

Гетероатомы в молекуле реагента, усиливающие ван-дер-ваальсовы взаимодействия с поверхностью руды, обуславливают физический механизм сорбции и позволяют ему закрепляться на поверхности минералов цветных металлов, что приводит к увеличению гидрофобности последних и созданию условий для их флотационного обогащения. Понимание механизма адсорбции собирателя на поверхности руды может помочь установить зависимость эффективности извлечения цветных металлов от его структуры.

В работе изучен механизм адсорбции и рассчитаны константы сорбции двух азопроизводных салициловой кислоты: 5-(фенилазо)салициловой кислоты (ФАСК) и 5-(2-бензтиазолилазо)салициловой кислоты (БеТАСК) сульфидной медно-никелевой рудой.

Исследование сорбции реагентов осуществляли путем встряхивания навески руды со щелочным раствором азосоединений с последующим определением его остаточного содержания. Изучение десорбции проводили с той же навеской руды. Определение поглощения азосоединений проводили с одинаковыми навесками руды в каждой экспериментальной точке.

Так как при физическом взаимодействии адсорбционный процесс является обратимым, степень поглощения реагента зависит от его концентрации в растворе независимо от того, каким

путем она получена – путем перехода от низких концентраций к более высоким или наоборот. В этом случае изотермы адсорбции и десорбции совпадают. В случае хемосорбции, когда образуется поверхностное соединение за счет связи реагент – металл, адсорбционный процесс не является обратимым и изотермы совпадать не будут.

Изотермы адсорбции и десорбции ФАСК на поверхности руды совпадают, что свидетельствует о том, что сорбция реагента носит физический характер. В случае с БеТАСК наблюдается хемосорбция, так как изотермы адсорбции и десорбции не совпадают. Сорбция реагентов описывается с точки зрения теории Лэнгмюра, поэтому были рассчитаны значения предельной адсорбции (ФАСК:  $4,61 \cdot 10^{-7}$ , БеТАСК:  $1,53 \cdot 10^{-6}$ , моль/г) и константы адсорбции Лэнгмюра (ФАСК:  $1,65 \cdot 10^4$ , БеТАСК:  $3,44 \cdot 10^4$ , л/моль).

Из полученных значений видно, что адсорбция уменьшается от БеТАСК к ФАСК. Очевидно, степень адсорбции определяется, прежде всего, количеством ароматических колец и наличием гетероатомов в диазосоставляющей. У БеТАСК она значительно выше из-за наличия в его молекуле дополнительного гетероциклического кольца.

Работа выполнена при поддержке гранта № 17-03-00727 а.

### Список литературы

1. Гусев В.Ю., Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Байгачёва Е.В., Маньлова К.О., Гоголишвили В.О. // Журн. прикл. Химии, 2018.– Т.91.– Вып.4.– С.503–512.

## Ag-СОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА

А.А. Горбунова, Д.Ю. Герман

Научные руководители – к.х.н. Е.Н. Колобова; д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 159753alina@gmail.com

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по использованию биорезорбируемых полимерных материалов в хирургии, трансплантологии и фармакологии, которые способны к деградации и обладают отличной биосовместимостью. Одним из наиболее ис-

пользуемых полимеров является полигликолевая кислота, которую чаще всего используют в виде шовного материала, имплантатов, матриц, а также как основу для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов, и контролируемой доставки лекарственного сред-

ства. Темпы производства биоразлагаемых полимеров увеличиваются, но при этом возникают проблемы синтеза полимеров требуемого качества и снижения себестоимости биополимеров на основе гликолевой кислоты, что обуславливает актуальность данного исследования. Для синтеза полигликолида из олигомера гликолевой кислоты в качестве катализаторов используют: олово, цинк, оксиды цинка, сурьмы, алюминия, олова, соли и комплексы металлов. Однако следует учитывать, что катализатор остается в реакционной смеси, т.е. входит в состав конечного продукта, поэтому если продукт (полимер) предназначен для использования в медицинских целях, то катализатор в первую очередь должен быть нетоксичным и полностью выводится из организма при разложении полимера. В связи с этим в качестве объекта исследования были выбраны Ag-содержащие цеолитные катализаторы. Таким образом целью настоящего исследования является оценка перспективности использования Ag-содержащих цеолитных катализаторов в процессах поликонденсации гликолевой кислоты и полимеризации гликолида, оценка влияния содержания серебра на каталитические свойства Ag/ZSM-5 катализаторов.

Для приготовления Ag/ZSM-5 катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости из раствора  $\text{AgNO}_3$ . В качестве носителя использовали цеолит типа ZSM-5 (компания Zeolyst, США) с различным соотношением Si/Al (30, 50 и 80). Номинальное содержание серебра в образцах составило 3, 7 и 10 мас.%. После процедуры пропитки и сушки, образцы были предварительно обработаны в последовательной окислительно-восстановительной атмосфере ( $\text{O}_2$ - $\text{H}_2$ ). Полученные катализаторы были исследованы в процессах: поликонденсации гликолевой кислоты при  $T = 150^\circ\text{C}$ ; полимеризации гликолида, в данном случае температуру поднимали ступенчато начиная с  $80^\circ\text{C} - 1$  ч., затем  $120^\circ\text{C} - 1$  ч. и  $170^\circ\text{C} - 8$  ч. Носители и

катализаторы были охарактеризованы методами БЭТ, ИК спектроскопией, ТПД- $\text{NH}_3$ , ТПВ/ТПО и импульсным титрованием.

Первым этапом настоящего исследования была оценка возможности использования Ag-содержащих цеолитных катализаторов на стадии получения гликолида, посредством поликонденсации гликолевой кислоты (ГК) с получением сначала олигомера ГК с дальнейшей деполимеризацией последнего с получением гликолида. Выход гликолида оказался в 1,5 раза выше при использовании на стадии поликонденсации ГК в качестве катализатора 7 мас.% Ag/ZSM-5 (80), чем в случае традиционного катализатора –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Дальнейшие исследования были направлены на изучения влияния содержания серебра в Ag/ZSM-5 (80) катализаторах на их каталитические свойства в процессе полимеризации гликолида с целью получения полигликолевой кислоты. Наилучшие результаты были получены при содержании серебра в катализаторе 10 мас.%. Кроме этого, использование в качестве катализатора Ag-содержащих цеолитных систем позволило снизить температуру полимеризации с  $210^\circ\text{C}$  до  $170^\circ\text{C}$ . Таким образом, очевидно, что серебросодержащие цеолитные катализаторы являются весьма перспективными в процессах такого рода.

Стоит также отметить, что наряду с содержанием активного компонента (Ag) немаловажную роль, также играют кислотно-основные свойства материалов. При исследовании полученных катализаторов и исходного цеолита методом ТПД  $\text{NH}_3$  было показано, что нанесение серебра приводит к перераспределению кислотных центров на поверхности цеолита по силе и концентрации. При этом самый активный 10-ти % образец обладает наименьшей общей кислотностью среди исследуемых систем. В тоже время только для этого образца наблюдалось появление сильных кислотных центров Льюиса, обусловленных формированием  $\text{Ag}^+$ .