

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ СОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ

© С. Н. Малахов¹, А. В. Малышкина², С. Н. Чвалун¹

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

² МИРЭА Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова,
119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86
E-mail: s.malakhov@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 сентября 2022 г.
После доработки 23 января 2023 г.
Принята к публикации 24 января 2023 г.

Нетканые биоразлагаемые материалы являются перспективными высокоэффективными сорбентами для ликвидации разливов жидких углеводородов. В данной работе методом электроформования растворов полилактида в гексафторизопропаноле, хлороформе и дихлорметане получены нетканые материалы, различающиеся по своим характеристикам (диаметру волокон, толщине полотна и плотности упаковки). Так, средний диаметр волокон варьируется от 2.3 до 6 мкм, а плотность упаковки — от 7.5 до 23%. Показано, что полилактид во всех нетканых материалах находится в аморфном состоянии, в то время как исходный полимер является частично кристаллическим. Нетканые материалы демонстрируют высокую гидрофобность и быстрое масловпитывание. Сорбционная емкость образцов увеличивается с ростом вязкости сорбируемой среды, а также по мере уменьшения плотности упаковки волокон в полотнах, достигая $170 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$.

Ключевые слова: электроформование; полилактид; нетканые материалы; растворы полимеров; сорбция

DOI: 10.31857/S0044461822090109; EDN: PSNAAU

В настоящее время в связи с бурным ростом потребления пластика возникла проблема их утилизации, так как пластиковые отходы наносят существенный вред экосистеме. Наиболее перспективным вариантом решения данной проблемы является использование биоразлагаемых полимеров [1]. В настоящее время в промышленном масштабе производится ряд подобных пластиков, в частности, полилактид (полимолочная кислота) — полимер с высокими физико-механическими характеристиками и регулируемым сроком биоразложения, сырьем для которого могут служить

возобновляемые растительные ресурсы. Полилактид занимает второе место среди биоразлагаемых полимеров по объемам производства (уступая лишь биопластикам на основе крахмала) и применяется в самых разнообразных сферах — от пищевой упаковки до медицинских изделий [2].

Одним из видов продукции, в которую может быть переработан полилактид, являются нетканые материалы, получаемые методом электроформования. Основная сфера применения нетканых материалов на основе полилактида — медицина: раневые повязки,

тканевая инженерия и препараты с таргетной доставкой лекарственного средства [3]. Тем не менее данные материалы могут быть использованы и для решения других задач, таких как ликвидация разливов жидких углеводов [4–12], которые приводят к попаданию в водоемы большого количества нефти и продуктов ее переработки [13, 14]. Таким образом, существует потребность в эффективных сорбентах для быстрого сбора углеводов с поверхности воды. Нетканые полимерные материалы, обладающие малой плотностью, высокой пористостью (до 95%, а иногда и более), высокой гидрофобностью и сравнительно низкой стоимостью, хорошо подходят на роль сорбентов. При использовании биоразлагаемого полимера также решается проблема вторичного загрязнения окружающей среды и отсутствует необходимость сложной утилизации материала.

Поскольку полилактид является термопластичным полимером, а также хорошо растворим в ряде органических растворителей, его формование может быть осуществлено как из раствора [4–10, 15–18], так и расплава [11, 12], а диаметр образующихся волокон может составлять от нескольких сотен нанометров до десятков микрометров. Основные растворители, используемые для электроформования растворов полилактида: хлороформ [4–6, 16], дихлорметан [7–10, 17], гексафторизопрпропанол [15, 18], а также смеси на их основе [4]. Следует отметить, что в зависимости от использованного растворителя может наблюдаться существенная разница в морфологии получаемых волокон. Так, при формовании из ацетона образуются волокна с гладкой поверхностью, из хлороформа — с пористой [4]. Помимо диаметра и пористости волокон важным параметром волокнистого сорбента является плотность упаковки волокон: в работе [12] было показано, что сорбционная емкость материалов на основе полилактида снижается после отжига, что связано с увеличением плотности упаковки материала.

Для повышения сорбционной емкости материалов может быть использовано введение в полимер различных функциональных или технологических добавок. Так, авторы [10] проводили формование не только из чистого полилактида, но и с добавлением модифицированных металл-органических каркасов ZIF-8 в количестве до 0.1%. Показано, что введение ZIF-8 увеличивает гидрофобность материала и вдвое повышает его сорбционную емкость. Схожий эффект был продемонстрирован в [11], где в качестве добавок использовали низкомолекулярные гиперразветвленные полимеры. В то же время в большинстве работ в качестве сорбционной среды используется лишь

моторное масло, иногда добавляется растительное масло и топливо.

