

بسپارش و بررسی عملکرد کوپلیمر پلی‌وینیل‌الکل - اکریلامید به عنوان بازدارنده سینتیکی هیدرات گازی

فاطمه جعفری، هادی روستا، علی دشتی*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، صندوق پستی ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱ مشهد، ایران

چکیده: در این پژوهش، کوپلیمر پیوندی پلی‌وینیل‌الکل - اکریلامید با دو سامانه آغازگر شامل سریک آمونیوم‌نترات و سامانه رد اکس آمونیوم پرسولفات/سدیم متابی‌سولفات سنتز شد. ساختار کوپلیمرهای پیوندی توسط طیف‌سنجی فرسرخ (FT-IR) و گرماوزن‌سنجی (TGA) تأیید شد. اثر بازدارندگی کوپلیمرهای به دست آمده (به عنوان بازدارنده‌های سینتیکی جدید هیدرات گازی) در مقایسه با پلی‌وینیل‌الکل در مخلوط گازی متان - پروپان که هیدرات ساختار II را تشکیل می‌دهند مورد بررسی قرار گرفت. در همه آزمایش‌ها فشار اولیه ۲۳ بار، دما ۲°C و سرعت همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. همه مواد آزمایش شده سرعت تشکیل هیدرات را کاهش دادند و قدرت بازدارندگی آن‌ها به ترتیب $PVA-g-AAM2 < PVA < PVA-g-AAM1$ بود. نتیجه‌های آزمایشگاهی و سینتیک تشکیل هیدرات نشان دادند که کوپلیمر پیوندی $PVA-g-AAM1$ سرعت متوسط رشد هیدرات را نسبت به تشکیل هیدرات با آب خالص، تا ۱۱ درصد کاهش می‌دهد. همچنین کوپلیمر پیوندی $PVA-g-AAM2$ این سرعت را تا ۲۹ درصد کاهش داده که نشان دهنده پتانسیل مناسب تر آن به عنوان یک بازدارنده جدید سینتیکی سازگار با محیط زیست، است.

واژه‌های کلیدی: بسپارش؛ کوپلیمر پیوندی؛ هیدرات گازی؛ بازدارنده سینتیکی.

KEYWORDS: Polymerization; Graft copolymer; Gas hydrate; Kinetic inhibitor.

مقدمه

به وجود آمدن پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان و نیروی واندروالسی بین مولکول‌های میزبان و مولکول‌های مهمان است. در حال حاضر سه نوع ساختار هیدرات با نام‌های ساختار نوع I، II و H شناخته شده‌اند. در هر نوع از ساختارها مولکول‌های گاز بسته به اندازه و شکل‌شان در داخل حفره‌ها به دام می‌افتند [۱-۴]. این جامدهای بلوری باعث بسته شدن و گرفتگی خطوط لوله در صنعت نفت و گاز شده‌اند به همین دلیل به روش‌هایی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات نیاز است. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات روش‌های گوناگونی شامل گرما دادن/عایق‌بندی،

هیدرات‌های گازی جامدهایی بلوری دارای آب و گاز هستند که در ساختار آن‌ها بر اثر ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب (مولکول‌های میزبان) شبکه‌ای با حفره‌های توخالی که به تقریب کروی هستند تشکیل می‌شود و سپس این حفره‌های ناپایدار توسط نفوذ اجزای گازی (مولکول‌های مهمان) به آن‌ها در دمای پایین و فشار بالا به یک ساختار پایدار تبدیل می‌شوند. در این نوع بلورها، هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های گاز وجود ندارد و مولکول‌های گاز به صورت آزادانه در داخل شبکه ساخته‌شده از مولکول‌های آب وجود دارند و عامل پایداری بلورها

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: dashti@um.ac.ir

این پلیمر روی حفره‌های در حال تکمیل هیدرات منجر به مسدود شدن این حفره‌ها برای ورود مولکول‌های گازی شده و از آن مهم‌تر دانسیته بالای گروه آمیدی در این پلیمر، منجر به جذب بالای آن‌ها روی سطح مولکول‌های آب شده و در نتیجه غلظت مولکول‌های آب (به عنوان مولکول‌های میزبان) در سطح مشترک آب و گاز کاهش داده و در نتیجه آن سرعت رشد هیدرات کاهش می‌یابد [۷-۱۰].

در سال‌های اخیر مطالعه‌ها بر روی بازدارنده‌های سینتیکی زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست افزایش یافته است. به عنوان نمونه ویلانو و همکاران^(۱) عملکرد پلی‌آسپارت‌آمیدها را در سامانه هیدرات ساختار II مورد بررسی قرار دادند. پلی‌آسپارت‌آمیدها در ساختار خود گروه‌های N- آلکیل‌آمید یا N,N-دی‌آلکیل‌آمید آویزان دارند. این پلیمرها زیست‌تخریب‌پذیری بهتر و عملکرد بازدارندگی سینتیکی پایین‌تری نسبت به بازدارنده‌های تجاری نشان داده‌اند [۱۱، ۱۰]. در میان بازدارنده‌های زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌وینیل‌الکل (PVA) یک پلیمر محلول در آب است که بررسی عملکرد بازدارندگی آن مورد توجه زیادی قرار نگرفته و عملکرد متوسطی را نشان می‌دهد ولی به علت قیمت پایین و در دسترس بودن آن می‌تواند به عنوان جایگزین بازدارنده‌های سینتیکی هیدرات رایج به کار گرفته شود [۱۲]. در این پژوهش تلاش بر آن شده که به دلیل عملکرد متوسط PVA روی عملکرد پلیمر بحث صورت گیرد و بهبود عملکرد آن بررسی شود. همانند با PVP و PVCap که روی واحد تکرار خود یک مولکول اکسیژن دارند که به آن‌ها اجازه می‌دهد تا روی سطح هیدرات جذب شوند PVA نیز پلیمری است که در واحد تکرار خود دارای یک مولکول اکسیژن است. اکسیژن گروه هیدروکسیل روی واحد تکرار PVA می‌تواند به سرعت پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب تشکیل دهد که این خود باعث خاصیت بازدارندگی PVA و حلالیت آن در آب می‌شود [۸، ۱۳]. در واقع حضور گروه‌های هیدروکسیل روی شاخه PVA این امکان را فراهم ساخته تا PVA با مواد مناسب در شرایط ویژه‌ای واکنش دهد [۱۴]. از بین مشتق‌های PVA بسیاری کوپلیمرهای پیوندی بر اساس مونومرهای وینیل مورد بررسی فراوانی قرار گرفته است [۱۵-۱۸] به تازگی بسیاری این کوپلیمرها برای تهیه فراورده‌هایی با زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری خوب مورد بررسی قرار گرفته است. کوپلیمرهای پیوندی PVA در پژوهش‌های گوناگون برای کاربردهای غشایی و

