

新型两亲性聚酰胺的合成及性质

迟咏梅^{a,b} 徐松杰^b 曹玉廷^a 董 坚^{a,b*}

(^a宁波大学材料科学与化学工程学院 浙江 宁波 315211; ^b绍兴文理学院化学化工学院 浙江 绍兴 312000)

摘要 为了设计天然气水合物抑制剂和了解作用机理提供依据,分析两亲性聚酰胺与水相互作用的特征与本质,本文合成了新型水溶性高分子聚柠檬酰丙二胺,在此基础上合成了一种含环己基基团的两亲性聚柠檬酰丙二胺。通过核磁共振波谱、凝胶渗透色谱和示差扫描量热法对产物的结构和性能进行了表征。研究表明,改性的聚柠檬酰胺能形成不可冰冻束缚水,而且比传统的天然气水合物抑制剂聚(*N*-乙烯基己内酰胺)和聚维酮形成的不可冰冻束缚水多1倍。改性后聚合物中水的比热容增加约36%。聚合物和水之间产生的疏水相互作用,可将水分子更紧密地束缚在聚合物中。改性后的聚合物的疏水性强,造成了水分子彼此紧密束缚程度提高,为不可冰冻束缚水含量的增加提供了必要的环境。

关键词 水溶性高分子;疏水作用;不可冰冻束缚水;比热容

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)03-0269-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.03.160214

在深海开采天然气时,由烷烃类小分子和水组成的、具有笼状结构的冰晶构成的天然气水合物影响管道通畅,是天然气开采停工或安全事故发生的主要因素之一^[1-7]。向管道里投入低浓度剂量的抑制剂,如水溶性高分子和两亲性高分子,可以在动力学上延缓天然气水合物的发生,达到防治天然气水合物生成的目的^[8-14]。因此,合成性能突出的新型天然气水合物抑制剂是一项非常重要的课题。由于水是天然气水合物的主要组成成分,研究两亲性高分子与水相互作用的方式,将有助于设计出新型聚合物以改进天然气水合物抑制剂的性能^[15-26]。最新的研究表明,聚柠檬酰乙二胺类聚合物可使天然气水合物的形成温度降低,表现出较强的动力学抑制能力^[27]。

本文以聚柠檬酰丙二胺为基础,用烷基异氰酸酯疏水改性得到一种新型的两亲性聚酰胺,发现它可进一步提高不可冰冻束缚水的比例,还分析了它与水相互作用的本质,为天然气水合物抑制剂的设计和作用机理提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯,上海阿拉丁试剂)经蒸馏除去微量水分;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,上海阿拉丁试剂)为色谱纯试剂;柠檬酸三丁酯、1,3-丙二胺、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、环己基异氰酸酯、丙酮均为分析纯,购于上海阿拉丁试剂公司,直接使用。

Avance III 400 MHz 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司),以氘代水作溶剂。

HP 1100 型凝胶渗透色谱仪(美国 Agilent 公司)测定样品的相对分子质量,测试条件:使用示差折光检测器和 PLgel 5 μm MIXED-C 型号的色谱柱(柱温为 45 $^{\circ}\text{C}$),以 DMF 为流动相,流速为 1.0 mL/min,以已知相对分子质量的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为标准样品做标准曲线测得聚合物的相对分子质量及其分布。PMMA 标准样品(德国 Polymer Standards Services GmbH 公司)的峰值相对分子质量分别是 800、2200、12600、89300 和 201000。

2016-05-23 收稿,2016-07-20 修回,2016-08-19 接受

国家自然科学基金资助项目(21674063);浙江省自然科学基金资助项目(LY12E03001);国家级大学生创新训练项目(201310349004)

通讯联系人:董坚,教授; Tel/Fax:0575-88342511; E-mail:jiandong@usx.edu.cn; 研究方向:功能高分子

Diamond 型差示扫描量热仪(美国 Perkin Elmer 仪器有限公司),按照参考文献[28]的方法测试样品的不可冰冻束缚水(NFBW) R 值和比热(C_p)值。

1.2 聚柠檬酰 1,3-丙二胺的合成

20 mL DMAc、14.0 mL 柠檬酸三丁酯、5.0 mL 1,3-丙二胺依次加入 100 mL 圆底烧瓶中,于 100 °C 搅拌回流反应 4 h。反应结束后,用 200 mL 丙酮沉降产物,收集产物,丙酮多次洗涤,得到亮黄色粉末,真空干燥,得到聚合物。

