

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ РАСПЛАВА ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ ВОДЫ

© С. Н. Малахов, С. Н. Чвалун

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
E-mail: s.malakhov@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2019 г.
После доработки 15 июля 2019 г.
Принята к публикации 29 августа 2019 г.

С использованием однофильерной высокопроизводительной установки (скорость подачи полимерного расплава ~ 70 мл \cdot ч $^{-1}$) получены микроволокнистые материалы со средним диаметром волокон 7 мкм, поверхностной плотностью 80–100 г \cdot м $^{-2}$ и плотностью упаковки 5–7%. Установлено, что в процессе электроформования происходит изменение надмолекулярной структуры полилактида: если исходный гранулярный полимер характеризуется наличием термодинамически стабильных кристаллов α -формы, то нетканые материалы являются аморфными, что обусловлено высокой скоростью охлаждения полимера в условиях вытяжки в сильном электрическом поле. Отжиг волокнистых материалов приводит к восстановлению кристаллической фазы, доля которой возрастает по мере увеличения длительности отжига. Максимальная сорбционная емкость полученных микроволокнистых матриц по моторному маслу составляет 85 г \cdot г $^{-1}$.

Ключевые слова: электроформование; полилактид; расплавы полимеров; сорбция
DOI: 10.1134/S0044461819110033

В последние десятилетия углеводородное сырье и продукты его переработки являются важнейшим компонентом промышленности и транспортной индустрии. На каждом из этапов работы с углеводородами (добыча, транспортировка, переработка, хранение, использование, утилизация) существует риск их утечки, что приводит к загрязнению окружающей среды. Кроме того, многие объекты, связанные с добычей, переработкой, хранением нефти и продуктов ее переработки, располагаются в акваториях мирового океана. Как следствие при чрезвычайных происшествиях техногенного характера на данных объектах (разрывы трубопроводов на дне водоемов, крушения танкеров с нефтепродуктами, аварии на нефтяных

платформах в океане и т. д.) становится особенно актуальным вопрос о быстром, безопасном и недорогом способе удаления загрязнений с поверхности воды. Для отделения углеводородных фракций могут быть использованы сорбционные материалы как на минеральной, так и на органической основе [1–3].

Одними из наиболее подходящих для сорбции углеводородов являются нетканые материалы, получаемые методом электроформования, что обусловлено их малой плотностью упаковки (10% и менее) и высокоразвитой поверхностью. Сорбционная емкость подобных материалов по тестовым средам (таким как моторные и растительные масла) в ряде случаев может превышать 100 г \cdot г $^{-1}$ [4–8]. В то же время, не-

смотря на возможность повторного использования, данные материалы необходимо тем или иным образом утилизировать. Решением данной проблемы может быть использование биоразлагаемых полимеров, среди которых особое место занимает полилактид, в последние годы нашедший широкое применение: от производства упаковки и одноразовой посуды до создания медицинских изделий и хирургических материалов [9].

Нетканые материалы на основе полилактида могут быть получены как электроформованием раствора (например, из гексафторизопропанола [10], смеси дихлорметана и диметилформамида [11–13] и т. д.), так и расплава [14–17], при этом расплавный способ является более производительным и экологичным за счет отсутствия растворителя, а получаемые таким образом материалы — химически чистыми.

Как отмечается в работах, посвященных электроформованию нетканых материалов из расплавов полимеров [14, 16–19], вязкость и электропроводность являются ключевыми параметрами, определяющими средний диаметр образующихся волокон. По мере повышения температуры расплава происходит уменьшение его вязкости и увеличение электропроводности, что позволяет снижать средний диаметр формируемых волокон. Так, повышение температуры от 185 до 255°C приводит к уменьшению толщины волокон из полилактида с 4.2 до 1.8 мкм [14], при этом отмечено, что дальнейшее повышение температуры приводит к невозможности поддержания сплошности полимерной струи, и процесс от электроформования переходит к электрораспылению. Кроме того, длительное воздействие высоких температур на полилактид приводит к его термодеструкции и значительному снижению молекулярной массы полимера в волокне по сравнению с исходными гранулами. Схожую тенденцию наблюдают и в [16]: при увеличении температуры расплава с 200 до 240°C средний диаметр волокон снижается с 58 до 3 мкм, при 250°C образуются волокна с большим количеством каплевидных дефектов, а при 260–270°C — только микросферы. Авторы [17] отмечают, что повышение температуры с 200 до 220°C приводит к снижению среднего диаметра волокон со 115 и 43 до 40 и 12 мкм при напряжении формования 20 и 40 кВ соответственно.