کاهش فشار، حذف آب و روش‌های شیمیایی به کار گرفته شده است [۵]. در بین روش‌های شیمیایی به کارگیری بازدارنده‌های سینتیکی هیدرات (KHI) به دلیل استفاده در غلظت‌های پایین و جنبه‌های زیست‌محیطی، مؤثرترین روش برای بازدارندگی از تشکیل بلور هیدرات در خطوط لوله نفت و گاز شمرده شده‌اند. این نوع بازدارنده‌ها در غلظت‌های پایین ۱ درصد از فاز مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند و سرعت رشد بلورهای هیدرات را کاهش داده و هسته‌گذاری هیدرات را به تاخیر می‌اندازند [۶، ۷]. پلیمرهایی مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) و پلی‌وینیل‌کاپرولاکتام (PVCap) از مهم‌ترین بازدارنده‌های سینتیکی به شمار می‌روند که در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیش‌تر بازدارنده‌های سینتیکی تجاری بر اساس پلیمرهایی محلول در آب و شامل گروه آمید هستند. در مورد ساختار پلیمرهای بازدارنده سینتیکی می‌توان گفت که باید شامل گروه‌های فعالی که پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب تشکیل می‌دهند باشند. بنابراین گروه‌های فعالی که بهترین عملکرد را نشان داده‌اند بیش‌تر بر اساس گروه آمید هستند زیرا پیوند هیدروژنی خوبی ایجاد می‌کنند. در واقع برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی مواد افزودنی باید بتوانند با تشکیل پیوند هیدروژنی روی سطح بلور هیدرات جذب شوند. این مواد افزودنی با توجه به تأثیرهایی که می‌توانند روی کشش سطحی، نظم مولکول‌های آب، تأثیر روی چگونگی رشد هیدرات، و نیز قابلیت و توانایی شان برای بستن حفره‌ها هیدرات و نیز توانایی و قابلیتشان برای ایجاد سایت‌های هسته‌زایی می‌توانند به عنوان پیش‌برنده سینتیکی یا بازدارنده سینتیکی باشند. به عنوان نمونه، سدیم دو سولفات با کاهش کشش سطحی و افزودن بر آن با جذب روی سطح هیدرات و ایجاد سایت‌های هسته‌زایی منجر به افزایش سرعت تشکیل هیدرات می‌شود و به عنوان پیش‌برنده سینتیکی شناخته می‌شود در حالی که بیش‌تر پلیمرهایی که شامل گروه آمید هستند به عنوان بازدارنده مطرح هستند چرا که خود زنجیره پلیمر منجر به رشد نامنظم هیدرات شده (رشد نامنظم در لا به لای زنجیره پلیمری) و از طرفی آرایش مولکول‌های آب را به هم می‌زنند و در برخی موردها حفره‌های هیدرات را مسدود کرده و منجر به کاهش رشد هیدرات می‌شوند. در این مورد می‌توان به کار پنگ و همکاران [۷] اشاره داشت. آن‌ها نشان دادند اگر چه بازدارنده سینتیکی VC-713 منجر به کاهش کشش سطحی می‌شود ولی جذب

(۱) Villano L.D. et al.

بسیارش کوپلیمر پیوندی پلی‌وینیل‌الکل با آغازگر سربک آمونیوم‌نیترات (PVA-g-AAM1)

نخست پلی‌وینیل‌الکل (۰/۹g) در ۴۵ml آب مقطر در دمای 60°C حل می‌شود. سپس محلول سرد شده و در یک بالن سه دهانه که مجهز به ورودی گاز نیتروژن، کندانسور و همزن مغناطیسی است قرار می‌گیرد. ۴/۵g مونومر اکریلامید و ۱ml از محلول ۰/۱M سربک آمونیوم‌نیترات در نیتریک‌اسید ۱M به محلول پلی‌وینیل‌الکل افزوده می‌شود و واکنش در دمای 25°C در اتمسفر نیتروژن انجام می‌گیرد. پس از مدت زمان ۲h محلول با افزودن استون به آن رسوب داده می‌شود. سپس یک محلول ۳۰:۷۰، آب مقطر: استون ساخته شده و رسوب به دست آمده از فرایند بسیارش، ۱۰ مرتبه توسط این محلول به طور کامل شستشو داده می‌شود تا هموپلیمر تولیدشده در طی انجام واکنش از کوپلیمر جدا شده و حذف شود. رسوب نهایی به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ثابت 50°C خشک می‌شود.

بسیارش کوپلیمر پیوندی پلی‌وینیل‌الکل با سامانه آغازگر رداکس (PVA-g-AAM2)

در بسیارش کوپلیمری پیوندی PVA توسط سامانه آغازگر رداکس آمونیوم‌پرسولفات و سدیم متابی‌سولفات از رویه داده شده توسط آمیدیان و همکاران^(۱) استفاده شده است [۲۳]. پلی‌وینیل‌الکل (۱g) در ۱۵ml آب مقطر در دمای 60°C حل می‌شود. سپس محلول در یک بالن سه دهانه که مجهز به ورودی گاز نیتروژن، کندانسور و همزن مغناطیسی است قرار می‌گیرد. ۱g مونومر اکریلامید، ۱ml ایزوپروپانول و ۰/۰۱۵g آغازگر رداکس با نسبت ۱:۱، آمونیوم‌پرسولفات: سدیم متابی‌سولفات به محلول افزوده می‌شود و واکنش در دمای 65°C در اتمسفر نیتروژن به مدت ۲h انجام می‌گیرد. پس از طی زمان واکنش به محلول استون افزوده می‌شود تا رسوب داده شود. سپس یک محلول ۳۰:۷۰، آب مقطر: استون ساخته شده و رسوب به دست آمده از فرایند بسیارش، ۱۰ مرتبه توسط این محلول به طور کامل شستشو داده می‌شود تا هموپلیمر تولیدشده در طی انجام واکنش از کوپلیمر جدا شده و حذف شود. رسوب پایانی به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ثابت 50°C خشک می‌شود.

پلیمرهای جاذب آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸]. در این پژوهش بسیارش کوپلیمرهای پیوندی PVA با مونومرهای آب‌دوست اکریلامید که شامل کوپلیمر پیوندی نوع ۱ با سامانه آغازگر رادیکال آزاد سربک آمونیوم‌نیترات (PVA-g-AAM1) و کوپلیمر پیوندی نوع ۲ با سامانه آغازگر رداکس آمونیوم‌پرسولفات و سدیم متابی‌سولفات (PVA-g-AAM2) در جو نیتروژن صورت گرفته است، سپس توسط طیف‌سنجی فرورسرخ (FT-IR) و آنالیز گرماوزن‌سنجی (TGA) افزوده شدن گروه آمید به ساختار PVA و انجام بسیارش کوپلیمر پیوندی تأیید شد. این کوپلیمرها با توجه به دارا بودن گروه آمید و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی و به سبب دانسیته بالای گروه آمیدی (که سبب کاهش غلظت مولکول‌های آب در سطح مشترک آب - گاز و حتی سطح هیدرات می‌شود) انتخاب شدند و پتانسیل آن‌ها به عنوان یک بازدارنده سینتیکی جدید برای جلوگیری از تشکیل ساختار هیدرات نوع II (با توجه به نزدیک شدن به شرایط تشکیل هیدرات با گاز طبیعی) در یک راکتور همزن‌دار با قابلیت کار در فشار بالا و بازه‌ی گسترده‌ای از دما بررسی شده و عملکرد بازدارندگی آن در دو سامانه یاد شده مقایسه شده است.