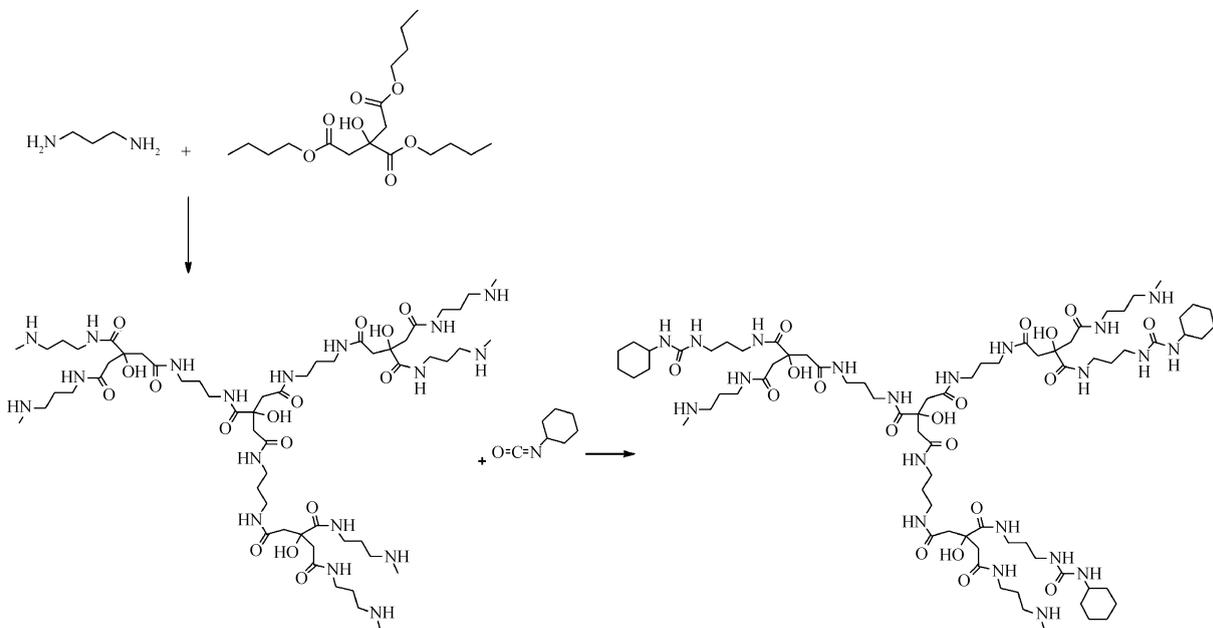
1.3 聚柠檬酰 1,3-丙二胺的疏水改性

按照 n (聚柠檬酰 1,3-丙二胺): n (环己基异氰酸酯) \approx 1:0.8 加入相应的环己基异氰酸酯,具体如下:1.0 g (4.65 mmol) 聚柠檬酰 1,3-丙二胺,15.5 mg (0.13 mmol) DMAP,410 μ L (3.21 mmol) 环己基异氰酸酯,15.0 mL (161.26 mmol) DMAc 依次投入 100 mL 的圆底烧瓶中,搅拌,于 85 °C 回流 6 h。反应结束后,滴加 200 mL 丙酮沉降产物,搅拌洗涤 1 h,真空抽滤,得到棕色固体,用丙酮多次洗涤,粉末于 36 °C 真空干燥 16 h,得到疏水改性的聚合物。

2 结果与讨论

2.1 合成及改性原理

按照 Scheme 1 设计合成环己基异氰酸酯改性的聚柠檬酰 1,3-丙二胺。首先,柠檬酸三丁酯和 1,3-丙二胺反应生成超支化的水溶性聚柠檬酰胺^[27];然后,柠檬酰胺的端氨基可以和环己基异腈酸酯进一步反应,生成环己基异氰酸酯改性的聚柠檬酰 1,3-丙二胺。



Scheme 1 The hydrophobic modification route of poly(1,3-propylene citramide)

2.2 改性前后聚柠檬酰胺的结构表征

按照参考文献[27]合成出超支化的水溶性聚柠檬酰 1,3-丙二胺,其结构中的端氨基可以和环己基异腈酸酯进一步反应,生成具有部分疏水结构的聚柠檬酰 1,3-丙二胺。通过核磁表征了改性前后产物的结构,如图 1 所示。