Помимо увеличения температуры и прикладываемого напряжения для снижения диаметра волокон зачастую используют уменьшение скорости подачи расплава до 0.3–0.5 мл·ч⁻¹ [14, 16]. С одной стороны, это позволяет получить материалы с достаточно тонкими волокнами (менее 1 мкм [14]), с другой — де-

лает практически невозможным получение макроскопических образцов нетканых материалов, пригодных для практического применения.

Целью настоящей работы являлось высокопроизводительное получение нетканых микроволоконистых материалов из расплава полилактида для удаления углеводородов из воды, изучение их надмолекулярной структуры до и после отжига, а также определение влияния отжига на сорбционную емкость волоконистых матриц.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали полилактид Ingeo 4032D (молекулярная масса $2 \cdot 10^5$ г·моль⁻¹, показатель текучести расплава 7.0) производства NatureWorks LLC. Для получения нетканого материала исходный полимер загружали в одношнековый экструдер Brabender PLE-330 с четырьмя зонами нагрева, при этом с целью предотвращения преждевременной деструкции полимера задавали температуру 160°C в первой зоне экструдера и 200°C во второй и третьей зонах. Корпус экструдера заземляли, а напряжение подавали на осадительный электрод, выполненный в виде цилиндрического барабана, оснащенного электроприводом. Диаметр барабана — 15 см, ширина — 25 см, скорость вращения — 1.5–2 об·мин⁻¹. Электрическое поле создавали высоковольтным источником Spellman SL130PN30. Электроформование проводили при температуре в зоне фильеры 260°C, напряжение 135 кВ, расстояние между фильерой и осадительным электродом 40 см, скорость подачи расплава 70 мл·ч⁻¹.

Микрофотографии нетканого материала получали с использованием растрового электронного микроскопа Phenom ProX при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления токопроводящего покрытия. Обработку изображений и определение диаметров волокон проводили в программе ImageJ 1.49.

Вязкость расплавов определяли при помощи капиллярного реометра CEAST Smart Rheo 2000 с капилляром длиной 40 мм и диаметром канала 1 мм при скоростях сдвига 100–3000 с⁻¹. Для изучения электропроводности использовали диэлектрический спектрометр Novocontrol Concept 40 с термостатируемой ячейкой. Измерения выполняли при напряжении 1 В и частоте 1 Гц.

ИК-спектроскопию выполняли на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR. Съёмку проводили в области 550–4000 см⁻¹. Рентгеноструктурный анализ образ-

цов проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$, геометрия Дебая–Шеррера). Краевые углы измеряли с помощью системы анализа формы капли KRUSS DSA30E.

Максимальную сорбционную емкость материала определяли с использованием синтетического моторного масла класса 5W-40 производства Total Lubrifiants в качестве тестовой среды. Образец нетканого материала размером $4 \times 4 \text{ см}$ взвешивали, помещали на 30 мин в стакан, содержащий 100 мл моторного масла, после чего извлекали, выдерживали в течение 3 мин для стекания несорбированного масла и повторно взвешивали.

Обсуждение результатов

Вязкость расплава полилактида по мере повышения температуры закономерно снижается и при 260°C составляет около $4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (при скорости сдвига 500 с^{-1}), при этом расплав демонстрирует неньютоновский характер течения. Электропроводность полилактида возрастает с $5 \cdot 10^{-13} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при температуре 30°C до $10^{-8} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 260°C .

