol）的PVP均聚物仅达到参照值的1.3倍。有一些证据表明，这些嵌段共聚物能够在低黏度下使水合物晶核解离，但该效果无法重复验证。将动力学水合物抑制剂浓度提高至7000 ppm后，抑制效果仅提高到参照值的2.6–2.7倍，因此，与水溶液中的PVP相比，其在较高浓度下的性能并不理想。然而，在7000 ppm下测试5 wt.%的PPFS-b-PVP时，相对时间达到3.5，高于10 wt.%嵌段共聚物的结果。这些结果不同于先前文献中的观察结果，后者通常认为动力学水合物抑制剂的疏水性越强，抑制性能越好。据推测，每种共聚物的最佳疏水含量可能取决于单体选择

。最后，对于本研究所涉及的10,000至40,000 g/mol分子量范围，聚集体的存在并未影响两亲性嵌段共聚物的抑制性能。未来可以测试低分子量低聚物，以验证水合物颗粒团聚是否取决于聚合物添加剂的链长。

致谢

作者谨此感谢加拿大自然科学与工程研究委员会（NSERC）通过编号为 206269 和 206259 的 Discovery资助，以及麦吉尔大学工程学院（MEDA、Vadasz学者计划）提供的经费支持。

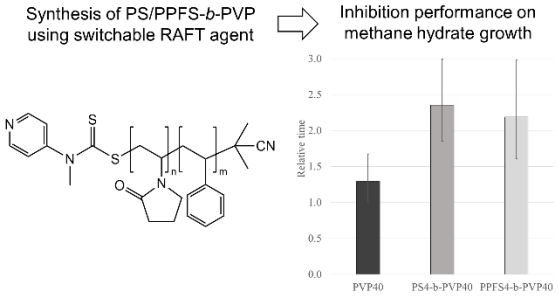
参考文献

1. Carroll, J. J.，《天然气水合物：工程师指南》。2014年。2. Sloan, E. D.，《流动保障中的天然气水合物》。Gulf Professional Pub./Elsevier：阿姆斯特丹；波士顿，2011年。3. Wilcox, W. I.; Carson, D. B.; Katz, D. L.，《天然气水合物》。《工业与工程化学》1941，33（5），662-665。4. Kelland, M. A.，《低剂量水合物抑制剂的发展史》。《能源与燃料》2006，20（3），825-847。5. Perrin, A.; Musa, O. M.; Steed, J. W.，《低剂量笼形水合物抑制剂的化学》。《化学学会评论》2013，42（5），1996-2015。6. Carver, T. J.; Drew, M. G. B.; Rodger, P. M.，《甲烷水合物晶体生长的抑制》。《化学学会志，法拉第汇刊》1995，91（19），3449-3460。7. Choudhary, N.; Das, S.; Roy, S.; Kumar, R.，《聚乙烯吡咯烷酮在甲烷水合物-液态水界面的作用：在流动保障和天然气水合物开采中的应用》。《燃料》2016，186，613-622。8. Posteraro, D.; Verrett, J.; Maric, M.; Servio, P.，《聚乙烯吡咯烷酮（PVP）浓度对甲烷水合物生长影响的新见解：1. 生长速率》。《化学工程科学》2015，126，99-105。9. Rajput, F.; Colantuoni, A.; Bayahya, S.; Dhane, R.; Servio, P.; Maric, M.，《用于气体水合物动力学抑制剂的聚（苯乙烯/五氟苯乙烯）-嵌段-聚（乙烯醇/乙烯基吡咯烷酮）两亲性嵌段共聚物：合成、胶束化行为及甲烷