Цель работы — оценка влияния вязкости сорбируемой среды на сорбционную емкость нетканых материалов на основе полилактида, имеющих различную морфологию и макроскопические характеристики (в первую очередь, плотность упаковки волокон в полотне).

Экспериментальная часть

В работе использовали полилактид Ingeo 4032D ($M_w = 2 \cdot 10^5$ г·моль⁻¹, показатель текучести расплава 7.0, NatureWorks LLC), гексафторизопрпропанол (99%, ООО «ПиМ-Инвест»), хлороформ и дихлорметан (оба — х.ч., ООО «Компонент-Реактив»). Формовочные растворы концентрацией 9% (в гексафторизопрпропанол), 8.5% (в хлороформе) и 12.5% (в дихлорметане) готовили путем смешения требуемых количеств полимера и растворителя на магнитной мешалке в течение 24 ч при комнатной температуре. Для повышения электропроводности раствора в хлороформе к нему добавляли 10 мас% этилового спирта (96%, ОАО «Кемеровская Фармацевтическая фабрика»). Электроформование осуществляли с использованием лабораторной установки на основе высоковольтного источника Spellman SL130PN30 и шприцевого насоса ДШ-08 (НПО «Висма-Планар») в качестве дозирующего устройства. Роль приемного устройства выполнял барабан диаметром 12 см и шириной 25 см, что позволяло получать образцы размером 20 × 38 см. Процесс проводили при комнатной температуре, при напряжении 20 кВ, межэлектродном расстоянии 30 см и скорости подачи раствора 3 и 10 мл·ч⁻¹. Для предотвращения преждевременного высыхания струи электроформование из растворов в хлороформе и дихлорметане проводили с дополнительной обдувкой капилляра парами соответствующего растворителя. С целью получения образцов сходной массы время формования регулировали исходя из концентрации полимера в растворе. Отжиг полученного материала проводили в вакуумном шкафу Binder при температуре 80°C в течение 4 ч.

Толщину образцов определяли при помощи толщиномера с контактной площадкой диаметром 40 мм, массу — взвешиванием на аналитических весах Sartorius CPA225D. Плотность упаковки нетканого полотна рассчитывали как отношение объемной плотности материала к плотности волокна аналогичного состава с использованием образцов площадью 16 см² (4 × 4 см).

Микрофотографии нетканого материала получали с использованием растрового электронного микроскопа Thermo Scientific Phenom XL с детектором обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления токопроводящего покрытия. Обработку изображений и определение диаметров волокон проводили в программе ImageJ 1.49. ИК-спектроскопию выполняли на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR. Регистрацию спектров проводили в области $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили в просвечивающем режиме с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5408\text{ \AA}$). Краевые углы определяли с помощью системы анализа формы капли KRUSS DSA30E при объеме тестовых капель 4 мкл.

В качестве тестовых сред использованы три типа жидкостей: моторные масла (0W-20, 0W-40, 75W-90, ПАО «Лукойл»), силиконовые масла (полидиметилсилоксаны различной молекулярной массы — ПМС-20, 100 и 350, ООО «Пента-Юниор») и дизельное топливо (ПАО «Лукойл»). Вязкость образцов определяли методом ротационной вискозиметрии (Anton Paar Physica MCR 501). Использование силиконовых масел обусловлено тем, что они имеют широкий диапазон значений по вязкости (до трех порядков величины при сохранении текучести) и слабое изменение прочих параметров по мере роста вязкости масел (в первую очередь поверхностного натяжения [19]). Это позволяет минимизировать и не учитывать влияние поверхностного натяжения на сорбционную способность материала для силиконовых масел.

Для изучения сорбционной емкости фрагмент нетканого полотна размером $4 \times 4\text{ см}$ взвешивали, помещали на 15 мин в стакан, содержащий 400 мл сорбируемой среды, после чего извлекали, повторно взвешивали (начальная сорбционная емкость), выдерживали в течение 5 мин (когда прекращалось стекание несорбированного масла) и еще раз взвешивали (установившаяся сорбционная емкость).