بخش تجربی

مواد

پلی‌وینیل‌الکل (PVA) با درصد هیدرولیز ۸۷-۹۰٪ و وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته ۳۰۰۰۰ تا ۷۰۰۰۰ از شرکت آلدیج خریداری شده است. اکریلامید، سربک آمونیوم‌نیترات، آمونیوم‌پرسولفات و سدیم متابی‌سولفات از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. ایزوپروپانول با خلوص ۹۹٪ و نیتریک‌اسید با درصد خلوص ۶۵٪ از شرکت آرمان سینا خریداری شده است. آب مقطر و استون در طول همه آزمایش‌ها استفاده شده است. اطلاعات کامل‌تری در مورد مواد استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است.

بسیارش کوپلیمر پیوندی PVA-g-AAM

بسیارش این کوپلیمر با روش‌هایی شامل آغازگر سربک آمونیوم‌نیترات [۱۹]، آغازگر رداکس پتاسیم‌پرسولفات و آهن (II) سولفات [۲۰]، آغازگر رداکس آمونیوم‌پرسولفات و سدیم‌بی‌سولفات [۲۱] و اشعه گاما [۲۲] صورت گرفته که در این پژوهش از دو سامانه زیر استفاده شده است:

(۱) Omidian H. et al.

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده در سنتز کاپلیمرهای پیوندی پلی‌وینیل الکل.

نام ماده	نام شرکت	توضیحات
پلی‌وینیل‌الکل (PVA)	سیگما-آلدريج	جرم مولکولی متوسط گرانیوی ۷۰۰۰۰-۳۰۰۰۰ و درصد هیدرولیز ۸۷-۹۰٪
اکریلامید (AAM)	مرک آلمان	شکل ظاهری: پودر بی‌رنگ، جرم مولکولی ۷۱/۰۸ g/mol و حلال در آب
سریک آمونیوم‌نیترات (CAN)	مرک آلمان	شکل ظاهری: پودر نارنجی، جرم مولکولی ۵۸۴/۲۳ g/mol و حلال در آب
آمونیم‌پرسولفات (APS)	مرک آلمان	شکل ظاهری: پودر سفید، جرم مولکولی ۲۲۸/۱۹ g/mol و حلال در آب
سدیم متابی‌سولفیت (SMBS)	مرک آلمان	شکل ظاهری: پودر بی‌رنگ، جرم مولکولی ۱۹۰/۱۱ g/mol و حلال در آب
نیتریک‌اسید	آرمان‌سینا	خلوص بر اساس GC (wt%) ۶۵؛ جرم مولکولی ۶۳/۰۱ g/mol
ایزوپروپانول	آرمان‌سینا	جرم مولکولی ۶۰/۱ g/mol و خلوص ۹۹ (wt%)

تعیین پارامتر پیوند

درصد پیوند (G_p) افزایش وزن PVA را پس از انجام واکنش بسپارش تعیین می‌کند و با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$G_p = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (1)$$

که در آن W_0 وزن اولیه PVA و W_1 وزن پلیمر به دست آمده پس از انجام واکنش و فرایند استخراج می‌باشند.

تعیین ویژگی‌های کاپلیمرها

آزمون طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) از PVA و کاپلیمرهای بسپارش شده توسط دستگاه Thermo Nicolet مدل Avatar 370 FT-IR ساخت کشور آمریکا در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. در این آزمون از نمونه‌های پودری به همراه ماده مرجع KBr قرصی ساخته شده و تحت تابش نور قرار گرفته است. برای هر نمونه طیف عبور نوری در ناحیه 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} اندازه‌گیری شده است.

همچنین تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) از PVA و کاپلیمرهای آن توسط دستگاه TGA-50 Shimadza ساخت کشور ژاپن در آزمایشگاه مهندسی شیمی واقع در دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد تحت جو هوا از 20°C تا 900°C و با نرخ گرمادهی $10^\circ \text{C}/\text{min}$ صورت گرفته است.

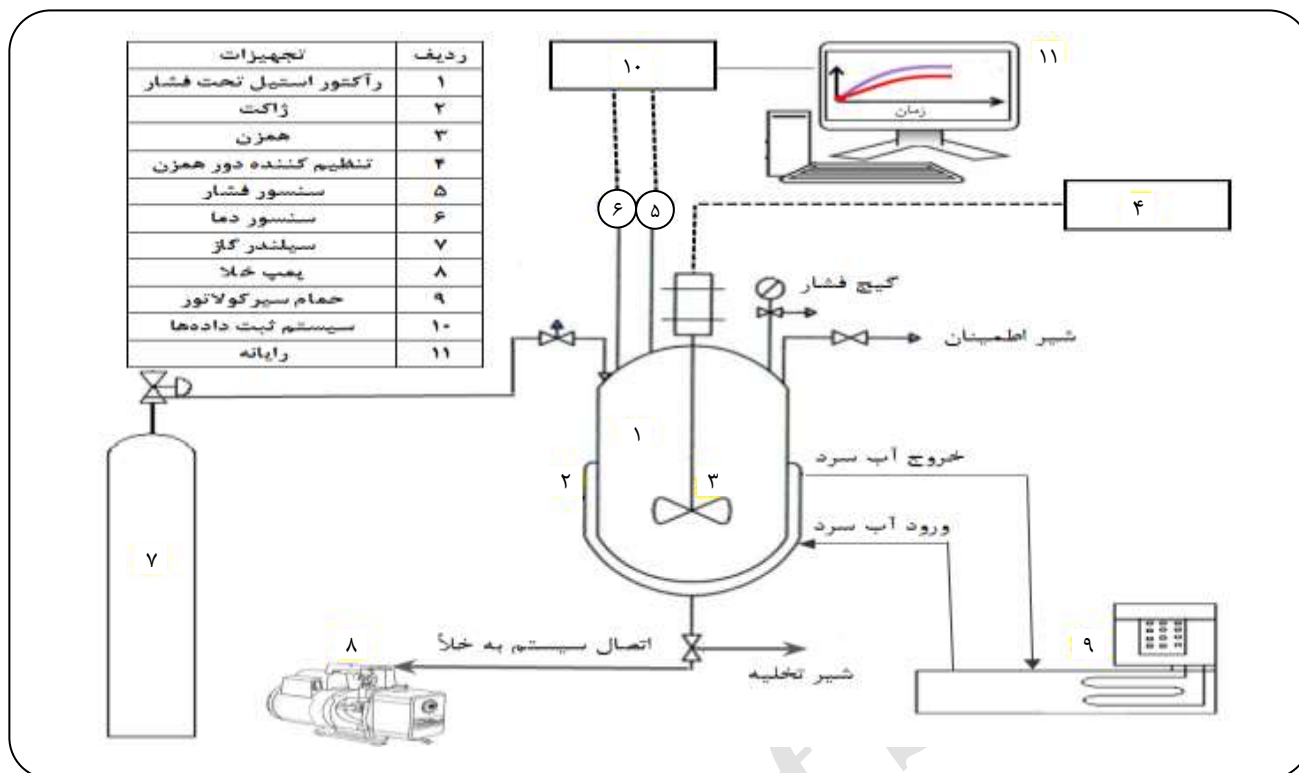
دستگاه تست بازدارنده هیدرات

بررسی عملکرد بازدارندگی محلول‌های PVA و کاپلیمرهای PVA-g-AAM1 و PVA-g-AAM2 روی ساختار هیدرات نوع II

