

УДК 541.64:547.458.81

**НОВЫЕ ФИБРИЛЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИ-(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА)
И ПОЛИЛАКТИДА С ВЫСОКОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ АБСОРБЦИЕЙ
НЕФТИ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ**

**А. Л. Иорданский¹, Н. А. Самойлов², А. А. Ольхов^{1,3,*}, В. С. Маркин¹,
С. З. Роговина¹, Н. Р. Кильдеева⁴, академик РАН А. А. Берлин¹**

Поступило 25.03.2019 г.

Методом электроформования получены ультратонкие волокна полиэфиров: поли-(3-гидроксibuтирата), полилактида и их композиций различного состава. Показана высокая абсорбционная способность этих волокон по отношению к нефти, сравнимая с используемыми абсорбентами, однако преимуществом предлагаемых систем является их биоразлагаемость, что предполагает их последующую утилизацию. В сочетании с умеренным поглощением воды разрабатываемые системы могут рассматриваться как перспективные абсорбенты нефтепродуктов из водно-нефтяных сред при экологических катастрофах и загрязнениях водных ресурсов.

Ключевые слова: поли-(3-гидроксibuтират), полилактид, абсорбция, нефть, экология, ультратонкие волокна, электроформование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875528-531>

Загрязнение водной среды нефтяными компонентами при локальных авариях и масштабных разливах нефти требует использования современных эффективных методов по её очистке [1]. Кроме того, индустриальные и муниципальные сточные воды, содержащие нефтепродукты, оказывают негативное влияние на городскую экосистему, в связи с чем создание современных комплексов очистки от органических компонентов различного типа является актуальной задачей. Для удаления нефтяных продуктов из водной среды используются различные физико-химические методы, включая экстракцию, флокуляцию, воздушную флотацию, фильтрацию, абсорбцию дисперсными компонентами и др. [2]. Однако из-за низкой продуктивности процесса разделения водных и органических сред, высоких энергетических затрат и технологических сложностей эти методы имеют ограниченное применение. Проведение качественной очистки воды можно осуществить, используя полимерные абсорбенты с высокоразвитой поверхностью, обладающие соответствующим

гидрофильно-гидрофобным балансом, который в зависимости от структуры полимеров может варьироваться от гидрофобного до гидрофильного состояния [3].

Природные ультратонкие волокна на основе полиэфиров, синтезируемых из мономеров природного происхождения, химическим полилактид (ПЛА) и микробиологическим поли-(3-гидроксibuтират) (ПГБ) путём, могут быть получены электроформованием из растворов или расплавов. Эти волокна удовлетворяют двум вышеуказанным критериям и поэтому могут использоваться как тонкодисперсные биоразлагаемые абсорбенты. В процессе электроформования ультратонкие волокна образуют 2D-структуры в виде плоских фибриллярных мембран (матов) с высокой и разветвлённой пористостью и большой удельной поверхностью. Высокая проницаемость воды и абсорбционная селективность этих мембран по отношению к органическим компонентам создают хорошие перспективы их использования для разделения водно-нефтяных систем при отсутствии значительных энергетических затрат. Дополнительным важным преимуществом предлагаемых систем по сравнению с традиционными полимерными абсорбентами на основе полиолефинов, полифторидов, полиамидов и т.п. является способность ПЛА и ПГБ к биоразложению после завершения срока эксплуатации, что делает их использование экологически безопасным [4].

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии наук, Москва

² Уфимский государственный нефтяной
технологический университет

³ Российский экономический университет
им. Г.В. Плеханова, Москва

⁴ Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина, Москва

*E-mail: aolkhov72@yandex.ru

В данной работе волокна ПЛА, ПГБ и их смесей при массовых соотношениях 50:50 и 90:10 были получены методом электроформования из растворов в хлороформе согласно [5]. Сорбцию воды измеряли на вакуумных кварцевых весах, а сканирование поверхности волокон методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществляли согласно [6]. Исследование абсорбции нефти проводили по методике [7]. В качестве нефтепродукта была использована прибалтийская нефть.

