УДК 544.7+628.3 DOI: 10.15372/KhUR2022358

Пористые полимерные нанокомпозиционные материалы для охраны окружающей среды

Г. С. МИНАКОВ, С. А. ШИРОКИХ, Д. Ю. КОРНИЛОВ, М. Ю. КОРОЛЕВА

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва (Россия)

E-mail: m.yu.kor@gmail.com

Аннотация

В обзоре рассмотрены основные направления использования пористых полимерных нанокомпозиционных материалов для защиты окружающей среды и человека. Показана перспективность применения высокопористых полимерных материалов и сшитых гидрогелей с инкорпорированными наночастицами для очистки сточных и природных вод от тяжелых металлов, красителей, антибиотиков. Высокопористые полимерные материалы с магнитными наночастицами могут быть использованы, как эффективные сорбенты для устранения пленок нефтепродуктов на поверхности водных объектов. Включение в состав высокопористых полимерных материалов анизотропных углеродных и металлических наночастиц перспективно при создании нанокомпозиционных материалов для защиты от электромагнитного излучения.

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиционные материалы, пористые полимерные материалы, сорбенты, очистка воды, электромагнитное излучение

введение

Интенсивный рост индустриализации и увеличение популяции человечества привели к проблемам в обеспечении устойчивого снабжения чистой водой сельского хозяйства, пищевой промышленности, производства энергии, добычи полезных ископаемых, химического производства [1]. В результате антропогенного воздействия водные объекты загрязняются тяжелыми металлами (Pb²⁺, Cr₂O₇²⁻, Hg²⁺ и др.); органическими соединениями: красителями, пестицидами, детергентами, антибиотиками; диссоциируемыми неорганическими соединениями: нитратами, сульфидами, фторидами, фосфатами металлов [2]. Загрязнение водных объектов нефтепродуктами при добыче, транспортировке и переработке нефти приводит к нарушению экологического баланса и не позволяет правильно функционировать биологическим системам.

В последнее время для очистки сточных вод активно исследуются пористые полимерные ма-

териалы, содержащие наночастицы (НЧ) разной природы [3]. Такие нанокомпозиционные материалы состоят из полимерной матрицы натурального или синтетического происхождения и наполнителя – неорганических или органических НЧ. Пористость таких материалов может составлять 95 % и более. Благодаря пористой структуре и, соответственно, высокой удельной межфазной поверхности достигается высокая сорбционная емкость и степень очистки воды от загрязняющих веществ. Наряду с очисткой водных сред, пористые полимерные нанокомпозиционные материалы (ППНКМ) могут применяться для очистки воздуха и детектирования газов [4–6].

Перспективной областью является использование ППНКМ для поглощения и экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ) [7]. Наиболее важные достоинства таких материалов (наряду с высокой степенью защиты от электромагнитных помех) – низкая плотность и гибкость, что позволяет их применять в современных электронных устройствах. Безусловно, пористые материалы могут быть использованы для очистки различных природных объектов: водоемов, воздуха, почвы. В данном обзоре мы сконцентрировали внимание на наиболее перспективных, с нашей точки зрения, потенциальных областях применения ППНКМ, которые описаны в последующих разделах.

РЕМЕДИАЦИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Для очистки сточных вод используются такие процессы, как химическое окисление и химическое осаждение, адсорбция и ионный обмен, электрохимическая обработка, аэробное и анаэробное разложение, мембранная фильтрация [8]. Адсорбция – один из основных физико-химических процессов, используемых для очистки промышленных и бытовых сточных вод, позволяющий удалять загрязнители до очень низких концентраций.

Для адсорбции тяжелых металлов, как правило, применяют адсорбенты, имеющие на поверхности функциональные группы: -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -PO₄³⁻ или -CONH [9]. Функциональные группы могут быть как на поверхности пор полимерной матрицы, так и на поверхности ИЧ, частично инкорпорированных в стенки пор. Для очистки водных объектов исследовались полимерные нанокомпозиционные материалы разной структуры: твердые пористые полимеры и гранулы гидрогеля с инкорпорированными НЧ.