در یک راکتور همزن‌دار (مجهز به همزن توربینی شش‌پره) از جنس فولاد ضد زنگ و با حجم 650 mL با بازه‌ی دور همزن $1500-0$ دور بر دقیقه و با قابلیت کار در بازه‌ی فشار $60-0 \text{ bar}$ و بازه‌ی دمای $20-$ تا 100°C صورت گرفته است. در دستگاه افزون بر راکتور از تجهیزات جانبی دیگری شامل یک حمام سردکن، پمپ خلا، ترموکوپل و فشارسنج استفاده شده است. راکتور مجهز به پوشش دوجداره بوده و سیال خنک‌کننده که شامل مخلوط آب و اتیلن‌گلیکول با نسبت مساوی است از دستگاه سردکننده به پایین پوشش دوجداره وارد شده و از قسمت بالایی خارج می‌شود. ترموکوپل و فشارسنج، دما و فشار داخل راکتور را در هر لحظه نشان می‌دهند. برای اندازه‌گیری دما از یک PT-100 سه سیم که درون یک لوله ته‌بسته استفاده می‌شود. ارتفاع آب درون راکتور باید به گونه‌ای باشد که با انتهای این لوله در تماس باشد تا دمای قرائت شده دمای واقعی مایع باشد. دقت اندازه‌گیری دما ± 0.1 درجه سلسیوس است. همچنین برای اندازه‌گیری فشار نیز از یک فشارسنج دیجیتالی که یک میدل فشار به سیگنال الکتریکی، برای نمایش فشار در رایانه است استفاده شده است. دقت این فشارسنج $\pm 0.1 \text{ bar}$ می‌باشد. اطلاعات دما و فشار مربوط به راکتور با کابل به رایانه‌ای که به راکتور متصل است منتقل شده و نرم افزار نصب‌شده روی رایانه قابلیت ترسیم نمودارهای گوناگون بر حسب زمان را داراست. تصویر شمایی این دستگاه در شکل ۱ ارائه شده است.

رویه آزمایش‌های عملکرد بازدارندگی

همه‌ی آزمایش‌ها برای بررسی عملکرد بازدارنده‌ها روی مخلوطی از گاز متان و پروپان (۱۵ درصد مولی پروپان)



شکل ۱- شمای دستگاه آزمون بازدارنده سیتیکی هیدرات.

قله موجود در 1660 cm^{-1} به علت وجود گروه کربونیل آمید در زنجیر پلیمری ایجاد شده است و قله موجود در 1620 cm^{-1} به پیوند N-H مربوط است. همگی این موارد دلایلی برای تأیید بسپارش پیوندی می‌باشند.

آنالیز گرمایزنی (TGA)

منحنی‌های TGA برای PVA، PVA-g-AAM1 و PVA-g-AAM2 در شکل ۳ ارائه شده است. منحنی‌های TGA وزن از دست رفته در اثر تجزیه گرمایی در ماده را نشان می‌دهند. PVA و کوپلیمرها در مرحله‌های اولیه منحنی، وزن اندکی را از دست داده‌اند که این می‌تواند مربوط به از دست دادن رطوبت باشد زیرا آب، جذب این مواد شده است و در ساختار آن‌ها به دام انداخته شده است [۲۱، ۲۴]. منحنی PVA سه مرحله افت گرمایی را در کل بازه‌ی آزمایش نشان داده است. مرحله اول از $272/48 \text{ }^\circ\text{C}$ تا $379/44$ با وزن از دست رفته $38/44\%$ است، مرحله دوم از $395/02$ تا $472/85$ و مرحله سوم از $483/15$ تا $567/30$ به ترتیب با وزن از دست رفته $32/01\%$ و $14/92\%$ هستند. همانند PVA برای کوپلیمرهای PVA-g-AAM1 و PVA-AAM2

که هیدرات گازی ساختار II را تشکیل می‌دهد صورت گرفته است. همچنین همه آزمایش‌ها در دمای ثابت و در حجم 400 mL از آب یا محلول‌های $0/25$ ، $0/50$ و $0/75$ درصد وزنی PVA و کوپلیمرهای بسپارش شده انجام گرفته است. در همه‌ی آن‌ها فشار اولیه 23 بار، دما $2 \text{ }^\circ\text{C}$ و سرعت همزن 400 دور بر دقیقه است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین درصد پیوند

درصد پیوند برای کوپلیمرهای PVA-g-AAM1 و PVA-g-AAM2 به ترتیب با 97% و 75% محاسبه شده است.

تعیین ویژگی‌های کوپلیمر پیوندی

طیف‌سنجی FT-IR

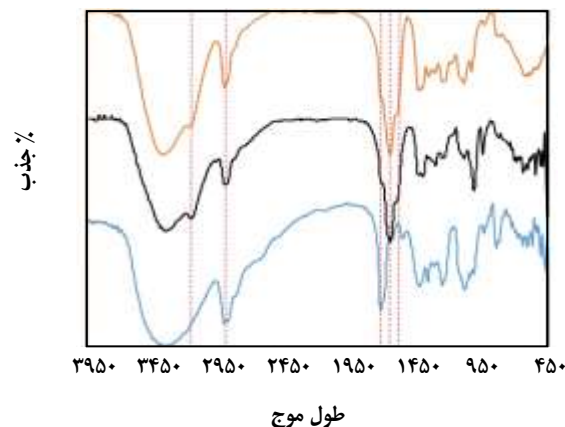
طیف FT-IR از PVA و کوپلیمرهای PVA-g-AAM1 و PVA-g-AAM2 در شکل ۲ نشان داده شده است. در مقایسه با PVA کوپلیمرها قله باریک‌تر و دو قله‌ای را در 3200 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} نشان داده‌اند این مورد بیانگر این است که همگی گروه‌های هیدروکسیل پلی‌وینیل‌الکل در کوپلیمرها حضور ندارد.