На рис. 1 представлена последовательность АСМ-изображений фрагментов волокон, используемых при абсорбции нефти в 2D- и 3D-форматах. Как видно из рисунка, изменение состава волокон сопровождается появлением существенных различий в морфологии их поверхности. Если поверхность полилактидных волокон является однородной и характеризуется отсутствием заметного рельефа и шероховатости, то с увеличением содержания ПГБ в композитном волокне поверхность волокна становится более неоднородной. Поперечный размер волокон меняется в интервале от ~8 (ПГБ) до ~12 мкм (ПЛА). Причинами появления неровностей и изгибов волокон могут являться быстрое испарение растворителя из более тонких филаментов, а также высокая кристалличность ПГБ, при которой размеры кристаллических элементов (сферолитов и ламелей) сопоставимы с диаметром исследуемого

волокна. Одновременно с изменением морфологии поверхности меняется и плотность упаковки композиционных матов, о чём свидетельствуют 3D-АСМ-изображения (рис. 1А–В). Наибольшее межфибрилярное расстояние наблюдается у ПГБ, что в сочетании с неровной поверхностью способствует получению максимально высокого содержания абсорбированной нефти (рис. 1В).

Таким образом, увеличение межфибрилярного объёма волокон и шероховатость их поверхности способствуют росту абсорбции нефти из водно-органических сред. Вместе с тем сорбционная ёмкость воды фибриллярных матов определяется составом композиционных волокон. Как видно из приведённых на рис. 2 изотерм сорбции паров воды фибриллярными матами различного состава, поглощение влаги падает с увеличением концентрации ПГБ в волокне. Более низкие значения молекулярной массы ПЛА по сравнению с ПГБ ($4,7 \cdot 10^4$ и $2,1 \cdot 10^5$ соответственно) и, следовательно, большее число гидрофильных концевых групп ПЛА обуславливают его меньшую степень кристалличности (32%) по сравнению с кристалличностью ПГБ (60%) [8]. Оба этих фактора способствуют более высоким значениям сорбционной ёмкости воды ПЛА по сравнению с ПГБ, что характерно для представленной на рис. 2 последовательности изотерм для волокон различного состава. Как видно из рисунка, сорбци-