В результате полученные в данных условиях материалы состоят из волокон диаметром $4\text{--}12.5 \text{ мкм}$, а их средний диаметр составляет 7.1 мкм (рис. 1, а). При этом в отличие от [14, 16] перехода к электрорас-

пылению при выбранных параметрах формования не происходит, что может быть связано с высокой скоростью подачи расплава и как следствие его относительно малым временем пребывания в зоне фильеры экструдера с температурой 260°C .

Поверхностная плотность полотен нетканого материала находится в интервале $80\text{--}100 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, плотность упаковки $5\text{--}7\%$. Исходя из скорости подачи расплава и среднего диаметра волокон, линейную скорость волокнообразования в процессе электроформования можно оценить в $500\text{--}550 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$. Стоит отметить, что полученные нетканые материалы демонстрируют значительную гидрофобность и масловпитываемость (рис. 1, б). Так, краевой угол смачивания водой превышает 130° (схожие результаты наблюдали и при исследовании поверхностных свойств нетканых материалов, полученных формованием растворов полилактида [11–13]), а капля масла мгновенно впитывается в поверхность, что позволяет использовать данные матрицы для удаления масляных загрязнений из воды.

Из большеугловых дифрактограмм (рис. 2, а, кривая 1) видно, что исходный гранулярный полимер характеризуется интенсивными рефлексами в области 16.5 и 18.7° (а также рядом более слабых рефлексов), которые можно отнести к термодинамически стабильным кристаллам α -формы. В процессе электроформования полилактид претерпевает быстрое охлаждение

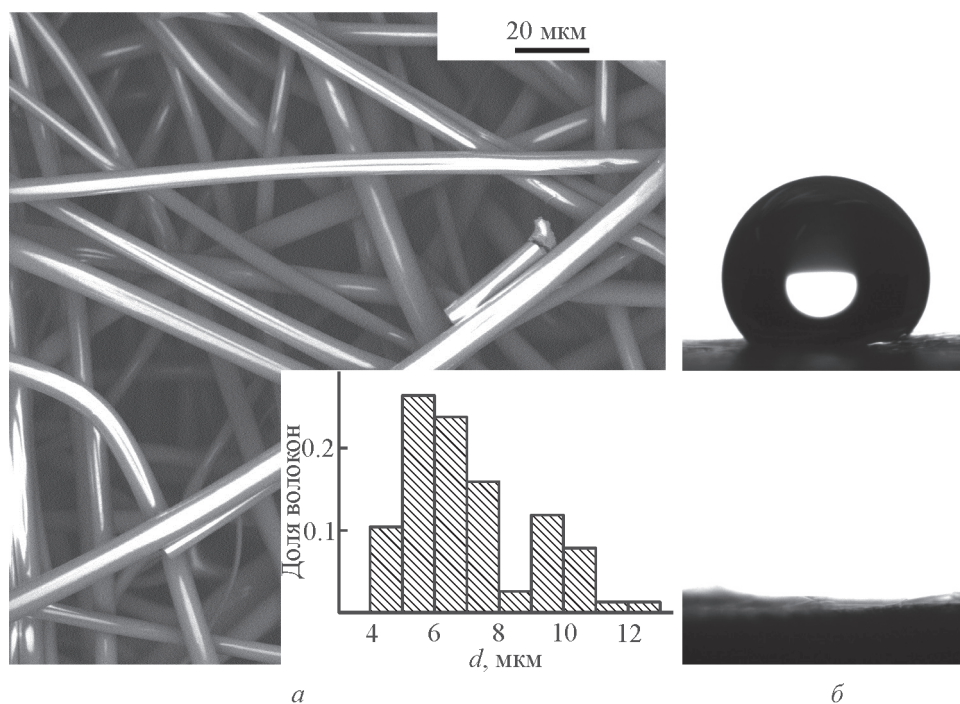


Рис. 1. Микрофотография и гистограмма распределения волокон по диаметру в полученном нетканом материале (а), нетканый материал после нанесения на поверхность капли воды (сверху) и масла (снизу) (б).