نیز منحنی دارای سه مرحله افت گرمایی می‌باشد که برای کوپلیمر PVA-g-AAM1 مرحله اول از $231/45^{\circ}\text{C}$ تا $330/86^{\circ}\text{C}$ با وزن از دست رفته ۲۰/۳۷٪، مرحله دوم از $354/25^{\circ}\text{C}$ تا $430/94^{\circ}\text{C}$ و مرحله سوم از $452/66^{\circ}\text{C}$ تا $566/27^{\circ}\text{C}$ به ترتیب با وزن از دست رفته ۱۶/۱۱ و ۴۴/۷۱٪ هستند. برای PVA-g-AAM2 نیز مرحله اول از $233/68^{\circ}\text{C}$ تا $310/58^{\circ}\text{C}$ با وزن از دست رفته ۱۶/۸۹٪، مرحله دوم از $374/98^{\circ}\text{C}$ تا $448/38^{\circ}\text{C}$ و مرحله سوم از $512/24^{\circ}\text{C}$ تا $606/22^{\circ}\text{C}$ به ترتیب با وزن از دست رفته ۱۹/۲۸ و ۲۸/۰۸٪ هستند. در مورد نمودارها با این که تعداد مرحله‌های تجزیه یکسان است ولی در مورد PVA بیشترین درصد وزن از دست رفته در مرحله اول یعنی در دمای پایین‌تر است ولی در مورد کوپلیمرها بیشترین درصد وزنی از دست رفته در دماهای بالاتر و مرحله نهایی نزول است. این مورد نشان‌دهنده این است که ساختار پلیمر تغییر یافته است و کوپلیمریزاسیون پیوندی صورت گرفته است [۲۵].

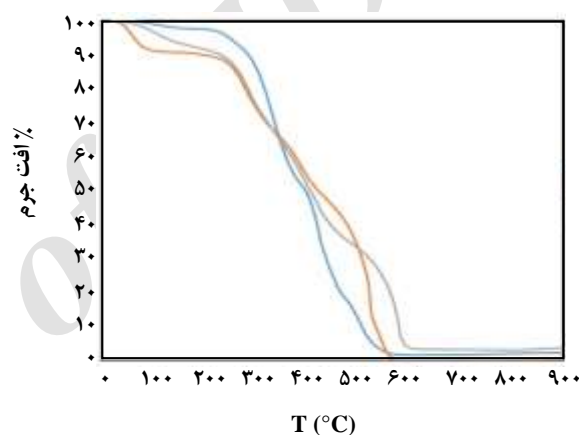
همچنین با توجه به منحنی‌های DTG که در شکل ۴ نشان داده شده است نیز می‌توان گفت که دمای بیشینه تجزیه نهایی برای PVA، $503/2^{\circ}\text{C}$ است در حالی که دمای تجزیه نهایی برای PVA-g-AAM1 و PVA-g-AAM2 به ترتیب $522/8^{\circ}\text{C}$ و $577/4^{\circ}\text{C}$ است که نسبت به دمای بیشینه PVA بالاتر است. در نتیجه با توجه به همه این موارد می‌توان بیان کرد که پایداری گرمایی کوپلیمرهای بسپارش شده بهتر از PVA می‌باشد [۲۶].

نتیجه‌ها و بحث روی عملکرد بازدارنده‌های سنتز شده

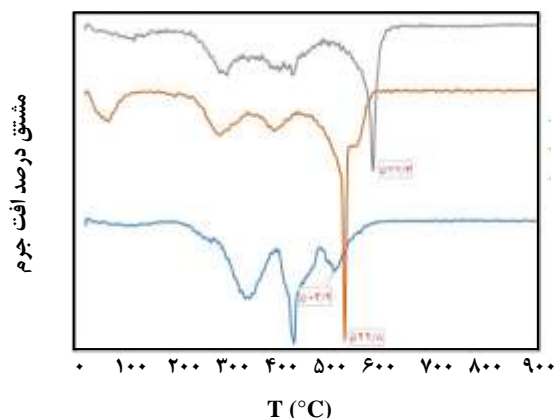
برای بررسی عملکرد بازدارندگی PVA و کوپلیمرهای بسپارش شده، در یک راکتور تحت فشار مجهز به سیرکولاتور دمای پایین هیدرات گازی شامل مخلوط گازی متان و پروپان (شامل ۱۵ درصد مولی پروپان) تشکیل شد. سرعت مول مصرفی گاز در اثر تشکیل هیدرات (که در نمودارها بر حسب مول مصرفی گاز بر حسب زمان مشخص است) مبنایی برای تست عملکرد PVA و کوپلیمرهای بسپارش شده به عنوان بازدارنده سینتیکی در نظر گرفته شد. مول مصرفی گاز در هر لحظه بر اساس داده‌های فشار و دما و به کمک رابطه پنگ - راینسون محاسبه شد. بر این اساس، شکل ۵ نمودار مول مصرفی گاز (در اثر تشکیل هیدرات) را برای PVA و کوپلیمرهای بسپارش شده در مقایسه با آب خالص نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نتیجه‌ها مشخص است سرعت مصرف گاز در غلظت ۰/۲۵ درصد مولی از مواد افزوده شده کمتر از آب خالص است که این نشان دهنده اثر بازدارندگی برای PVA



شکل ۲- طیف FT-IR از پلی‌وینیل الکل و کوپلیمرهای بسپارش شده.



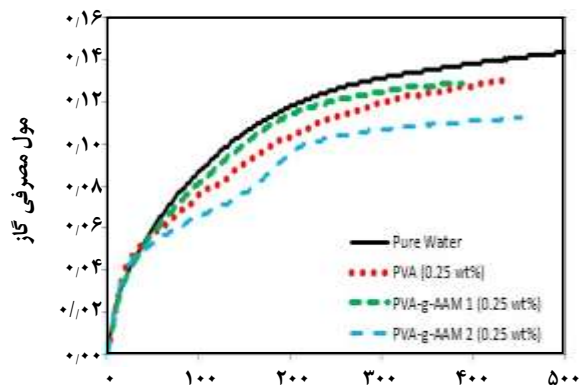
شکل ۳- منحنی‌های درصد افت جرم (TGA) از پلی‌وینیل الکل و کوپلیمرهای بسپارش شده.



شکل ۴- منحنی‌های مشتق درصد افت جرم (DTG) از پلی‌وینیل الکل و کوپلیمرهای بسپارش شده.

از مقدار ۱۳۴ دقیقه برای آب خالص تا مقدار ۱۸۰ دقیقه (در غلظت ۰/۷۵ درصد جرمی) افزایش داده است. این مقدار در حضور کوپلیمر PVA-g-AAM2 حتی تا ۲۵۸ دقیقه نیز افزایش یافته است که نشان‌دهنده قدرت بازدارندگی بیشتر آن در مقایسه با کوپلیمر PVA-g-AAM1 است. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهند که سرعت رشد متوسط هیدرات در سه ساعت ابتدایی از تشکیل هیدرات برای کوپلیمر PVA-g-AAM1 از مقدار ۰/۶۰۳ میلی‌مول بر دقیقه تا مقدار ۰/۵۰۳ میلی‌مول بر دقیقه تغییر می‌کند که نشان می‌دهد این کوپلیمر می‌تواند سرعت رشد متوسط هیدرات را تا ۱۱ درصد (در مقایسه با سرعت رشد متوسط هیدرات با آب خالص) کاهش دهد در حالی که با توجه به مقدارهای گزارش شده در جدول ۲ کوپلیمر PVA-g-AAM2 سرعت رشد متوسط هیدرات را تا ۲۹ درصد (در مقایسه با سرعت رشد متوسط هیدرات با آب خالص) کاهش داده است، که این نشان‌دهنده تأثیر بازدارندگی بیش‌تر کوپلیمر PVA-g-AAM2 در مقایسه با PVA-g-AAM1 است.