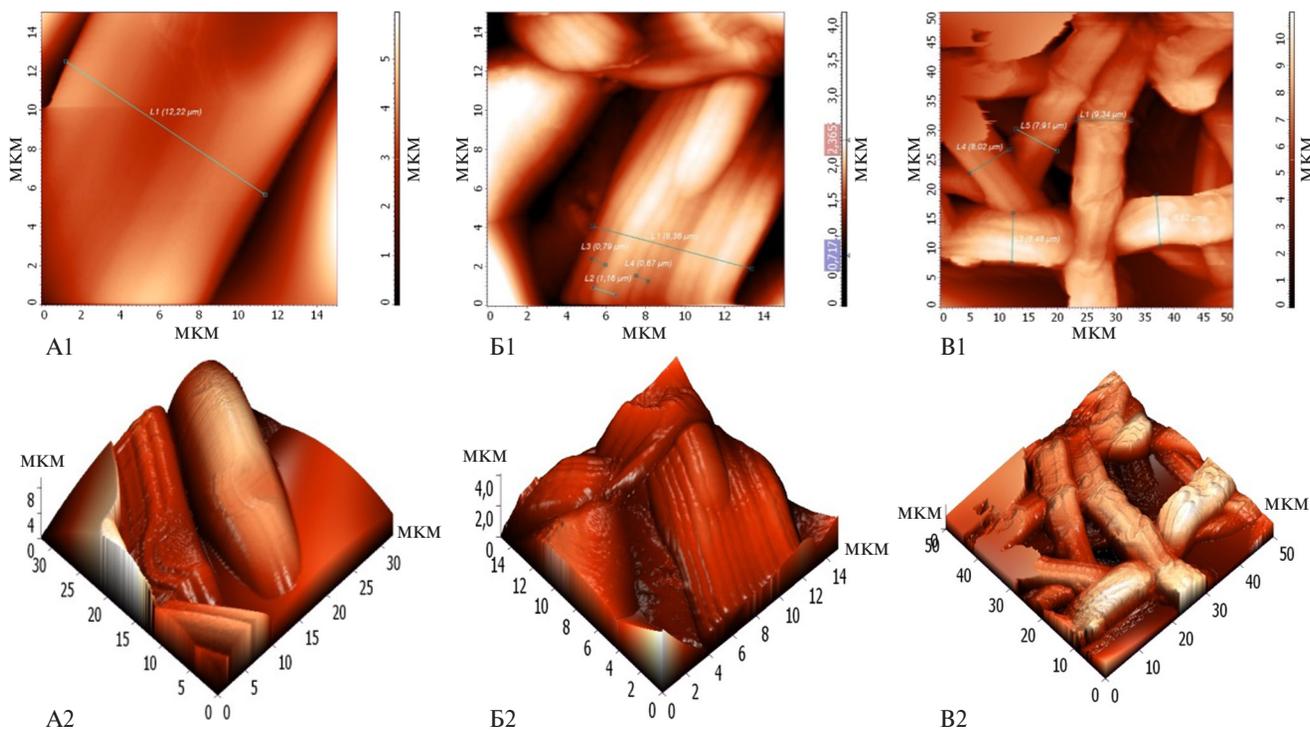


Рис. 1. Микрофотографии поверхности волокон ПЛА (А), ПЛА–ПГБ (50:50) (Б) и ПГБ (В), полученные методом АСМ в формате 2D (1) и 3D (2).

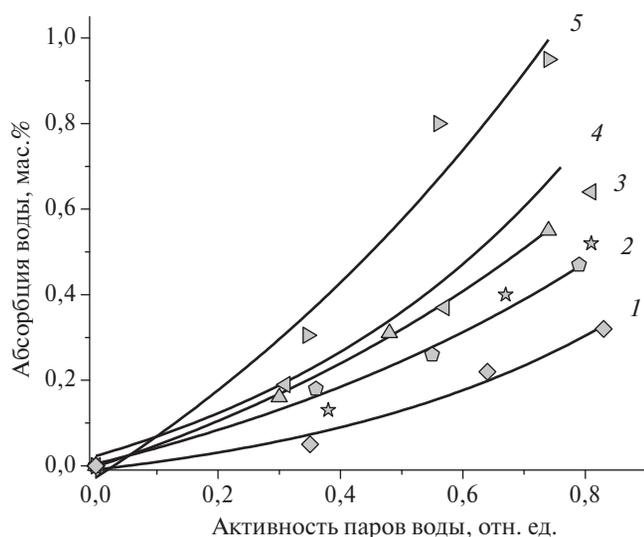


Рис. 2. Изотермы абсорбции воды волокнами ПГБ (1), ПЛА (5) и смесевыми волокнами ПГБ–ПЛА: (90:10) (2), (50:50) (3), (10:90) (4) при 25 °С.

онная ёмкость композиционных волокон последовательно возрастает с увеличением содержания полилактида в волокне.

В табл. 1 приведены значения абсорбционной ёмкости нефти фибриллярными матами ПЛА, ПГБ и их композициями различного состава. Как видно из таблицы, поглощение нефти из модельной водно-нефтяной среды волокнами гомополимеров заметно

Таблица 1. Абсорбционная ёмкость нефти и воды волокнистых матриц ПГБ–ПЛА и наиболее распространённых абсорбентов, используемых для нефтяной очистки

Сорбент	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г
Уголь бурый измельчённый	1,0	—
Полипропилен (гранулы)	1,6	0,8
Древесные опилки	1,7	4,3
Каучуковая (резиновая) крошка	5,1	0,3
“Пит Сорб” (ФРГ, фирма “Клон Инк.”)	6,2	0,7
Пенопласт полистирольный	9,3	4,5
“Лессорб” (пром. сорбент)	9,1	2,5
Нетканый материал (лавсан)	14,1	13,9
Поролон листовой (3 мм)	14,5	1,3
Нетканый мат ПГБ: ПЛА (90:10)	15,2	10,4
Нетканый мат ПГБ: ПЛА (50:50)	15,7	13,9
СИНТАПЭКС	24,5	0,2
Ватин	25,5	0,3
Нетканый мат ПЛА	30,5	3,8
Поролон гранулированный (5–8 мм)	36,9	30,7
Нетканый мат ПГБ	44,8	6,9
Синтепон	46,3	47

выше, чем композиционными волокнами. Так, абсорбция нефти полилактидом равна 30,5 г/г, а ПГБ — 44,8 г/г, в то время как нефтепоглощение матами ПГБ–ПЛА (50:50 мас.%) составляет 15,7 и 15,2 г/г матами ПГБ–ПЛА (90:10 мас.%), т.е. незначительно зависит от соотношения компонентов.

Однако, поскольку биоразлагаемость полилактида значительно выше, чем биоразлагаемость ПГБ [9], для получения полимерных абсорбентов, предназначенных для абсорбции нефти и способных при этом достаточно легко деструктурировать под действием окружающей среды, а также учитывая более низкую стоимость ПЛА по сравнению с ПГБ, целесообразным представляется использовать именно их смесевые композиции.