Обсуждение результатов

Полученные нетканые материалы состоят из волокон диаметром $1\text{--}9\text{ мкм}$ со случайной укладкой, а их средний диаметр составляет 3.3 мкм при формировании из гексафторизопропанола, 5.8 мкм при получении из хлороформа и 4.9 мкм — из дихлорметана. При этом возможно гибкое регулирование среднего диаметра волокон за счет изменения скорости подачи или концентрации полимера в растворах. Так,

уменьшение скорости подачи раствора до $3\text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$ приводит к снижению среднего диаметра волокон до 2.3 мкм при формировании из гексафторизопропанола, 3.9 мкм при получении из хлороформа, 3.1 мкм — из дихлорметана. Наиболее широкое распределение волокон по диаметру наблюдается при формировании из хлороформа, наиболее узкое — из гексафторизопропанола (рис. 1). Полученные волокна во всех случаях имеют преимущественно круглую форму, а их морфология поверхности различается в зависимости от использованного растворителя. Так, при формировании из гексафторизопропанола образующиеся волокна характеризуются гладкой поверхностью, а в случае проведения процесса из хлороформа формируются волокна с высокоразвитой поверхностью с большим количеством вытянутых микропор. Образование подобных микропор может быть объяснено несколькими механизмами [4, 8, 20]. Один из них основан на фазовом разделении, когда в процессе вытяжки полимерной нити растворитель диффундирует изнутри к поверхности струи, что в итоге приводит к образованию фазы, богатой полимером (затвердевает в сплошное ядро волокна), и фазы, богатой растворителем (превращается в пористый наружный слой волокна). Другой механизм в англоязычной литературе носит название «фигуры дыхания» («breath figures») и связан с тем, что в результате быстрого испарения легколетучего растворителя происходит снижение температуры поверхности струи, приводящее к конденсации на ее поверхности микрокапель воды из атмосферы. В результате испарения этих капель воды и образуются поры на поверхности материала. Отмечается [20], что данный механизм может реализовываться не только при высокой, но и при достаточно низкой влажности (20–30%).

Исходные образцы демонстрируют высокую гидрофобность, что характерно для нетканых материалов на основе полилактида (врезки на рис. 1) [12, 17]. Средние значения краевых углов для всех материалов близки и составляют: 135° при получении из гексафторизопропанола, 128° при формировании из хлороформа, 130° — из дихлорметана. В то же время наносимые капли масел быстро впитываются. Значимых изменений в смачиваемости материалов после отжига не наблюдается. Нетканые полотна из полилактида сохраняют высокую гидрофобность и после длительного выдерживания в воде (в отличие от материалов из полиамида-6, где в этом случае наблюдается [21] необратимая потеря гидрофобных свойств).

Плотность упаковки волокон в нетканых полотнах также существенно различается: при скорости подачи $10\text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$ она составляет 15% при формова-