در رابطه با تفاوت قدرت بازدارندگی دو کوپلیمر سنتز شده باید اشاره داشت که روش به کار گرفته برای تولید کوپلیمرهای PVA-g-AAM1 و PVA-g-AAM2 سبب می‌شود که دو فرآورده‌ی تولید شده از لحاظ میزان حلالیت در آب و تمایل به ژل شدن در محیط آبی متفاوت باشند. در تولید PVA-g-AAM1 به علت استفاده از اسیدنیتریک، pH محلول در طی واکنش کاهش می‌یابد که برخی مطالعه‌ها [۲۷، ۲۸] نشان می‌دهند که کاهش pH می‌تواند سبب ژل شدن پلیمر تولید شده در محیط آبی شود. بر این اساس تمایل به ژل شدن در محلول آبی برای پلیمر PVA-g-AAM1 نسبت به پلیمر PVA-g-AAM2 بیشتر بوده و نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهند که اثر بازدارندگی PVA-g-AAM1 نیز کم‌تر از PVA-g-AAM2 است. در واقع به نظر می‌رسد ژل شدن کوپلیمر PVA-g-AAM1 در محلول سبب می‌شود توزیع غلظت مناسبی از پلیمر در محلول آبی وجود نداشته باشد و در نتیجه اثر بازدارندگی آن کاهش یابد و از طرفی می‌تواند سبب شود جذب آن روی سطح بلورهای هیدرات نیز کاهش یابد و در نتیجه اثر بازدارندگی آن کاهش پیدا کند، چرا که در یک کار همانند که روستا و همکاران [۲۹] روی بسپارش و بررسی عملکرد کوپلیمرهای هیدروکسی اتیل سلولز - اکریلامید انجام دادند، کوپلیمری که در تهیه آن نیتریک اسید به کار برده شده بود میزان جذب کم‌تری روی سطح هیدرات داشت. به طور همانند



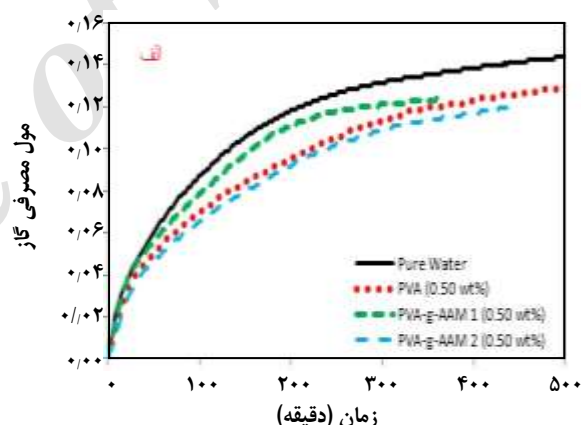
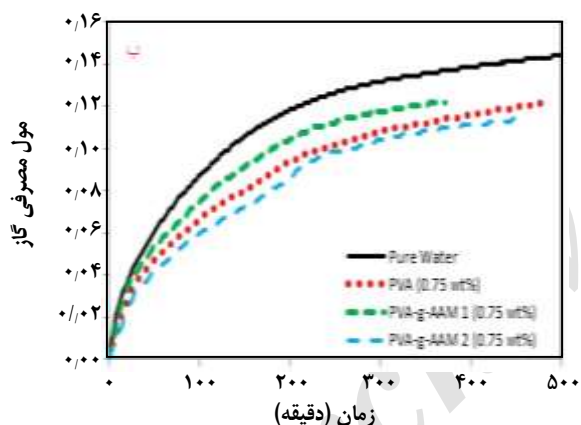
شکل ۵ - تأثیر PVA و کوپلیمرهای بسپارش شده روی سرعت تشکیل هیدرات در غلظت ۰/۲۵ وزنی.

و کوپلیمرهای بسپارش شده می‌باشد. همچنین اثر بازدارندگی کوپلیمرهای سنتز شده در مقایسه با PVA بررسی شده است. در نتیجه اثر بازدارندگی کوپلیمر PVA-g-AAM1 کم‌تر از PVA است، اما اثر بازدارندگی کوپلیمر PVA-g-AAM2 بیش‌تر از PVA است. برای بررسی بیشتر اثر این مواد روی سرعت تشکیل هیدرات، آزمایش‌ها در غلظت‌های ۰/۵۰ و ۰/۷۵ نیز انجام شد. همان‌گونه که در شکل ۶ (الف و ب) مشخص است در این غلظت‌ها سرعت تشکیل هیدرات در حضور مواد آزمایش شده کم‌تر از آب خالص است و به عبارتی همگی اثر بازدارندگی دارند. قدرت بازدارندگی آن‌ها برای جلوگیری از تشکیل هیدرات به ترتیب به صورت کوپلیمر PVA-g-AAM2 < PVA < کوپلیمر PVA-g-AAM1 می‌باشد. این نشان می‌دهد کوپلیمر PVA-g-AAM2 به عنوان یک بازدارنده سینتیکی جدید با قدرت بازدارندگی چشمگی (بیش‌تر از PVA) می‌تواند مطرح شود.

همچنین جدول ۲ کل مول مصرفی گاز در اثر تشکیل هیدرات برای آب خالص یا هر بازدارنده در غلظت‌های آزمایش شده نشان می‌دهد. همچنین در این جدول زمان مورد نیاز برای مصرف ۰/۱ مول گاز در اثر تشکیل هیدرات و سرعت رشد متوسط هیدرات در ۳ ساعت ابتدایی از تشکیل هیدرات مشخص است. این مقادارها امکان مقایسه کمی بین داده‌ها را فراهم می‌کند. همان‌گونه که در جدول ۲ مشخص است همه بازدارنده‌های به کار گرفته شده سرعت تشکیل هیدرات را کاهش داده‌اند. در میان کوپلیمرهای تولید شده در این کار کوپلیمر PVA-g-AAM1 زمان مورد نیاز برای مصرف ۰/۱ مول گاز در اثر تشکیل هیدرات را

جدول ۲- مقایسه مول گاز مصرفی کل در طی تشکیل هیدرات و سرعت رشد متوسط هیدرات در حضور کوپلیمرهای سنتز شده.