结合图 1 谱线 a 中改性前聚柠檬酰 1,3-丙二胺的¹H NMR 图及其结构式进行分析可见, δ 3.07 处的多重峰代表丙二胺单元中与酰胺键相连的—CH₂基团上 H(即图 1 谱线 a 中的 3、6、7、10、11 号类型 H)的化学位移, δ 1.56 处的峰代表丙二胺单元中间的—CH₂基团上 H(即图 1 谱线 a 中 8、9 号类型的 H)的化学位移。 δ 2.49 处的多重峰代表图 1 谱线 a 中 1 号类型 H 的化学位移;1.83 处的多重峰代表图

1 谱线 *a* 中 2 号类型 H 的化学位移。δ 2.64 处出现的峰为柠檬酸单元—CH₂基团上 H(即图 1 谱线 *a* 中的 4,5 号类型的 H)的化学位移。δ 2.03 处的峰是残留的丙酮中—CH₃上 H 的化学位移。通过对化学位移的分析可以得出,1,3-丙二胺与柠檬酸三丁酯经过聚合反应生成的聚柠檬酰 1,3-丙二胺的结构与预期结构相符。

图 1 谱线 *b* 是环己基异氰酸酯改性的聚柠檬酰 1,3-丙二胺的氢谱,结合结构式分析此图,δ 2.67、2.62、2.47、3.07 出现的峰与未改性的聚柠檬酰 1,3-丙二胺的氢谱基本一致,而在 δ 0.78、1.23、1.40、1.79、3.48 处出现的多个峰与环己基上的 H 有关(图 1 谱线 *b* 中的碳 a,b,c,d,m,n 上的 H 原子)。由于环己基碳上的氢受到了不同程度的诱导效应,所以化学位移受到了影响。通过分析可以得出,环己基异氰酸酯与聚柠檬酰 1,3-丙二胺发生了接枝反应,生成了含环己基的聚柠檬酰胺产物。

2.3 改性前后聚柠檬酰胺的相对分子质量变化

从表 1 中可以看到,未改性聚柠檬酰 1,3-丙二胺的数均相对分子质量为 2.21×10^3 ,改性后的聚柠檬酰 1,3-丙二胺的数均相对分子质量为 2.62×10^4 。多分散指数(PDI)在改性后的聚合物中变小。

表 1 聚柠檬酰胺的 M_n 、 M_w 和多分散性指数(PDI)

Table 1 M_n , M_w and polydispersity index (PDI) of polycitramides

Sample	M_n	M_w	PDI
Poly(1,3-propylene citramide)	2.21×10^3	4.59×10^3	2.08
Cyclohexyl isocyanate modified poly(1,3-propylene citramide)	2.62×10^4	3.92×10^4	1.50

2.4 改性前后聚柠檬酰胺的不可冰冻束缚水(NFBW)含量

通过 DSC 研究了改性前后聚柠檬酰丙二胺与水的相互作用,获得了聚合物周围的水分子因与聚合物的疏水结构相互作用而始终以液态形式存的水的含量。此数值能反映水分子自由度的变化和聚合物疏水改性的效果。对于不同聚合物-水混合体系中的含水率 *R*,也即纯水质量与干燥聚合物质量的比率^[28],用 DSC 测量从 -70 °C 加热至 50 °C 的过程中混合体系的熔融转变热。图 2 中,以含水率 *R* 值($R \times 100$)为横轴,单位质量的高分子在不同 *R* 值时所配制的混合体系的熔融转变热为纵轴,二者之间的线性拟合曲线在熔融转变热外推到零值时,线性拟合曲线在横轴上的截距反映不可冰冻束缚水的数值大小(NFBW 值)。不可冰冻束缚水的物质的量与聚柠檬酰胺的重复结构的物质的量的比值,是 1 mol 聚合物重复结构里 NFBW 的含量,用 *P* 表示(见表 2)。