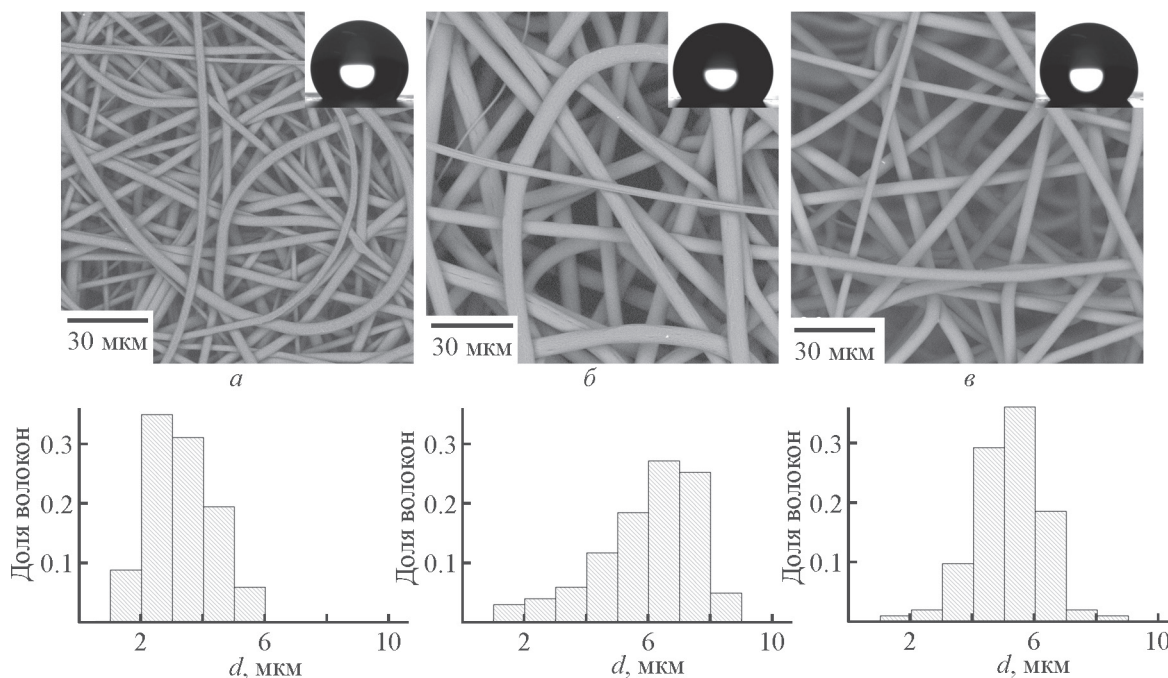


Рис. 1. Микрофотографии нетканых материалов на основе полилактида, полученных электроформованием растворов в гексафторизопропаноле (а), хлороформе (б), дихлорметане (в).

На врезках — капля воды на поверхности материала спустя 30 с после нанесения.

нии из гексафторизопропанола, 9.5% при получении из хлороформа и 7.8% из дихлорметана; снижение скорости подачи раствора до $3 \text{ мл} \cdot \text{ч}^{-1}$ приводит к ее увеличению до 23, 11.5 и 9.9% соответственно. Отжиг материала, сформованного из дихлорметана, приводит к увеличению его плотности упаковки до 10.2%. С учетом ранее полученных данных, касающихся снижения сорбционной емкости по мере роста плотности упаковки волокон для нетканых материалов, полученных электроформованием расплава полилактида [12], можно предположить, что материалы из гексафторизопропанола, характеризующиеся наименьшей пористостью, будут иметь минимальное значение сорбционной емкости среди полученных образцов.

Следует отметить, что потеря массы неткаными полотнами после отжига существенно различается: материалы, сформованные из растворов в гексафторизопропанол, теряют 5–8% своей массы, в то время как образцы, полученные из растворов в хлороформе и дихлорметане, теряют лишь 0.4–0.8%. Таким образом, можно предположить, что при формовании из гексафторизопропанола образующиеся волокна содержат большое количество остаточного растворителя, и при практическом использовании подобных материалов (особенно при решении задач медико-биологического характера) необходима стадия его удаления.

На ИК-спектрах всех образцов (рис. 2, а) можно наблюдать типичные для полилактида полосы поглощения: валентных (2995 и 2945 см^{-1}) и деформационных (1453 , 1382 и 1361 см^{-1}) колебаний С—Н, валентных колебаний карбонильной группы (1754 см^{-1}), валентных колебаний С—О (1200 – 1000 см^{-1}) [22, 23]. В образце, полученном из гексафторизопропанола (рис. 2, а, кривая 2), присутствуют дополнительные полосы при 894 , 839 , 736 и 685 см^{-1} , которые соответствуют поглощению гексафторизопропанола и которые не фиксируются на спектрах образцов после отжига. Это свидетельствует о том, что потеря массы образцом во время отжига относится именно к удалению остаточного растворителя.

Исходный гранулярный полилактид характеризуется присутствием на большеугловых дифрактограммах рефлексов кристаллической α -формы, наиболее интенсивными из которых являются (110/200) при 16.5° и (203) при 18.9° (рис. 2, б) [24, 25]. В процессе электроформования происходит высокоскоростная вытяжка полимерной струи в электрическом поле, что приводит к образованию в волокнах исключительно аморфной фазы. Подобное поведение характерно как для нетканых материалов, полученных путем электроформования раствора [16] или расплава [12], так и для образцов в виде пленок или волокон, подвергнутых закалке [26, 27]. Отжиг образцов при 80°C в течение 4 ч приводит лишь к частичному восста-

новлению кристаллической структуры полимера, при этом наибольший эффект наблюдается для материалов, сформованных из растворов в дихлорметане, наименьший — растворов в гексафторизопропанол. Можно отметить, что при отжиге в аналогичных условиях материалов, полученных высокоскоростным электроформованием из расплава, надмолекулярная структура полимера в волокне спустя 4 ч соответствовала структуре исходного гранулярного полилактида [12]. Из полученных рентгеновских данных степень кристалличности исходного полимера можно оценить в 46%, в волокне после отжига (для материала из раствора в дихлорметане) — в 15%.