سرعت رشد متوسط هیدرات در سه ساعت ابتدایی از تشکیل هیدرات (میلی مول بر دقیقه)	زمان مورد نیاز برای مصرف ۰/۱ مول از گاز در اثر تشکیل هیدرات (دقیقه)	گاز مصرفی کل در طی تشکیل هیدرات (مول)	غلظت بازدارنده (درصد وزنی)	آب خالص / بازدارنده
۰/۶۳۷	۱۳۴	۰/۱۴۵	---	آب خالص
۰/۵۴۸	۱۸۴	۰/۱۳۱	۰/۲۵	PVA
۰/۵۰۸	۲۲۰	۰/۱۳۰	۰/۵۰	PVA
۰/۴۹۲	۲۳۶	۰/۱۲۳	۰/۷۵	PVA
۰/۶۰۳	۱۵۰	۰/۱۲۸	۰/۲۵	کوپلیمر PVA-g-AAM1
۰/۵۹۶	۱۵۸	۰/۱۲۴	۰/۵۰	کوپلیمر PVA-g-AAM1
۰/۵۵۶	۱۸۰	۰/۱۲۱	۰/۷۵	کوپلیمر PVA-g-AAM1
۰/۴۹۳	۲۱۴	۰/۱۲۳	۰/۲۵	کوپلیمر PVA-g-AAM2
۰/۴۸۵	۲۳۴	۰/۱۱۹	۰/۵۰	کوپلیمر PVA-g-AAM2
۰/۴۴۵	۲۵۸	۰/۱۱۴	۰/۷۵	کوپلیمر PVA-g-AAM2



شکل ۶ - تأثیر PVA و کوپلیمرهای بسیارش شده روی سرعت تشکیل هیدرات در غلظت‌های ۰/۷۵ و ۰/۵۰ درصد وزنی.

پلیمر PVA-g-AAM1 از آغازگر سربک آمونیوم‌نیترات و در تولید PVA-g-AAM2 از آغازگر رداکس با نسبت ۱:۱، آمونیوم‌پرسولفات:سدیم متابی سولفیت استفاده شد. در پژوهشی [۳۰] که منحصر در مورد اثر آغازگرها روی کوپلیمرهای پیوندی بود عنوان شده است که استفاده از آغازگر سربک آمونیوم‌نیترات منجر می‌شود جرم مولکولی پلی‌اکریلامید پیوند خورده روی پلیمر پایه بسیار بالا شود و در نتیجه منجر می‌شود جرم مولکولی کوپلیمرهای تولیدشده در حدی بالا باشد که حتی قابل اندازه‌گیری و شناسایی نباشد. درحالی‌که استفاده از آغازگر آمونیوم‌پرسولفات

در این کار نیز می‌توان به این موضوع اشاره داشت که پلیمر تولیدشده PVA-g-AAM1 نسبت به PVA-g-AAM2 جذب کمتری روی سطح هیدرات دارد که این موضوع سبب کاهش بازدارندگی آن می‌شود. همچنین روش کار برای تولید PVA-g-AAM1 منجر به تولید پلیمری می‌شود که حلالیت کمتری در آب دارد که این موضوع نیز می‌تواند در بازدارندگی کمتر PVA-g-AAM1 نیز اثر گذار باشد. افزون بر این، نوع آغازگرهای به کار رفته در میزان قدرت بازدارندگی پلیمرها نیز می‌تواند تأثیر گذار باشد. همان‌گونه که در قسمت مربوط به تهیه پلیمرها اشاره شد در تولید

پیش از این نیز توضیح داده شد به عنوان عامل‌های ناخواسته برای کاهش قدرت بازدارندگی این کوپلیمر هستند و شاید تأثیر عامل درصد پیوند بالای این کوپلیمر به عنوان یک عامل دلخواه برای افزایش قدرت بازدارندگی در رقابت با تاثیرگذاری دو عامل ناخواسته اشاره شده کم یا ناچیز است.

نتیجه‌گیری

در این کار کوپلیمر پیوندی پلی‌وینیل‌الکل - اکریلامید در دو سامانه آغازگر متفاوت بسپارش شدند. سامانه اول شامل آغازگر سربیک آمونیوم‌نیترات و سامانه دوم شامل آغازگر ردکس آمونیوم‌پرسولفات و سدیم متابی‌سولفیت بود. توسط آزمون طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و تجزیه و تحلیل گرمایی (TGA) از PVA و کوپلیمرهای تولیدشده، بسپارش پیوندی تأیید شد. همچنین اثر بازدارندگی سینتیکی PVA و کوپلیمرهای بسپارش‌شده در غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ برای جلوگیری از تشکیل هیدرات بررسی شد که نتیجه‌ها نشان داد همگی نسبت به آب خالص اثر بازدارندگی داشته و در میان آن‌ها اثر کوپلیمر PVA-g-AAM2 از همه و حتی از PVA بیشتر می‌باشد و می‌تواند به عنوان یک بازدارنده سینتیکی جدید مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

منجر به تولید کوپلیمرهای با جرم مولکولی پایین تر می‌شود. از طرفی دیگر مطالعات گوناگون [۳۱، ۳۲] نشان داده‌اند که پلیمرهای با جرم مولکولی خیلی بالا تاثیرشان روی بازدارندگی تشکیل هیدرات کمتر است. در این پژوهش نیز می‌توان عنوان داشت که پلیمر PVA-g-AAM1 که به کمک آغازگر سربیک آمونیوم‌نیترات تولید شده جرم مولکولی بیشتری نسبت به PVA-g-AAM2 که با آغازگر آمونیوم‌پرسولفات:سدیم متابی‌سولفیت تولید شده، داشته است و بنابراین بر طبق انتظار اثرش روی تشکیل هیدرات کم‌تر بوده است که نتیجه‌های تجربی در این کار نیز این موضوع را تأیید می‌کنند و نشان می‌دهند که اثر بازدارندگی PVA-g-AAM1 در غلظت‌های آزمایش شده نسبت به PVA-g-AAM2 کم‌تر است. نکته دیگری که باید اشاره داشت این است که بر طبق نتیجه‌های به دست آمده در قسمت اول اگر چه درصد پیوند برای کوپلیمر PVA-g-AAM1 بیش‌تر از PVA-g-AAM2 است (به ترتیب برابر با ۹۷٪ و ۷۵٪ محاسبه شده بودند) ولی اثر بازدارندگی کوپلیمر PVA-g-AAM1 کم‌تر از PVA-g-AAM2 می‌باشد که به نظر خلاف انتظار است چرا که هنگامی که درصد پیوند برای یک کوپلیمر بیش‌تر باشد به معنای آن است که مونومرهای اکریلامید بیش‌تری در ساختار حضور دارند و باید اثر بازدارندگی بیش‌تر باشد در حالی که نتیجه‌های خلاف این موضوع را نشان می‌دهند. در این زمینه به نظر می‌رسد ژل شدن کوپلیمر PVA-g-AAM1 و جرم مولکولی بالای آن که

مراجع

- [1] Sloan Jr E.D., Koh, C. "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3rd ed., CRC press, New York, (2007).
- [2] Varaminian F., Abbasi nia Z., Modeling of Methane Hydrate Decomposition by Using Chemical Affinity, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29(1)**: 125-131 (2010).
- [۳] پارسامهر، صدیقه؛ ورامینیان، فرشاد؛ روستا، هادی، بررسی اثر سینتیکی مبرد R22 در غلظت‌های کم بر روی تشکیل هیدرات متان، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۲: ۴۱ تا ۴۵ (۱۳۹۲).
- [۴] موسوی صفوی، سید محمود؛ منطقیان، مهرداد؛ وفایی سفتی، محسن، بررسی پایداری هیدرات متان در شرایط مختلف دما و فشار، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۰: ۶۳ تا ۷۰ (۱۳۹۰).
- [5] Parmar A., *Pvcap as Kinetic Hydrate Inhibitor in Gas-Water Systems*, MSc thesis, University of Bergen, Norway; (2009).