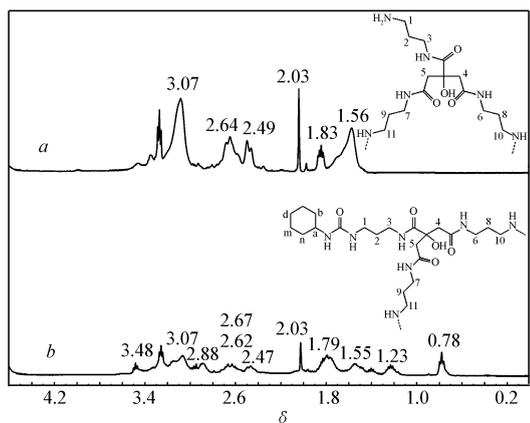


图 1 聚柠檬酰 1,3-丙二胺(*a*)和环己基异氰酸酯改性的聚柠檬酰 1,3-丙二胺(*b*)氢核磁共振谱图
Fig. 1 ¹H NMR spectra of poly(1,3-propylene citramide) (*a*) and cyclohexyl isocyanate modified poly(1,3-propylene citramide) (*b*)

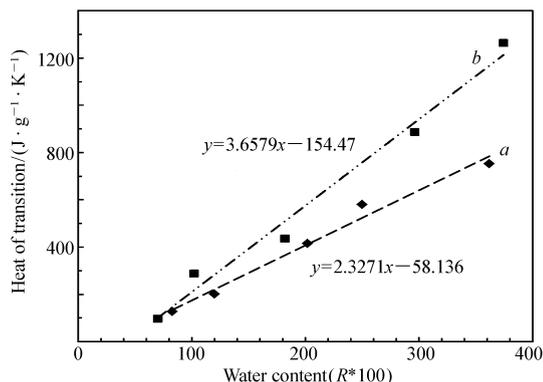


图 2 聚柠檬酰胺-水混合物的总熔融热与含水率 *R* 之间的关系
Fig. 2 Relationship between total melting heat of the mixture of water and polycitramides, and water content *R*
a. poly(1,3-propylene citramide); *b*. cyclohexyl isocyanate modified poly(1,3-propylene citramide)

由表 2 可以看出,1 mol 经过环己基异氰酸酯改

性的聚柠檬酰 1,3-丙二胺的 NFBW 值和 P 值较大,1 mol 改性后的聚柠檬酰胺含有 12.62 mol 不可冰冻束缚水。已有报道,1 mol 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)可产生 5.2 mol 不可冰冻束缚水,1 mol 的聚(N -乙烯基己内酰胺)(PVCap)可产生 6.5 mol 不可冰冻束缚水^[28]。而 PVCap 是一种传统的、抗冻抑制效果比较好的天然气水合物动力学抑制剂,所以,聚柠檬酰 1,3-丙二胺经由环己基异氰酸酯改性得到的、带有疏水官能团的水溶性聚合物具有良好的抗冻抑制能力。

表 2 从 DSC 分析测得的不可冰冻束缚水含量(NFBW 值和 P 值)

Table 2 NFBW and P values determined from DSC analysis

Sample	NFBW/%	P
Water + poly(1,3-propylene citramide)	24.98	6.55
Water + cyclohexyl isocyanate modified poly(1,3-propylene citramide)	42.23	12.62

2.5 改性前后聚柠檬酰胺对水比热容(C_p)的影响

本研究使用 DSC 双线法^[29]得到聚合物与水的混合物比热容 C_p ,测量从 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 升温加热到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 过程中的热量。然后利用式(1),计算较稀混合物体系里水的比热容 C_{p1} ^[28]。聚合物部分的比热用符号 C_{p2} 表示,聚合物的质量分数用 w_2 表示, R 为水与聚合物的质量比。

$$C_p/w_2 = C_{p1} * R + C_{p2} \quad (1)$$

利用式(1),得到混合物里水的比热 C_{p1} ,此值与纯水的比热 $C_{p(\text{water})}$ 、纯冰的比热 $C_{p(\text{ice})}$ 进行比较,反映出水与聚合物之间的相互作用性质。

利用 DSC 双线法,计算纯水和不同 R 值时改性前后聚柠檬酰 1,3-丙二胺-水混合液的总比热容。对比改性后的聚柠檬酰 1,3-丙二胺在 $R = 1.50$ (图 3 曲线 a) 与纯水 (图 3 曲线 b) 在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内总 C_p 的变化曲线,得图 3。

从图 3 能够观察到,随着温度的升高,聚合物水溶液与纯水的 C_p 均呈现迅速升高到最高点再急剧下降的明显变化,这是因为此时铝皿里的混合液发生相变。而相变前后 C_p 比较稳定。对比图 3 曲线 a