Информацию о структуре полилактида можно получить не только из данных рентгеноструктурного анализа, но и из анализа ИК-спектров. Известно, что полоса при 921 см^{-1} относится к поглощению кристаллической фракции полилактида, а при 956 см^{-1} — аморфной [18, 28]. Спектральные данные подтверждают, что исходный полилактид находится в частично кристаллическом состоянии, нетканые материалы — в аморфном, а после их отжига кристаллическая фаза вновь образуется, но в меньших количествах (рис. 2, а). Исходя из интенсивностей соответствующих полос поглощения, степень кристалличности исходного полимера можно оценить в 44% (сопоставимо с рентгеновскими данными), а в волокне после отжига — в 27% (выше, чем по результатам рентгеноструктурного анализа).

Начальная сорбционная емкость материала, сформованного из раствора в гексафторизопропанол, составляет около $11\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ по дизельному топливу (среда с наименьшей вязкостью), $33\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ по моторному маслу 0W-20 и $77\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ по силиконовому маслу ПМС-350 (среда с наибольшей вязкостью); для материала, полученного из раствора в хлороформе, — 17, 98 и $159\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно, для материала, полученного из раствора в дихлорметане, — 29, 104 и $170\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно (рис. 3). Таким образом, наибольшей сорбционной способностью обладают полотна, сформованные из раствора в дихлорметане, наименьшей — раствора в гексафторизопропанол. Отжиг нетканого материала, полученного из раствора в дихлорметане, приводит к снижению его сорбционной емкости на 28–35% в зависимости от конкретного масла. Это хорошо согласуется с ранее высказанным предположением о том, что именно пористость образца является наиболее важным фактором, определяющим его сорбционную способность. При этом важна не только пористость материала в статическом виде на воздухе, но и способность к ее увеличению в сорбируемой среде, т. е. подвижность слоев материала под действием расклинивающего давления жидкости для максимального заполнения межслоевого пространства. При одинаковой пористости образцов дополнительно повысить сорбционную емкость материала позволит снижение диаметра волокон. Кроме того, для всех нетканых материалов наблюдается значительное возрастание сорбционной емкости (как начальной, так и установившейся) по мере увеличения вязкости сорбируемой среды как для силиконовых масел (где различается только вяз-

составляет около $11\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ по дизельному топливу (среда с наименьшей вязкостью), $33\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ по моторному маслу 0W-20 и $77\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ по силиконовому маслу ПМС-350 (среда с наибольшей вязкостью); для материала, полученного из раствора в хлороформе, — 17, 98 и $159\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно, для материала, полученного из раствора в дихлорметане, — 29, 104 и $170\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно (рис. 3). Таким образом, наибольшей сорбционной способностью обладают полотна, сформованные из раствора в дихлорметане, наименьшей — раствора в гексафторизопропанол. Отжиг нетканого материала, полученного из раствора в дихлорметане, приводит к снижению его сорбционной емкости на 28–35% в зависимости от конкретного масла. Это хорошо согласуется с ранее высказанным предположением о том, что именно пористость образца является наиболее важным фактором, определяющим его сорбционную способность. При этом важна не только пористость материала в статическом виде на воздухе, но и способность к ее увеличению в сорбируемой среде, т. е. подвижность слоев материала под действием расклинивающего давления жидкости для максимального заполнения межслоевого пространства. При одинаковой пористости образцов дополнительно повысить сорбционную емкость материала позволит снижение диаметра волокон. Кроме того, для всех нетканых материалов наблюдается значительное возрастание сорбционной емкости (как начальной, так и установившейся) по мере увеличения вязкости сорбируемой среды как для силиконовых масел (где различается только вяз-