Твердые высокопористые полимерные материалы могут быть получены при полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий [10]. Например, синтезированы пористые полимеры с функционализированными триазолом НЧ магнетита в матрице из сополимера стирола и дивинилбензола [11]. Исследования таких материалов показали, что емкость по отношению к тяжелым металлам возрастала при увеличении концентрации магнитных НЧ. Это было объяснено авторами тем, что с увеличением содержания НЧ магнетита возрастало количество функциональных групп на их поверхности. Наибольшей сорбционной емкостью по отношению к катионам свинца (157 мг/г) обладали нанокомпозиционные материалы, содержащие 30 мас. % НЧ магнетита.

Высокопористые полимерные нанокомпозиционные материалы были получены при полимеризации дисперсионной среды обратных эмульсий, содержащих стирол, 2-этилгексилакрилат и дивинилбензол. Для увеличения механической прочности в их состав включали НЧ оксида кремния. После "прививки" сульфоновых групп к поверхности пор сорбционная емкость полученного ППНКМ по отношению к никелю составила ~40 мг/г [12].

Чтобы увеличить механическую прочность высокопористых полимерных материалов, в их состав добавляют анизотропные НЧ, например, многослойные углеродные нанотрубки [13], частицы графена [14], наностержни оксида титана [13], нанокристаллы целлюлозы [15], НЧ оксида кремния [12, 16], частицы монтмориллонита [17] и технического углерода [18].

Наночастицы разной природы могут быть включены в матрицу полимерного гидрогеля. Например, синтезированы пористые полимерные материалы на основе карбоксиметилцеллюлозы с частицами оксида графена. Емкость данных материалов при адсорбции катионов Ni²⁺, Co²⁺ и Cd²⁺ составила 65, 58 и 43 мг/г соответственно [19]. При модификации частиц оксида графена гиперразветвленным аминополимером емкость ППНКМ существенно возрастала и достигала 153 и 138 мг/г по отношению к Pb²⁺ и Cu²⁺ соответственно [9].

Исследование пористых материалов, состоящих из частиц монтмориллонита в матрице хитозана, сшитого глутаровым альдегидом, показало, что их емкость составила 40 и 38 мг/г при извлечении Pb^{2+} и Hg^{2+} соответственно [20]. Нанокомпозиционные материалы с НЧ магнетита с привитыми карбоксильными группами и кислотно-активированным бентонитом в матрице из целлюлозы были исследованы для сорбции Pb^{2+} [21].

Изучалось применение гранул гидрогеля на основе хитозана с НЧ ${\rm TiO}_2$ и ${\rm SiO}_2$ для извлечения ${\rm Cd}^{2+}$ из водных растворов [22]. Сорбционная емкость полимерного материала из трагаканта с инкорпорированными НЧ карбоната кальция составила 192 мг/л при извлечении ${\rm Pb}^{2+}$ из водных растворов [23].

Гидрогель альгината натрия с частицами оксида графена, модифицированными полианилином и полипирролом, был использован для очистки водных растворов от хрома и меди. Емкость такого сорбента составила 134 мг/г при извлечении Cr(VI) и 87 мг/г при сорбции Cu²⁺ [24]. Наночастицы маггемита с оболочкой из оксида кремния, к которой привиты молекулы карбоксиметилхитозана, были исследованы на эффективность извлечения Cu²⁺, емкость сорбента составила 160–170 мг/г [25]. В табл. 1 представлены характеристики сорбентов с разными НЧ и различным составом полимерной матрицы.