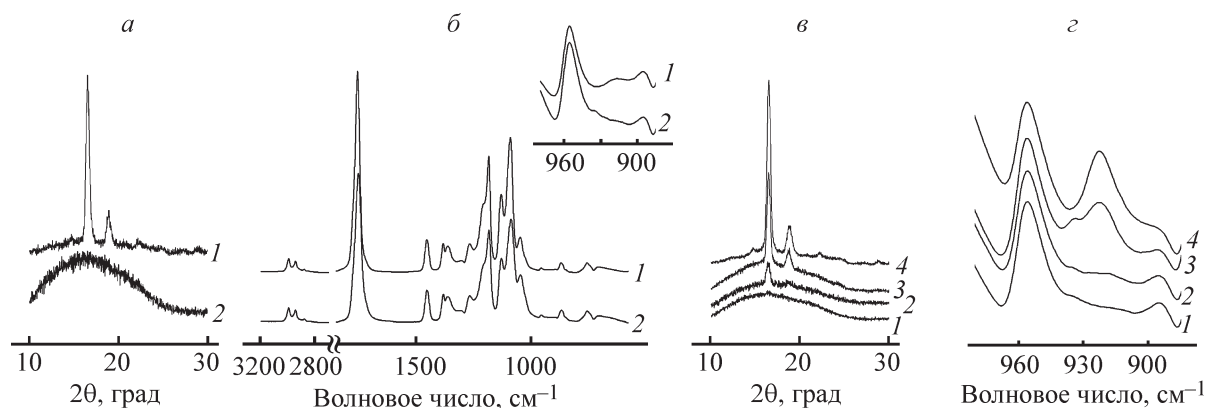


Рис. 2. Кривые большеуглового рассеяния (а) и ИК-спектры (б): 1 — исходный полилактид, 2 — полученный нетканый материал; кривые большеуглового рассеяния (в) и ИК-спектры (г) нетканых материалов при различной длительности отжига: 1 — 5 мин, 2 — 30 мин, 3 — 1 ч, 4 — 4 ч.

в условиях вытяжки в сильном электрическом поле, что приводит к образованию в нетканых материалах исключительно аморфной фазы (рис. 2, а, кривая 2). Подобное поведение характерно для волокнистых материалов, полученных как из расплава [14], так и из раствора полилактида [10]. При этом кристаллов β -формы (которые проявляются в виде рефлексов в области 26 и 31° [14]) в полимере также не образуется, что может быть обусловлено недостаточной кратностью вытяжки волокна при формовании в силу его относительно высокого диаметра.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии показало (рис. 2, б), что и в исходном полимере, и в нетканом материале наблюдаются типичные для полилактида полосы [11–13, 15]: валентные колебания связи С–Н в метильных группах (2995 и 2945 см^{-1}), валентное колебание связи С–Н при

третичном атоме углерода (2881 см^{-1}), валентное колебание карбонильной группы (1756 см^{-1}), деформационные колебания связи С–Н в метильных группах (1382 и 1365 см^{-1}), валентные колебания связей С–О в группах –СН–О– и –О–С=О (1184 и 1130, 1090, 1047 см^{-1}) и С–С (955 и 869 см^{-1}), деформационные колебания метильной группы (1454 и 756 см^{-1}). При этом полоса при 921 см^{-1} (соответствующая кристаллической фазе полилактида в виде α -формы [20]) в ИК-спектре нетканых материалах вырождается, а интенсивность полосы 956 см^{-1} (аморфная фаза) — увеличивается (рис. 2, б, на врезке), что хорошо согласуется с рентгеновскими данными.

Отжиг полученных в данной работе материалов проводили в вакуумном шкафу при температуре 80°C в течение 5–240 мин. Как показано на рис. 2, в, по мере увеличения времени отжига происходит увеличение доли кристаллической фазы в полимере. Первые изменения картины рентгеновской дифракции начинают проявляться уже после отжига материалов в течение 5 мин: появляется кристаллический рефлекс в области 16.5°, но его интенсивность чрезвычайно мала. После отжига в течение 30 мин появляется кристаллический рефлекс в области 18.7°, в дальнейшем интенсивность этих рефлексов значительно возрастает, и после 4 ч отжига надмолекулярная структура полимера в волокне соответствует структуре исходного гранулярного полилактида. Схожие результаты были продемонстрированы для нетканых материалов из раствора полилактида [10].