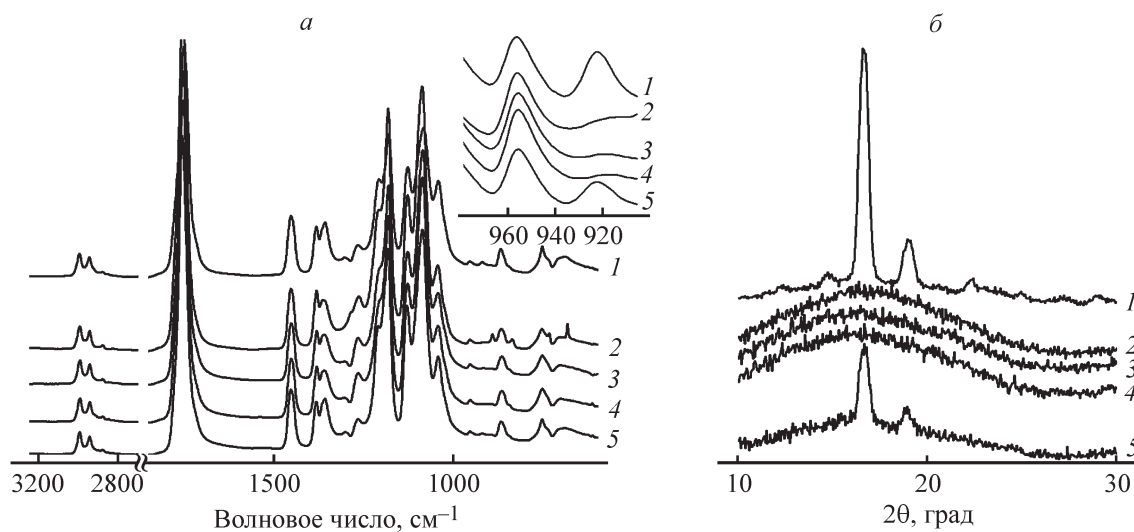


Рис. 2. ИК-спектры (а) и большеугловые дифрактограммы (б) образцов.

1 — гранула полилактида; 2–4 — нетканые материалы, сформованные из растворов в гексафторизопропанол, хлороформе и дихлорметане соответственно; 5 — нетканый материал, полученный из раствора в дихлорметане, после отжига.

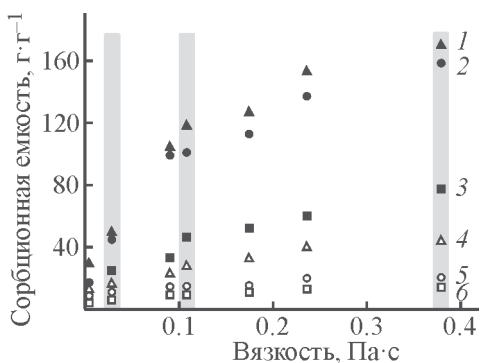


Рис. 3. Начальная (1–3) и установившаяся (4–6) сорбционная емкость нетканых материалов, сформованных из растворов в дихлорметане (1, 4), хлороформе (2, 5) и гексафторизопропаноле (3, 6).

Серым цветом выделены результаты, относящиеся к сорбции силиконовых масел (сред с одинаковым поверхностным натяжением).

кость), так и для всех типов использованных в работе сред. Схожие тенденции были отмечены и ранее, но при меньшем количестве тестовых жидкостей: в [8] при исследовании на двух типах масел (моторное и льняное), в [11] с использованием трех сорбируемых сред.

Установившаяся сорбционная емкость полученных нетканых полотен по дизельному топливу (тестовой жидкости с наименьшей вязкостью) составляет 41–43% от начальной. Установившаяся сорбционная емкость образцов по более вязким маслам значительно ниже и находится в диапазоне 24–26% для материала, полученного из раствора в дихлорметане, 19–22% для материала, сформованного из раствора в гексафторизопропаноле, и 15–16% для материала, сформованного из раствора в хлороформе.

Выводы

За счет подбора оптимального растворителя (или их смеси) и параметров проведения процесса электроформования возможно получение нетканых материалов на основе полилактида с требуемой морфологией и средним диаметром волокон. Независимо от использованного растворителя нетканые материалы демонстрируют высокую гидрофобность (краевые углы смачивания водой находятся в диапазоне 128°–135°) и олеофильность (наносимые капли масел быстро впитываются), которые сохраняются и после отжига. В процессе электроформования наблюдается изменение надмолекулярной структуры полимера: переход от кристаллов стабильной α -формы к аморфной фазе. Отжиг нетканого полотна приводит к

частичному восстановлению кристаллов α -формы. Сорбционная емкость полученных материалов возрастает по мере увеличения вязкости сорбируемой среды, а также снижения плотности упаковки волокон в материале, достигая 170 г·г⁻¹. Установившаяся сорбционная емкость материалов в среде дизельного топлива составляет 40–45% от начальной, в большинстве остальных сред — 15–25%. Полученные материалы могут быть перспективны для использования в качестве сорбентов при ликвидации разливов жидких углеводородов.

