

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ СЩИТОГО ПОЛИАКРИЛАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

© 1997 г. В. Л. Богатырев, А. В. Пирожков

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

Поступила в редакцию 05.03.97 г.

Принята в печать 21.04.97 г.

Обнаружено повышение устойчивости кристаллических каркасов клатратных гидратов, образуемых трехмерными ионогенными полимерами на основе акрилата тетрабутиламмония, при введении в кратратообразующую систему "вспомогательных" газов. Температура плавления полигидрата линейно возрастает с увеличением концентрации газа.

Ранее нами обнаружено [1, 2], что набухшие в воде трехмерные ионогенные полимеры, например тетрабутиламмониевая соль щитой поликарбоксилатной кислоты, способны при температуре выше 0°C образовывать твердые гидраты кратратного типа. При этом полимерная цепь вместе с карбоксильными ионами и противоионами ТБА находится в виде "гостя" в полостях полизадической структуры, образуемой молекулами воды – "хозяина".

Цель настоящей работы – изучение стабильности кратратной структуры гидрата слабосщитой (2.5% дивинилсульфида) ТБА-соли поликарбоксилатной кислоты в присутствии газов CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. Изменение устойчивости кратрата полимера фиксировали путем измерения его температуры плавления методом ДТА.

Образцы набухшего ионогенного полимера в виде набора гранул помещали в кварцевой кювете в калориметрический блок и охлаждали до -1°C для образования твердого кратратного полигидрата. Затем над полимером создавали атмосферу газа с заданным давлением и выдерживали образец до достижения стационарного состояния, т.е. до тех пор, пока эндоэффект, проявляющийся на кривой ДТА при нагревании, не переставал изменяться.

Предварительно было установлено, что в интервале давлений газов 100–1000 кПа в двойных системах вода–газ при температурах выше 0°C кратратов не образуется. Набухший поликарбоксилатный полимер в форме натриевой соли также не образует гидратов со структурой кратратов, в том числе и в присутствии газов. Для системы вода–клатратообразующий поликарилат в форме ТБА-соли наблюдается эндоэффект при температуре 7.4°C, соответствующий температуре раз-

рушения кристаллической структуры кратрата полимера. При введении в систему с кратратообразующим полимером "вспомогательных" газов наблюдается линейное повышение температуры плавления кратратного гидрата (рис. 1). Это характерно и для мономерных веществ, образующих кратратную структуру воды [3], и свидетельствует о росте стабильности структуры кратратного гидрата. Следует отметить, что при введении CO<sub>2</sub> наблюдаются два эндопика при температуре выше

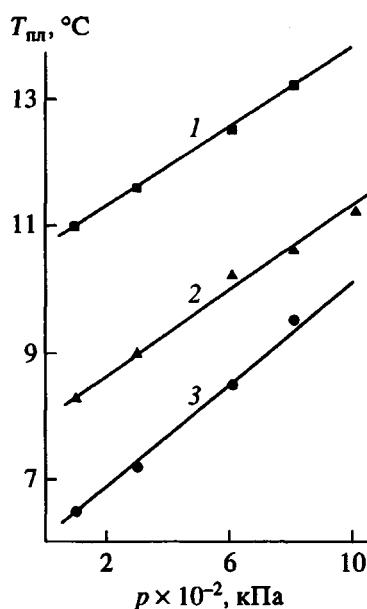


Рис. 1. Влияние природы и концентрации "вспомогательного" газа на температуру плавления кратратного гидрата слабосщитого поликарилата тетрабутиламмония. 1 – CO<sub>2</sub>-I, 2 – N<sub>2</sub>O, 3 – CO<sub>2</sub>-II.

0°C: CO<sub>2</sub>-I и CO<sub>2</sub>-II, которые, по-видимому, соответствуют двум разным структурам клатратного гидрата.

В принципе "рыхлая" структура кватратных гидратов может стабилизироваться под воздействием обычного гидростатического давления [4], что могло проявиться и в изучаемых нами системах. Для анализа этой возможности воспользуемся известной фазовой диаграммой  $p-T_{\text{пл}}$  для аналогичной содержащей полимер системы [2]. Если по диаграмме работы [2] рассчитать показатель влияния внешнего давления (производную  $dT_{\text{пл}}/dp$ ), то оказывается, что он равен 0.4 К/кПа. Результаты, полученные в данной работе, приводят к следующим значениям  $dT_{\text{пл}}/dp$ : 31 К/кПа для C<sub>2</sub>O-I, 39 К/кПа для C<sub>2</sub>O-II и 35 К/кПа для N<sub>2</sub>O. Эти величины на два порядка превосходят соответствующие значения в отсутствие газов. Поэтому механизм стабилизации кватратной структуры полимера "вспомогательными" газами отличен от механизма, который реализуется при простом повышении давления. Обнаруженный эффект связан, вероятно, с наличием некоторого количества нестабильных в отсутствие "гостя" пустых полостей в общей структуре кватратного гидрата, которые могут заполняться молекулами газов. Действительно, в работе [5] было найдено, что для водорастворимой ТБА-соли олигомера акриловой кислоты (степень полимеризации 2100) строение образуемого кватратного гидрата соответствует известной структуре фторида ТБА [6], содержащей частично незанятые "гостями" малые D-полости пентагональных додекаэдров. Тогда, предполагая сходство структур кватратного гидрата ТБА-олигомера и слабосшитого ТБА-полимера, можно утверждать, что пустые D-полости

кватратной структуры последнего заполняются подходящими по размерам молекулами "вспомогательных" газов. Это и приводит к стабилизации структуры кватрата полимера, изучаемого в настоящей работе. Более подходящими по размеру к малым полостям структуры полигидрата оказываются молекулы углекислого газа (прямая 1). Для больших по размеру молекул N<sub>2</sub>O при той же концентрации эффективность стабилизации ниже.

Из рис. 1 видно, что зависимости для CO<sub>2</sub>-I и N<sub>2</sub>O соответствуют стабилизации той структуры кватратного полигидрата слитого полимера, которой отвечает  $T_{\text{пл}} = 7.4^\circ\text{C}$  в отсутствие "вспомогательных" газов. Однако в присутствии CO<sub>2</sub> проявляется (прямая 3) и стабилизируется новая (отсутствующая без "вспомогательного" газа) структура кватратного гидрата поликарилата ТБА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В., Максакова Г.А., Земскова С.М., Мороз Н.К., Журко Ф.В., Скобелева В.И., Виллевальд Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 2152.
2. Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 19. Вып. 6. С. 71.
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. С. 88.
4. Дядин Ю.А., Удачин К.А. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 3. С. 75.
5. Nakayama H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. P. 2319.
6. McMullan R.K., Bonamico M., Jeffrey G.A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 12. P. 3295.

## Effect of Gases on the Stability of Clathrate Hydrates of Cross-linked Tetrabutylammonium Polyacrylate

V. L. Bogatyrev and A. V. Pirozhkov

*Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Lavrent'eva 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

**Abstract**—An increase in the stability of crystalline frameworks of clathrate hydrates, formed by three-dimensional ionogenic polymers based on tetrabutylammonium acrylate upon the introduction of help-gases into the system, was observed. The melting temperature of the polyhydrate rises linearly with an increase in the gas concentration.