Полимерная матрица	Наночастицы	Удаляемый загрязнитель	Емкость, мг/г	Ссылка
Карбоксиметил-β-циклодекстрин	Fe ₃ O ₄	Cu ²⁺	47.2	[26]
Сополимер стирола и дивинилбензола	$Fe_{3}O_{4}$	Pb^{2+}	157	[11]
Целлюлоза	β-FeOOH	As^{3+}	99.6	[27]
		As ⁵⁺	33.2	
Карбоксиметилхитозан	Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	Cu^{2+}	160-170	[25]
Сополимер стирола, 2-этилгексилакрилата и дивинилбензола	SiO ₂	Ni ²⁺	~40	[12]
Карбоксиметилцеллюлоза	Оксид графена	Ni^{2+}	65	[19]
		Co^{2^+}	58	
		Cd^{2+}	43	
		Pb^{2+}	78	
		Cu^{2+}	77	
Карбоксиметилцеллюлоза	Оксид графена, модифицированный	Pb^{2+}	153	[9]
	гиперразветвленным амино-полимером	Cu^{2+}	138	
Альгинат натрия	Оксид графена, модифицированный	Cr^{6+}	134	[24]
	полианилином и полипирролом	Cu^{2+}	87	
Хитозан	Монтмориллонит	Pb^{2+}	40	[20]
		Hg^{2+}	38	
Трагакант	CaCO ₂	Pb^{2+}	192	[23]

ТАБЛИЦА 1

Характеристики пористых полимерных нанокомпозиционных материалов для извлечения водорастворимых загрязнителей из водных растворов

В литературе представлены описания использования высокопористых полимерных материалов в качестве матрицы для иммобилизации катализаторов на внутренней поверхности пор. Например, в состав высокопористых полимеров были включены НЧ платины в качестве катализатора гидрирования аллилового спирта [28] и восстановления 4-нитрофенола [29], катализатора реакции Сузуки [30], НЧ золота для восстановления эозина У [31]. Синтезированы нанокомпозиционные материалы, содержащие НЧ магнетита в качестве катализатора для разрушения метилового оранжевого при протекании реакции Фентона [32], и материалы на основе целлюлозы с НЧ оксида графена и магнетита для разрушения кислотного оранжевого 7 [33].

Для очистки воды от стойких органических загрязнителей применяется фотокаталитический метод [34]. При использовании ППНКМ из полистирола с инкорпорированными НЧ SnO₂ на примере родамина В было показано, что под действием УФ-излучения происходило удаление 98.2 % красителя. При этом фотоактивность ППНКМ сохранялась в течение 5 циклов. Высокая каталитическая способность была обусловлена большой удельной межфазной поверхностью, содержащей много каталитически активных центров, что способствовало взаимодействию между молекулами красителя и ОН-радикалами на поверхности пористого полимера и приводило к деградации красителя [35]. Полые волокна полипиррола с прикрепленными к поверхности пористыми НЧ Sn₃O₄ проявили в несколько раз более высокую активность по сравнению с непористыми НЧ оксида олова [36].

Очистка сточных вод от красителей также может быть проведена с помощью фотокаталитической деструкции с использованием в качестве катализаторов НЧ разной природы. Во многих публикациях изучение фотокаталитического разложения водорастворимых красителей проводилось на примере метиленового синего. В качестве сорбентов исследовались пористый полистирол с НЧ ТіО, [37], полиакриламид с НЧ маггемита [38], а также частицы гидрогеля из сополимера акриловой и винилсульфоновой кислот с НЧ Fe₃O₄ [39], целлюлозы с НЧ TiO₂ [40], альгината натрия с нанотрубками галлуазита [41], альгината кальция с НЧ маггемита и частицами активированного угля [42], хитина с НЧ оксида графена и Fe₃O₄ [43].