Благодарности

Работа частично выполнена с использованием оборудования ресурсных центров (ОМС, ЛРМ) НИЦ «Курчатовский институт». Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Н. М. Кузнецову за измерение вязкости тестовых сред.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (проект № 21-33-70084 мол_a_мос).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Малахов Сергей Николаевич, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9015-2117>
 Малышкина Ангелина Вячеславовна
 Чвалун Сергей Николаевич, д.х.н., чл.-корр. РАН
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9405-4509>

Список литературы

- [1] Zhong Y., Godwin P., Jin Y., Xiao H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A Mini-review // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2020. V. 3. N 1. P. 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>
- [2] Haider T. P., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F. R. Plastics of the future? The Impact of biodegradable polymers on the environment and on society // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. N 1. P. 50–62. <https://doi.org/10.1002/anie.201805766>

- [3] Liu S., Qin S., He M., Zhou D., Qin Q., Wang H. Current applications of poly (lactic acid) composites in tissue engineering and drug delivery // *Compos. Part B. Eng.* 2020. V. 199. P. 108238. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108238>
- [4] Huang C., Thomas N. L. Fabricating porous poly (lactic acid) fibres via electrospinning // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 464–476. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.025>
- [5] Zhao J., Wang W., Ye C., Li Y., You J. Gravity-driven ultrafast separation of water-in-oil emulsion by hierarchically porous electrospun Poly (L-lactide) fabrics // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 563. P. 762–767. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.053>
- [6] Иорданский А. Л., Самойлов Н. А., Ольхов А. А., Маркин В. С., Роговина С. З., Кильдеева Н. Р., Берлин А. А. Новые фибриллярные композиты на основе биоразлагаемых полиэфиrow поли-(3-гидроксибутирата) и полилактида с высокой селективной абсорбцией нефти из водной среды // *ДАН.* 2019. Т. 487. № 5. С. 528–531. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875528-531> [Iordanskii A. L., Samoilov N. A., Olkhov A. A., Markin V. S., Rogovina S. Z., Kildeeva N. R., Berlin A. A. New fibrillar composites based on biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) and polylactide polyesters with high selective absorption of oil from water medium // *Dokl. Phys. Chem.* 2019. V. 487. N 2. P. 106–108. <https://doi.org/10.1134/S0012501619080049>].
- [7] Liang J. W., Prasad G., Wang S. C., Wu J. L., Lu S. G. Enhancement of the oil absorption capacity of poly (lactic acid) nano porous fibrous membranes derived via a facile electrospinning method // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 5. P. 1014. <https://doi.org/10.3390/app9051014>
- [8] Liu L., Lin Z., Niu J., Tian D., He J. Electrospun polysulfone/poly (lactic acid) nanoporous fibrous mats for oil removal from water // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2019. V. 37. N 5–6. P. 438–450. <https://doi.org/10.1177/0263617419828059>
- [9] Zhang D., Jin X. Z., Huang T., Zhang N., Q X. D., Yang J. H., Zhou Z. W., Wang Y. Electrospun fibrous membranes with dual-scaled porous structure: Super hydrophobicity, super lipophilicity, excellent water adhesion, and anti-icing for highly efficient oil adsorption/separation // *ACS Appl. Mater. Int.* 2019. V. 11. N 5. P. 5073–5083. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19523>
- [10] Wang Y., Li X., Dai X., Zhan Y., Ding X., Wang M., Wang X. Hybrid electrospun porous fibers of poly (lactic acid) and nano ZIF-8@ C600 as effective degradable oil sorbents // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. N 3. P. 730–738. <https://doi.org/10.1002/jctb.6256>
- [11] Li H., Li Y., Yang W., Cheng L., Tan J. Needleless melt-electrospinning of biodegradable poly (lactic acid) ultrafine fibers for the removal of oil from water // *Polymers.* 2017. V. 9. N 2. P. 3. <https://doi.org/10.3390/polym9020003>
- [12] Малахов С. Н., Чвалун С. Н. Получение нетканых материалов электроформованием расплава полилактида для удаления масляных загрязнений из воды // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1388–1393. <https://doi.org/10.1134/S0044461819110033> [Malakhov S. N., Chvalun S. N. Preparation of nonwoven materials for removal of oil spills from water by electrospinning of polylactide melt // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 1487–1491. <https://doi.org/10.1134/S107042721911003X>]
- [13] Griffiths S. K. Oil release from Macondo well MC252 following the deepwater horizon accident // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 5616–5622. <https://doi.org/10.1021/es204569t>
- [14] Костяной А. Г., Лаврова О. Ю., Луян Е. А. Нефтяной разлив на морском терминале Каспийского трубопроводного консорциума под Новороссийском 7 августа 2021 г.: первые результаты спутниковых наблюдений // *Совр. проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса.* 2021. Т. 18. № 4. С. 304. <https://doi.org/10.21046/2070-7401-2021-18-5-28-43>
- [15] Cho A. R., Shin D. M., Jung H. W., Hyun J. C., Lee J. S., Cho D., Joo Y. L. Effect of annealing on the crystallization and properties of electrospun polylactic acid and nylon 6 fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. N 2. P. 752–758. <https://doi.org/10.1002/app.33262>
- [16] Rodina A. V., Tenchurin T. K., Saprykin V. P., Shepelev A. D., Mamagulashvili V. G., Grigor'ev T. E., Lukanina K. I., Orekhov A. S., Moskaleva E. Yu., Chvalun S. N. Migration and proliferative activity of mesenchymal stem cells in 3D polylactide scaffolds depends on cell seeding technique and collagen modification // *B. Exp. Biol. Med.* 2016. V. 162. N 1. P. 120–126. <https://doi.org/10.1007/s10517-016-3560-6>
- [17] Li X., Teng K., Shi J., Wang W., Xu Z., Deng H., Lv H., Li F. Electrospun preparation of polylactic acid nanoporous fiber membranes via thermal-nonsolvent induced phase separation // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 60. P. 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.012>
- [18] Kang Y., Chen P., Shi X., Zhang G., Wang C. Multilevel structural stereocomplex polylactic acid/collagen membranes by pattern electrospinning for tissue engineering // *Polymer.* 2018. V. 156. P. 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.009>
- [19] Sauer B. B., Dee G. T. Molecular weight and temperature dependence of polymer surface tension: Comparison of experiment with theory // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 2124–2126. <https://doi.org/10.1021/ma00008a070>