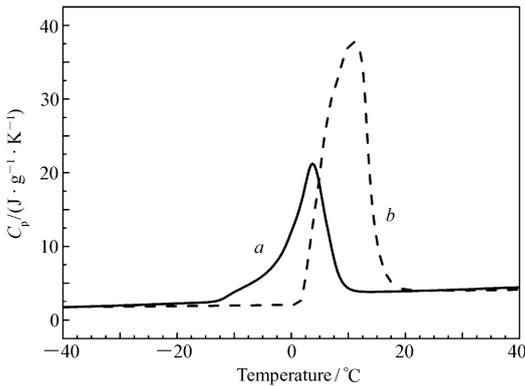


图 3 改性后的聚柠檬酰 1,3-丙二胺-水混合液(质量比 1:1.50) (a) 以及纯水 (b) 比热容 C_p 和温度的依赖关系

Fig. 3 Dependence of specific heat capacity (C_p) on the temperature for the modified polycitramide-water mixture with water/polymer mass ratio $R = 1.50$ (a) and pure water (b)

和 b ,图 3 曲线 a 的 C_p 在低于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的时候就开始缓慢升高,此时,聚合物在经历玻璃化转变;而图 3 曲

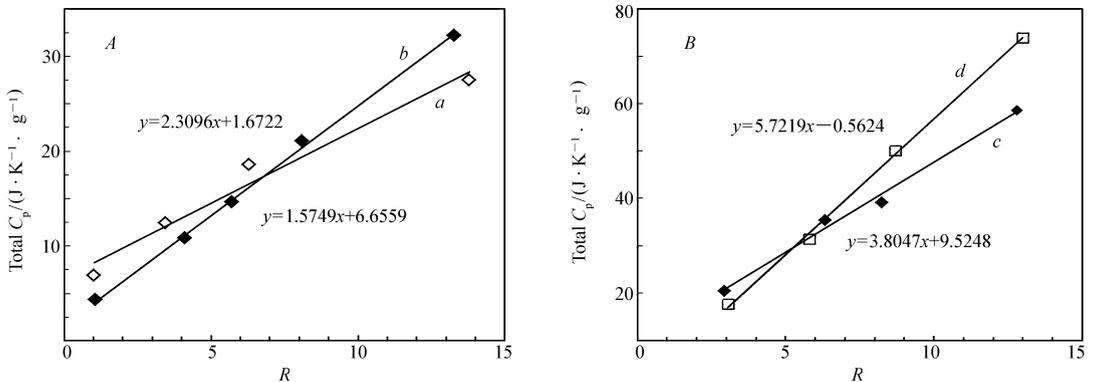


图 4 不同含水率 R 的聚合物溶液在 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (A) 和 $30\text{ }^\circ\text{C}$ (B) 时的总比热容 C_p

Fig. 4 Total specific heat capacity (C_p) at $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (A) and $30\text{ }^\circ\text{C}$ (B) in polymer solutions with various water contents R
 a, c , poly(1,3-propylene citramide); b, d , cyclohexyl isocyanate modified poly(1,3-propylene citramide)

线 b 大约从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始,急剧升高。

取温度为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 4A) 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 4B) 的混合物总比热容 C_p 数值,根据式(1),得到 C_p/w_2 对 R 的关系图(图 4),斜率分别代表改性前(图 4a,b)、后(图 4c,d) 聚合物混合液里固体冰和液体水的比热容 C_{pl} ,并列于表 3。

由表 3 可以看出,改性前聚合物中水的 C_p 无论在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还是在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时均小于纯水的 C_p ,这说明,改性前聚合物与水混合体系中,因聚合物的亲水性突出,它与水相互之间产生较强作用力而减弱了水之间的氢键力。然而,聚柠檬酰 1,3-丙二胺经过改性后,混合体系中水的 C_p 无论在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还是在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时均变大,且高于纯水的 C_p 。疏水改性后的聚合物疏水性增强,对水产生一定的疏水力,增强了混合体系中水之间的氢键力,水分子被束缚程度提高。升高的 C_p 说明改性后聚合物的疏水性很明显,通过疏水型水化作用将更多的水分子束缚在聚合物中。

表 3 不同聚合物中水的比热容

Table 3 Specific heat capacities of water in different polymers

Sample	$C_{pl}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$C_{pl}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ at $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$
Water	4.18	2.10
Water/poly(1,3-propylene citramide)	3.80	1.57
Water/cyclohexyl isocyanate modified poly(1,3-propylene citramide)	5.72	2.31