Изменения аналогичного характера наблюдаются и в ИК-спектрах (рис. 2, г): интенсивность «кристаллической» полосы 921 см^{-1} по мере увеличения времени отжига заметно увеличивается.

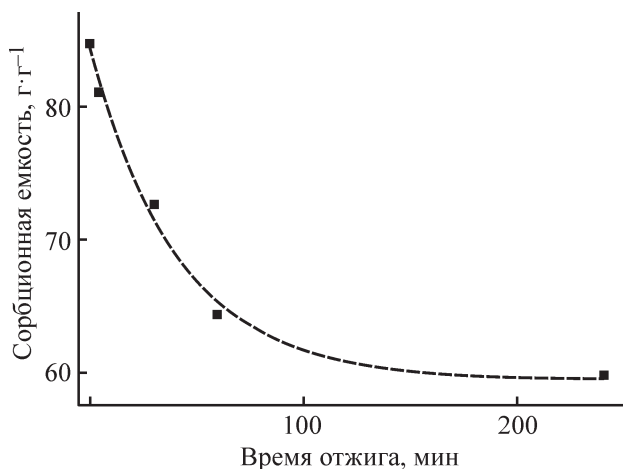


Рис. 3. Зависимость максимальной сорбционной емкости материала от времени отжига.

Максимальная сорбционная емкость полученных микроволоконистых матриц по моторному маслу составляет $85 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$, что существенно выше, чем для стандартных коммерчески доступных сорбционных материалов, емкость которых составляет, как правило, $10\text{--}20 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ [21]. В то же время сорбционная емкость полилактидных материалов снижается после отжига на $5\text{--}30\%$ (рис. 3), что может быть связано с их усадкой (и как следствие увеличением плотности упаковки до $9\text{--}11\%$) в процессе отжига.

Выводы

1. Показана возможность высокопроизводительного получения нетканых материалов со средним диаметром волокон около 7 мкм методом электроформования расплавов полилактида.

2. Обнаружено, что в процессе электроформования происходит изменение надмолекулярной структуры полимера: полученные нетканые материалы являются аморфными, в то время как в гранулах исходного полилактида преобладают кристаллы стабильной α -формы. Отжиг нетканых материалов приводит к восстановлению кристаллической структуры полилактида.

3. Установлено, что максимальная сорбционная емкость полученных материалов по моторному маслу составляет $85 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$. По мере увеличения времени отжига сорбционная емкость материалов снижается.

Благодарности

Работа частично выполнена с использованием оборудования ресурсных центров (ОГМ, ОМС, ЛРМ, ЭФМ) НИЦ «Курчатовский институт».

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00328).

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>

Чвалун Сергей Николаевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9405-4509>