- [20] Yuan Z., Zhang K., Jiao X., Cheng Y., Zhang Y., Zhang P., Zhang X., Wen Y. A Controllable local drug delivery system based on porous fibers for synergistic treatment of melanoma and promoting wound healing // *Biomater. Sci.* 2019. V. 7. P. 5084–5096. <https://doi.org/10.1039/c9bm01045a>
- [21] Малахов С. Н., Чвалун С. Н. Структура и свойства нетканых материалов, получаемых электроформованием раствора и расплава полиамида-6 // *Рос. нанотехнол.* 2020. Т. 15. № 4. С. 477–482. <https://doi.org/10.1134/S1992722320040093> [Malakhov S. N., Chvalun S. N. Structure and Properties of nonwoven materials obtained by electrospinning of a solution and melt of polyamide-6 // *Nanotechnol. Russ.* 2020. V. 15. P. 451–455. <https://doi.org/10.1134/S1995078020040096>].
- [22] Mazalevska O., Struszczyk M. H., Krucinska I. Design of vascular prostheses by melt electrospinning - structural characterizations // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. N 2. P. 779–792. <https://doi.org/10.1002/app.38818>
- [23] Di Maio L., Garofalo E., Scarfato P., Incarnato L. Effect of polymer/organoclay composition on morphology and rheological properties of polylactide nanocomposites // *Polym. Composite.* 2015. V. 36. N 6. P. 1135–1144. <https://doi.org/10.1002/pc.23424>
- [24] Zhou C., Li H., Zhang W., Li J., Huang S., Meng Y., Christiansen J. C., Yu D., Wu Z., Jiang S. Thermal strain-induced cold crystallization of amorphous poly (lactic acid) // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. N 18. P. 3237–3246. <https://doi.org/10.1039/C6CE00464D>
- [25] Hsieh Y. T., Nozaki S., Kido M., Kamitani K., Kojio K., Takahara A. Crystal polymorphism of polylactide and its composites by X-ray diffraction study // *Polym. J.* 2020. V. 52. N 7. P. 755–763. <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0343-8>
- [26] Furuhashi Y., Kimura Y., Yamane H. Higher order structural analysis of stereocomplex-type poly (lactic acid) melt-spun fibers // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2007. V. 45. N 2. P. 218–228. <https://doi.org/10.1002/polb.21035>
- [27] Zhang M., Thomas N. L. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The Effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties // *Adv. Polym. Tech.* 2011. V. 30. N 2. P. 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>
- [28] Pan P., Liang Z., Zhu B., Dong T., Inoue Y. Roles of physical aging on crystallization kinetics and induction period of poly (L-lactide) // *Macromolecules.* 2008. V. 41. N 21. P. 8011–8019. <https://doi.org/10.1021/ma801436f>
-