3 结 论

合成了聚柠檬酰 1,3-丙二胺,分析了聚柠檬酰胺中不可冰冻束缚水的含量以及聚合物溶液所含水的比热。研究发现,经过环己基异氰酸酯改性后的聚柠檬酰 1,3-丙二胺具有较多的不可冰冻束缚水和更强的抗冻能力。它的水溶液中水的比热大于纯水的比热。研究结果表明,改性前的聚合物与水混合后,聚合物较强的亲水性减弱了水之间的氢键力;改性后的聚合物疏水性很明显,造成了混合体系中水之间氢键力增强,水分子彼此紧密束缚程度提高,为不可冰冻束缚水含量的增加提供了必要的环境。这种性质为天然气水合物动力学抑制剂的设计提供了参考依据。本工作也为高分子天然气水合物抑制剂的微观作用机理研究提供了一个新视角。

参 考 文 献

- [1] Hammerschmidt E G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines[J]. *Ind Eng Chem*, 1934, **26**(8): 851-855.
- [2] Kelkar S K, Selim M S, Sloan E D. Hydrate Dissociation Rates in Pipelines[J]. *Fluid Phase Equilib*, 1998, **150/151**(1): 371-382.
- [3] ZHANG Ziyi, TONG Le, PAN Yi. Prediction of Gas Hydrate in Pipeline[J]. *Contemp Chem Ind*, 2013, **42**(4): 425-427 (in Chinese).
张孜义, 佟乐, 潘一. 管道中天然气水合物的预测[J]. *当代化工*, 2013, **42**(4): 425-427.
- [4] LIU Jun, MA Guiyang, PAN Zhen, et al. Experiment on Formation and Decomposition of Methane Hydrate[J]. *Chem Eng*, 2015, **43**(11): 35-40 (in Chinese).
刘军, 马贵阳, 潘振, 等. 甲烷水合物生成分解的实验研究[J]. *化学工程*, 2015, **43**(11): 35-40.
- [5] GONG Zhiwu, ZHANG Liang, CHENG Haiqing, et al. The Influence of Subsea Natural Gas Hydrate Dissociation on the Safety of Offshore Drilling[J]. *Pet Drill Technol*, 2015, **43**(4): 19-24 (in Chinese).
宫智武, 张亮, 程海清, 等. 海底天然气水合物分解对海洋钻井安全的影响[J]. *石油钻探技术*, 2015, **43**(4): 19-24.
- [6] CUI Qing. The Prevention of Natural Gas Hydrates in Pipeline[J]. *Appl Energy Technol*, 2014, (10): 27-30 (in Chinese).
崔青. 输气管线中天然气水合物的防治[J]. *应用能源技术*, 2014, (10): 27-30.
- [7] BAI Yuhu, LI Qingping, ZHOU Jianliang, et al. The Potential Risk of Gas Hydrate to Deepwater Drilling and Production and the Corresponding Strategy[J]. *Pet Drill Tech*, 2009, **37**(3): 17-21 (in Chinese).
白玉湖, 李清平, 周建良, 等. 天然气水合物对深水钻采的潜在风险及对应性措施[J]. *石油钻探技术*, 2009, **37**(3): 17-21.
- [8] ZHAO Xin, QIU Zhengsong, JIANG Lin, et al. An Experimental Analysis of Natural Gas Hydrate Formation at the Presence of Kinetic Hydrate Inhibitors[J]. *Nat Gas Ind*, 2014, **34**(2): 105-110 (in Chinese).