Высокая степень очистки от нефтяных загрязнений, достигаемая полиэфирными волокнами и их композициями, продемонстрирована сравнительными данными табл. 1. Из таблицы видно, что конкурентами по абсорбционной эффективности гомополимерных и композиционных систем ПГБ–ПЛА являются поролон и синтепон, однако оба этих материала не способны к биоразложению. Кроме того, их водопоглощение в несколько раз выше, чем у предлагаемых ультратонких волокон ПГБ и ПЛА, и, следовательно, они характеризуются более низкой селективностью при абсорбции двухкомпонентных систем нефть–вода, моделирующих аварийные разливы нефти на поверхности рек и озёр.

В то же время эффективность композиционных волокон заметно превосходит или сопоставима с эффективностью таких материалов, как полипропиленовые гранулы (1,6 г/г), каучуковая крошка (5,1 г/г), “Пит Сорб” (“Клон Инк.”, ФРГ) (6,2 г/г), промышленный сорбент “Лессорб” (РФ) (9,1 г/г) и др., и, следовательно, они являются одними из наиболее перспективных нефтяных абсорбентов.

Таким образом, полученные методом электроформования ультратонкие композиционные волокна ПГБ–ПЛА различного состава характеризуются высокой абсорбционной способностью по отношению к нефти и умеренным поглощением воды, что позволяет рассматривать их как перспективные абсорбенты нефтепродуктов при экологических катастрофах и загрязнениях водных ресурсов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность компании “Biomer” (Krailling, Германия) и персонально Dr. U. Neanggi за представленный сертифицированный ПГБ.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18–29–05017–мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.: Химия, 2001. 189 с.
2. Zhang T., Li Z., Lu Y., Liu Y., Yang D., Li Q., Qiu F. // Chinese J. Chem. Engineer. 2018. V. 1248. № 8 (5). P. 461–479.
3. Du L., Quan X., Fan X., Chen S., Yu H. // Separ. and Purif. Technol. 2019. V. 210. № 8. P. 891–899.
4. El-Hadi A.M. // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. P. 1394–1402.
5. Ольхов А.А., Карпова С.Г., Староверова О.В., Кучеренко Е.Л., Ищенко А.А., Иорданский А.Л. // Хим. волокна. 2016. № 4. С. 28–36.
6. Zhulkina A.L., Markin V.S., Iordanskii A.L. // J. of the Balkan Tribol. Assoc. 2008. V. 14. № 2. P. 252–259.
7. Liu Y., Cao K., Karpova S., Olkhov A., Filatova A., Zhulkina A., Burkov A., Fomin S.V., Rosa D.S., Iordanskii A.L. // Macromol. Sympos. 2018. V. 381. № 1. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.201800130>.
8. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Консейсао А.А. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 2. С. 42–46.
9. Vanovčanová Z., Alexy P., Feranc J., Plavec R., Bočkaj J., Kaliňáková L., Tomanová K., Perd'ochová D., Šariský D., Gálišová I. // Chem. Papers. 2016. V. 70. № 10. P. 1408–1415.

**NEW FIBRILAR COMPOSITES ON THE BASE
OF BIODEGRADABLE POLYETHERS POLY (3-HYDROXYBUTYRATE)
AND POLYLACTIDE WITH HIGH SELECTIVE ABSORPTION OF OIL
FROM WATER MEDIUM**

**A. L. Iordanskii¹, N. A. Samoilov², A. A. Olkhov^{1,3}, V. S. Markin¹,
S. Z. Rogovina¹, N. R. Kildeeva⁴, Academician of the RAS A. A. Berlin¹**

¹*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

²*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation*

³*Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russian Federation*

⁴*The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russian Federation*

Received March 25, 2019

Ultrafine polyester fibers — poly-(3-hydroxybutyrate), polylactide, and their compositions of various compositions — were obtained by electrospinning. The high absorption capacity of these fibers in relation to oil is comparable to the absorbents used, however, the advantage of the proposed systems is their biodegradability, which implies their subsequent utilization. In combination with moderate water absorption, the systems being developed can be considered as promising oil absorbents from water-in-oil environments during environmental disasters and water pollution.

Keywords: poly-(3-hydroxybutyrate), polylactide, absorption, oil, ecology, ultrafine fibers, electrospinning.