Список литературы

- [1] Bayat A., Aghamiri S. F., Moheb A., Vakili-Nezhaad G. R. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials // *Chem. Eng. & Technol.* 2005. V. 28. N. 12. P. 1525–1528. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407083>
- [2] Karan C. P., Rengasamy R. S., Das D. Oil spill cleanup by structured fibre assembly // *Indian J. Fibre & Textile Res.* 2011. V. 36. P. 190–200.
- [3] Sarbatly R., Krishnaiah D., Kamin Z. A review of polymer nanofibres by electrospinning and their application in oil–water separation for cleaning up marine oil spills // *Marine Pollution Bull.* 2016. V. 106. N 1–2. P. 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.037>
- [4] Zhu H., Qiu S., Jiang W., Wu D., Zhang C. Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup // *Environmental Sci & Technol.* 2011. V. 45. N 10. P. 4527–4531. <https://doi.org/10.1021/es2002343>
- [5] Lin J., Ding B., Yang J., Yu J., Sun G. Subtle regulation of the micro- and nanostructures of electrospun polystyrene fibers and their application in oil absorption // *Nanoscale.* 2012. V. 4. N 1. P. 176–182. <https://doi.org/10.1039/C1NR10895F>
- [6] Wu J., Wang N., Wang L., Dong H., Zhao Y., Jiang L. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity // *ACS Appl. Mater & Interfaces.* 2012. V. 4. N 6. P. 3207–3212. <https://doi.org/10.1021/am300544d>
- [7] Lin J., Shang Y., Ding B., Yang J., Yu J., Al-Deyab S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup // *Marine Pollution Bull.* 2012. V. 64. N 2. P. 347–352. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.002>
- [8] Li H., Wu W., Bubakir M.M., Chen, H., Zhong, X., Liu, Z., Yang W. Polypropylene fibers fabricated via a needleless melt-electrospinning device for marine oil-spill cleanup // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. N 7. 40080. <https://doi.org/10.1002/app.40080>
- [9] Sin L. T., Rahmat A. R., Rahman W. A. W. A. Overview of Poly(lactic Acid) // *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics.* 2013. P. 11–54. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00002-1>
- [10] 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 poly(lactic acid) and nylon 6 fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. N 2. P. 752–758. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.33262>
- [11] Davoodi A. H., Mazinani S., Sharif F., Ranaei-Sadat S. O. GO nanosheets localization by morphological study on PLA-GO electrospun nanocomposite nanofibers // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. N 9. P. 204. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1589-0>
- [12] Yang W., Wu K., Liu X., Jiao Y., Zhou C. Construction and characterization of an antibacterial/anticoagulant

- dual-functional surface based on poly l-lactic acid electrospun fibrous mats // *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. V. 92. P. 726-736. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.014>
- [13] Zhang D., Zhang N., Ma F. F., Qi X. D., Yang J. H., Huang T., Wang Y. One-step fabrication of functionalized poly (l-lactide) porous fibers by electrospinning and the adsorption/separation abilities // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 360. P. 150–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.090>
- [14] Zhou H., Green T. B., Joo Y. L. The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts // *Polymer*. 2006. V. 47. N 21. P. 7497–7505. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.042>
- [15] 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>
- [16] Yu S. X., Zheng J., Yan X., Wang X. X., Nie G. D., Tan Y. Q., Long Y. Z. Morphology control of PLA microfibers and spheres via melt electrospinning // *Mater. Res. Express*. 2018. V. 5. N 4. 045019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab9f4>
- [17] Nazari T., Garmabi H. The effects of processing parameters on the morphology of PLA/PEG melt electrospun fibers // *Polym. Int.* 2018. V. 67. N 2. P. 178–188. <https://doi.org/10.1002/pi.5486>
- [18] Малахов С. Н., Белоусов С. И., Щербина М. А., Мецанкина М. Ю., Чвалун С. Н., Шепелев А. Д. Влияние низкомолекулярных добавок на электроформование нетканых волокнистых материалов из расплава полиамида-6 // *Высокомолекуляр. соединения*. 2016. Т. 58А. № 2. С. 169–178. <https://doi.org/10.7868/S2308112016020152> [Malakhov S. N., Belousov S. I., Shcherbina M. A., Meshchankina M. Y., Chvalun S. N., Shepelev A. D. Effect of low molecular additives on the electrospinning of nonwoven materials from a polyamide-6 melt // *Polym. Sci. Ser. A*. 2016. V. 58. N 2. P. 236–245. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16020152>].
- [19] Malakhov S. N., Belousov S. I., Orekhov A. S., Chvalun S. N. Electrospinning of nonwoven fabrics from polypropylene melt with additions of stearates of divalent metals // *Fibre Chem.* 2018. V. 50. N 1. P. 27–32. <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9922-2>
- [20] 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>
- [21] Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., Yang R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery // *Marine Pollution Bull.* 2003. V. 46. N 6. P. 780–783. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00042-0)
-