- 赵欣,邱正松,江琳,等. 动力学抑制剂作用下天然气水合物生成过程的实验分析[J]. 天然气工业,2014,**34**(2): 105-110.
- [9] QUAN Hongping, LI Qiang, LU Hongsheng, *et al.* Study on Properties of Natural Gas Hydrate Inhibitor BVP[J]. *Sci Technol Eng*,2013,**13**(6):1442-1445(in Chinese).
全红平,李强,鲁红升,等. 天然气水合物抑制剂 BVP 性能研究[J]. 科学技术与工程,2013,**13**(6):1442-1445.
- [10] FAN Shuanshi, WANG Yanhong, LANG Xuemei. Research Progress of Natural Gas Hydrate Kinetic Inhibition Technology [J]. *Nat Gas Ind*,2011,**31**(12):1-11(in Chinese).
樊栓狮,王燕鸿,郎雪梅. 天然气水合物动力学抑制技术研究进展[J]. 天然气工业,2011,**31**(12):1-11.
- [11] YAN Xiaoyan, HAO Hong, WANG Kai, *et al.* Progress in Compound Gas Hydrate Inhibitors[J]. *Petrochem Technol*,2013,**41**(11):1286-1292(in Chinese).
闫晓艳,郝红,王凯,等. 复合型天然气水合物抑制剂的研究进展[J]. 石油化工,2013,**41**(11):1286-1292.
- [12] LIU Jianyi, ZHANG Jing, ZHANG Guangdong, *et al.* Evaluation and Application of a New Hydrate Kinetic Inhibitor[J]. *Nat Gas Ind*,2011,**31**(1):65-68(in Chinese).
刘建仪,张婧,张广东,等. 新型天然气水合物动力学抑制剂评价及应用[J]. 天然气工业,2011,**31**(1):65-68.
- [13] HUO Hongjun, REN Shaoran, WANG Ruihe, *et al.* Experiment on Synergetic Effects of Kinetic and Thermodynamic Hydrate Inhibitors[J]. *J China Univ Pet(Edn Nat Sci)*,2012,**36**(5):110-113(in Chinese).
霍洪俊,任韶然,王瑞和,等. 气体水合物动力学和热力学抑制剂复合作用试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2012,**36**(5):110-113.
- [14] TANG Cuiping, DU Jianwei, LIANG Deqing, *et al.* Investigation on a New Natural Gas Hydrate Kinetic Inhibitor[J]. *J Xi'an Jiaotong Univ*,2008,**42**(42):333-337(in Chinese).
唐翠萍,杜建伟,梁德青,等. 天然气水合物新型动力学抑制剂抑制性能研究[J]. 西安交通大学学报,2008,**42**(42):333-337.
- [15] BAI Xiaodong, HUANG Jinjun, WANG Chuan, *et al.* Evaluating Investigation of a New Hydrate Inhibitor HBH[J]. *Pet Drill Technol*,2007,**35**(2):36-38(in Chinese).
白小东,黄进军,王川,等. 新型水合物抑制剂 HBH 的评价研究[J]. 石油钻探技术,2007,**35**(2):36-38.
- [16] Andrea P, Musa O M, Steed J W. The Chemistry of Low Dosage Clathrate Hydrate Inhibitors[J]. *Chem Soc Rev*,2013,**42**(5):1996-2015.
- [17] ZHAO Xin, QIU Zhengsong, HUANG Weian, *et al.* Inhibition Mechanism and Optimized Design of Thermodynamic Gas Hydrate Inhibitors[J]. *Acta Pet Sin*,2015,**36**(6):760-766(in Chinese).
赵欣,邱正松,黄维安,等. 天然气水合物热力学抑制剂作用机制及优化设计[J]. 石油学报,2015,**36**(6):760-766.
- [18] LEI linglin, SHI Xiaolong. Research Progress in Natural Gas Hydrate Inhibition Technology[J]. *West-China Explor Eng*, 2013,**25**(6):87-89(in Chinese).
雷玲玲,石晓彬. 天然气水合物抑制技术研究进展[J]. 西部探矿工程,2013,**25**(6):87-89
- [19] WANG Shumiao, WANG Guofu, LIU Hongbo, *et al.* Application Study on Gas Hydrate Inhibitors of Gas Transmission Pipeline[J]. *Oil Gas Storage Transport*,2006,**25**(2):43-46(in Chinese).
王书淼,王国付,刘宏波,等. 管内天然气水合物抑制剂的应用研究[J]. 油气储运,2006,**25**(2):43-46.
- [20] XU Jiafang, QIU Zhengsong, HE Chang. The Inhibitor Optimization of Gas Hydrates in Deepwater Drilling Fluids[J]. *Acta Pet Sin*,2011,**32**(1):149-152(in Chinese).
徐加放,邱正松,何畅. 深水钻井液中水合物抑制剂的优化[J]. 石油学报,2011,**32**(1):149-152.
- [21] Davenport J R, Musa O M, Paterson M J, *et al.* A Simple Chemical Model for Clathrate Hydrate Inhibition by Polyvinylcaprolactam[J]. *Chem Commun*,2011,**47**(35):9891-9893.
- [22] BI Man, JIA Zengqiang, WU Hongqin, *et al.* Update Progress in Research and Application of Natural Gas Hydrate Inhibitor [J]. *Nat Gas Ind*,2009,**29**(12):75-78(in Chinese).
毕曼,贾增强,吴红钦,等. 天然气水合物抑制剂研究与应用进展[J]. 天然气工业,2009,**29**(12):75-78.
- [23] Anderson B J, Tester J W, Paolo B G, *et al.* Properties of Inhibitors of Methane Hydrate Formation *via* Molecular Dynamics Simulations[J]. *J Am Chem Soc*,2005,**127**(50):17852-17862.
- [24] Yagci Y E, Antonietti M, Borner H G. Synthesis of Poly(tartar amides) as Bio-inspired Antifreeze Additives[J]. *Macromol Rapid Commun*,2006,**19**(27):1660-1664.
- [25] WANG Xuezheng, BAI Zilong, MA Hongliao, *et al.* Studies on Preparation and Properties of Polyglycerol Esteramide as a Gas Hydrate Kinetic Inhibitor[J]. *Oilfield Chem*,2010,**27**(2):212-215(in Chinese).
王学珍,柏子龙,马宏燎,等. 聚甘油酰胺酯高效气体水合物动力学抑制剂的研制及性能评价[J]. 油田化学,2010,**27**(2):212-215.
- [26] SUN Li, DONG Jian. Recent Progress in Polymers as Kinetic Hydrate Inhibitors[J]. *Chinese Polym Bull*,2014,(10):69-