- [6] Wang S., "Investigation of Inhibition Performance of Kinetic Hydrates Inhibitors", MSc Thesis, Curtin University; (2012).
- [7] Peng B.-Z., Sun C.-Y., Liu P., Liu Y.-T., Chen J., Chen, G.-J., Interfacial Properties of Methane/Aqueous VC-713 Solution under Hydrate Formation Conditions, *J. Colloid Interface Sci.*, **336**(2): 738-742 (2009).
- [8] Reyes F.T., Guo L., Hedgepeth J.W., Zhang D., Kelland M.A., First Investigation of the Kinetic Hydrate Inhibitor Performance of Poly(N-alkylglycine)s, *Energy Fuels*, **28**(11): 6889–6896 (2014).
- [9] Reyes F. T., Kelland M. A., Kumar N., Jia L., First Investigation of the Kinetic Hydrate Inhibition of a Series of Poly(β -peptoid)s on Structure II Gas Hydrate, Including the Comparison of Block and Random Copolymers, *Energy Fuels*, **29**(2): 695–701 (2015).
- [10] Villano L.D., Kommedal R., Kelland M.A., Class of Kinetic Hydrate Inhibitors with Good Biodegradability, *Energy Fuels*, **22**(5): 3143–3149 (2008).
- [11] Wu R., Aman Z. M., May E. F., Kozielski K. A., Hartley P. G., Maeda N., Sum A. K., Effect of Kinetic Hydrate Inhibitor Polyvinylcaprolactam on Cyclopentane Hydrate Cohesion Forces and Growth, *Energy Fuels*, **28**(6): 3632–3637 (2014).
- [12] Rajput F., "Synthesis and Use of Poly(Vinyl Alcohol) as a Kinetic Inhibitor for Gas Hydrate Inhibition", MSc Thesis, McGill University; (2015).
- [13] Kelland M.A., History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors, Review, *Energy Fuels*, **20**(3): 825-847 (2006).
- [14] Marin E., Rojas J., Ciro Yh., A Review of Polyvinyl Alcohol Derivatives: Promising Materials for Pharmaceutical and Biomedical Applications, *Afr. J. Pharm. Pharmacol.*, **8**(24): 674-684 (2014).
- [15] Taghizadeh M.T., Mehrdad A., Kinetic Study of Graft Polymerization of Acrylic Acid and Ethyl Methacrylate onto Starch by Ceric Ammonium Nitrate, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **25**(1): 1-11 (2006).
- [16] Geethanjali R., Fathima Sabirneeza A.A., Subhashini S., Water-Soluble and Biodegradable Pectin-Grafted Polyacrylamide and Pectin-Grafted Polyacrylic Acid: Electrochemical Investigation of Corrosion-Inhibition Behaviour on Mild Steel in 3.5% NaCl Media, *Indi. J. Mat. Sci.*, **2014**: 1-9 (2014).
- [17] Aminabhavi T.M., Naik H.G., Synthesis of Graft Copolymeric Membranes of Poly(vinyl alcohol) and Polyacrylamide for the Pervaporation Separation of Water/Acetic Acid Mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**(2): 244–258 (2002).
- [18] Fathi M., Farajollahi A.R., Entezami A.A., Synthesis of Thermosensitive PVA-g-NIPAAAM Nanohydrogels by Radiation Polymerization, *New and Advanced Mat. Int. Congr.*, Isfahan, Iran, Islamic Azad University, Majlesi Branch; (2012).

- [19] Mino G., Kaizerman S., A New Method for the Preparation of Graft Copolymers. Polymerization Initiated by Ceric Ion Redox Systems, *J. Polym. Sci.*, **31**(122): 242-243 (1958).
- [20] Tudorachi N., Lipsa R., Copolymers Based on Poly(vinyl alcohol) and Acrylamide, *J. Optoelectronics and Advanced Mat.*, **8**(2): 659 – 662 (2006).
- [21] Lu Y., Jing R., Kong Q., Zhu P., Solid State Grafting Copolymerization of Acrylamide onto Poly(vinyl alcohol) Initiated by Redox System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(4): 1-7 (2014).
- [22] Jha S.K., D'Souza S.F., Preparation of Polyvinyl alcohol-Polyacrylamide Composite Polymer Membrane by γ -Irradiation for Entrapment of Urease, *J. Biochem and Biophys. Meth.*, **62**(3): 215–218 (2005).
- [23] Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Bouhendi H., Aqueous Solution Polymerization of Neutralized Acrylic Acid Using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Redox Pair System Under Atmospheric Conditions, *Int. J. Polym. Mat. and Polym. Biomat.*, **52**(4): 307–321 (2003).
- [24] Awada H., Daneault C., Chemical Modification of Poly(Vinyl Alcohol) in Water, *Appl. Sci.*, **5**(4): 840-850 (2015).
- [25] Mishra B. N., Kishore J., Kanthwal M., Mehta I. K., Gamma Radiation Induced Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **24**(9): 2209-2215 (1986).
- [26] Da Silva D. A., De Paula R. C. M., Feitosa J. P. A., Graft Copolymerisation of Acrylamide onto Cashew Gum, *Eur. Polym. J.*, **43**(6): 2620–2629 (2007).
- [27] Traaen, A.H., Some Investigations of Graft Copolymer Formation in Aqueous Solutions of Vinyl Acetate in the Presence of Polyvinyl Alcohol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**(2): 581–589 (1963).
- [28] Orakdogan, N., Okay, O., Influence of the Initiator System on the Spatial Inhomogeneity in Acrylamide-Based Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**(5): 3228–3237 (2007).
- [29] Roosta, H., Dashti, A., Mazloumi, H., Varaminian, F., Inhibition and Promotion Effects of Modified HECs and Modified Starches on the Growth Rate of Hydrate in Methane-Propane-Water System, *J. Mol. Liq.*, **243**: 553–563, (2017).
- [30] Willett, J. L., Finkenstadt, V. L., Initiator Effects in Reactive Extrusion of Starch–Polyacrylamide Graft Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**(1): 52–58 (2006).
- [31] Reyes, F.T., Kelland, M.A., Investigation of the Kinetic Hydrate Inhibitor Performance of a Series of Copolymers of N-Vinyl Azacyclooctanone on Structure II GasHydrate, *Energy Fuels*, **27**: 1314–1320 (2013).
- [32] Ajiro, H., Takemoto, Y., Akashi, M., Chua, P. C., Kelland, M.A., Study of the Kinetic Hydrate Inhibitor Performance of a Series of Poly-(N-alkyl-N-vinylacetamides), *Energy Fuels*, **24**: 6400–641.