水合物动力学抑制》。《聚合物科学杂志A辑：聚合物化学》2018年，56（21），2445-2457。10. Rajput, F.; Maric, M.; Servio, P.《含乙烯基己内酰胺的两亲性嵌段共聚物作为气体水合物动力学抑制剂》。《能源》[在线], 2021。11. Sakellariou, P.，《聚(N-乙烯基吡咯烷酮)在水中的θ温度》。《聚合物》1992，33（6），1339-1342。12. Jumeaux, C.; Chapman, R.; Chandrawati, R.; Stevens, M. M.，《基于N-乙烯基吡咯烷酮和三乙二醇甲基丙烯酸酯的温度响应共聚物的合成与自组装》。《聚合物化学》2015，6（22），4116-4122。13. Sharifi, H.; Hatzikiriakos, S. G.; Englezos, P.，《NaCl/正庚烷溶液中动力学水合物抑制剂的流变学评价》。《AIChE期刊》2014，60（7），2654-2659。14. Du, C. Y.; Guerra, A.; McElligott, A.; Marić, M.; Rey, A.; Servio, P.，《高压驱动力下聚（乙烯吡咯烷酮）对甲烷水合物体系动力黏度的影响：浓度、分子量和剪切速率的研究》。《能源与燃料》2022，36（23），14163-14173。15. Qin, Y.; Aman, Z. M.; Pickering, P. F.; Johns, M. L.; May, E. F.，《气体水合物-油浆液的高压流变测量》。《非牛顿流体力学杂志》2017，248，40-49。16. Wan, L.; Liang, D. Q.，《聚(N-乙烯基己内酰胺)/聚(ε-己内酯)两亲性嵌段共聚物对甲烷水合物形成的抑制作用》。《工业与工程化学杂志》2021，96，183-193。17. Kelland, M. A.，《环境视角下动力学水合物抑制剂综述》。《能源与燃料》2018，32（12），12001-12012。18. Sa, J.-H.; Kwak, G.-H.; Lee, B. R.; Park, D.-H.; Han, K.; Lee, K.-H.，《疏水性氨基酸：一类新型气体水合物形成动力学抑制剂》。《科学报告》2013，3（1），2428。19. Reyes, F. T.; Kelland, M. A.; Kumar, N.; Jia, L.，《首次研究一系列聚(β-肽拟态物)对II型气体水合物的动力学抑制作用，包括嵌段共聚物与无规共聚物的比较》。《能源与燃料》2015，29（2），695-701。20. Ree, L.; Kelland, M. A.; Haddleton, D.; Alsubaie, F.，《嵌段共聚物与统计型N-烷基丙烯酰胺共聚物的动力学水合物抑制性能比较》。《能源与燃料》2017，31（2），1355-1361。21. Mishra, A. K.; Patel, V. K.; Vishwakarma, N. K.; Biswas, C. S.; Raula, M.; Misra, A.; Mandal, T. K.; Ray, B.，《通过开环聚合与黄原酸酯介导的RAFT聚合相结合，合成结构明确的两亲性聚(ε-己内酯)-b-聚(N-乙烯基吡咯烷酮)嵌段共聚物》。《大分子》2011，44（8），2465-2473。22. Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.，《通用（可切换）RAFT试剂》。《美国化学学会志》2009，131（20），6914-6915。23. Cortez-Lemus, N. A.; Licea-Claverie, A.，《聚(N-乙烯基己内酰胺)：一种日渐流行的热响应聚合物综述》。《聚合物科学进展》2016，53，1-51。24. Englezos, P.; Kalogerakis, N.; Dholabhai, P. D.; Bishnoi, P. R.，《甲烷和乙烷气体水合物的形成动力学》。《化学工程科学》1987，42（11），2647-2658。25. Guerra, A.; McElligott, A.; Yang Du, C.; Marić, M.; Rey, A. D.; Servio, P.，《高压驱动力下纯水中甲烷和二氧化碳水合物体系的动力黏度》。《化学工程科学》2022，252，117282。

26. Perrier，S.，50周年纪念综述：RAFT聚合——用户指南。《大分子》2017年，50 (19)，7433-7447。27. Seo，S. D.；Paik，H.-j.；Lim，D.-h.；Lee，J. D.，聚(N-乙烯基己内酰胺)的分子量和分子量分布对甲烷水合物形成的影响。《能源与燃料》2017年，31 (6)，6358-6363。

目录图形


Synthesis of PS/PPFS-b-PVP
using switchable RAFT agent
Inhibition performance on
methane hydrate growth
Relative time
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
PVP40
PS4-b-PVP40
PPFS4-b-PVP40