76(in Chinese).

孙力,董坚. 天然气水合物抑制剂用高分子研究进展[J]. 高分子通报,2014,(10):69-76.

- [27] Munoz F, Kelland M, Sun L, *et al.* Kinetic Hydrate Inhibitors: Structure-activity Relationship Studies on a Series of Branched Poly(ethylene citramide)s with Varying Lipophilic Groups[J]. *Energy & Fuels*,2015,**29**(8):4774-4782.
- [28] Varma-Nair M, Costello C A, Colle K S, *et al.* Thermal Analysis of Polymer-water Interactions and Their Relation to Gas Hydrate Inhibition[J]. *J Appl Polym Sci*,2007,**103**(4):2642-2653.
- [29] LU Hong, FENG Dachun, YANG Jiyou. Comparison of Differential Scanning Calorimetry and Modulated Differential Scanning Calorimetry in Measurement of Specific Heat Capacities[J]. *Anal Instrum*,2011,(3):70-74(in Chinese).
鲁红,冯大春,杨继佑. DSC、MDSC 测定物质比热容的比较[J]. 仪器分析,2011,(3):70-74.

Synthesis and Properties of Novel Amphiphilic Polyamides

CHI Yongmei^{a,b}, XU Songjie^b, CAO Yuting^a, DONG Jian^{a,b*}

(^a*School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China;*

^b*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, China)*

Abstract To provide a theoretical basis for designing natural gas hydrate inhibitors and understanding the inhibition mechanism, and to analyze the nature and characteristics of the interactions between amphiphilic polyamides and water, water soluble poly(1,3-propylene citramide) was synthesized and based upon which, a new amphiphilic polymer was prepared by the modification with cyclohexyl isocyanate. The structure and properties of the product were characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, gel permeation chromatography and differential scanning calorimetry. The results show that the modified polymer forms nonfreezable bound water(NFBW) and the amount of the NFBW is twice the level in traditional kinetic gas hydrate inhibitors such as poly(*N*-vinylcaprolactam) or poly(*N*-vinylpyrrolidone). The specific heat capacities of water in the modified polymer increases remarkably by 36%. The hydrophobic interaction force between the polymer and water is enhanced, resulting in significant hydrophobic hydration restricted in the polymer. The modified polymers show strong hydrophobicity, leading to high levels of tightly bound water molecules and providing a necessary environment for increasing amount of NFBW.

Keywords water soluble polymer; hydrophobic force; non-freezable bound water; specific heat capacity

Received 2016-05-23; Revised 2016-07-20; Accepted 2016-08-19

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21674063), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province(No. LY12E3001), the National Undergraduate Innovative Training Project(No. 201310349004)

Corresponding author: DONG Jian, professor; Tel/Fax: 0575-88342511; E-mail: jiangdong@usx.edu.cn; Research interests: functional polymers