Изучалось фотокаталитическое разложение кристаллического фиолетового в матрице хитина с НЧ оксида графена и Fe₃O₄ [43], реактивного черного 5 – в матрице хитозана с НЧ графена [44], метиленового оранжевого – в гидрогеле альгината кальция с НЧ маггемита и частицами активированного угля [42]. Гидрогель альгината натрия и полиакриламида с НЧ оксида графена использовался для очистки водных растворов от метиленового синего, бриллиантового зеленого, малахитового зеленого, метиленового оранжевого, бордоского красного, бенгальского розового, родамина 6G, флуорексона [45]. Опубликован обзор по очистке сточных вод от красителей гидрогелями из природных полисахаридов с НЧ оксида графена [46].

Другой проблемой, существующей в настоящее время, является загрязнение окружающей среды антибиотиками из-за неэффективной очистки сточных вод. Это может привести к увеличению устойчивости к антибиотикам бактерий в почве и воде и последующему горизонтальному переносу резистентных к антибиотикам генов в окружающей среде. Следует отметить, что публикаций по фотокаталитическому разложению антибиотиков на катализаторах, иммобилизованных в ППНКМ, значительно меньше. Например, материал, состоящий из природного внеклеточного матрикса с НЧ магнетита использовался для адсорбции тетрациклина [47]. Для фотокаталитической деструкции ципрофлоксацина в грунтовых водах применялся гидрогель альгината натрия с НЧ оксида графена [48]. Следует отметить, что данное направление является высокоперспективным, так как с помощью таких материалов можно очищать водные стоки до очень низких концентраций лекарственных веществ, в том числе удаляя следовые количества загрязнителей [49].

ЛИКВИДАЦИЯ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Разливы нефти при авариях танкеров и трубопроводов представляют серьезную угрозу для окружающей среды, приводят к потере энергоносителей и загрязнению водных объектов. Для удаления разливов нефти используется ряд экологических мероприятий и операций по очистке, включая сбор нефти с помощью специальных устройств-сборщиков. После применения нефтесборщиков на поверхности воды часто остаются нефтяные пятна, которые могут быть эффективно удалены с помощью сорбентов [50, 51].

Сорбенты нефтепродуктов по типу материала можно разделить на минеральные (цеолиты, глины, угли), природные органические (продукты и отходы сельскохозяйственной и текстильной промышленности) и синтетические [51]. Потенциал применения минеральных сорбентов ограничивается их относительно невысокой сорбционной емкостью, хрупкостью и невозможностью механической десорбции нефтепродуктов без разрушения материала. Природные органические сорбенты обычно гидрофильны и обладают низкой плавучестью. Их сорбционная емкостью по сравнению с синтетическими сорбентами также невелика.

Наибольший интерес в настоящее время представляют высокопористые синтетические полимерные нанокомпозиционные материалы. В большинстве своем такие материалы обладают высокой емкостью по отношению к нефтепродуктам, так как обладают гидрофобной поверхностью и высокой плавучестью [52–55]. При их использовании возможна регенерация извлеченного нефтепродукта и, соответственно, многократное использование сорбента [56–58].

Наиболее интенсивно для этих целей исследуются пористые полимерные материалы, получаемые электроформованием [59]; сшитые криогели, образующиеся при замораживании полимерного геля и последующей сублимационной сушке [57, 60-62]; высокопористые материалы, формирующиеся при полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [10, 53-55, 58].

При полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных эмульсий могут быть получены полимерные материалы с регулируемой пористостью и размером пор [10]. Селективность сорбции нефтепродуктов такими сорбентами с поверхности воды зависит от размеров пор. В порах меньше критического размера более быстро сорбируется нефтепродукт, в более крупных порах - вода [54, 55]. На рис. 1 приведены СЭМ-микрофотографии сорбентов с разными размерами пор и иллюстрация пропитывания сорбента трансмиссионным маслом [54]. Такие сорбенты разрабатываются для удаления нефтяных пленок традиционным способом нанесения сорбента на водную поверхность и последующего его удаления. Кроме того, предложен способ непрерывного откачивания нефтепродукта, поднявшегося на определенную высоту в сорбенте [63].

Немаловажным фактором является биоразлагаемость полимерных сорбентов и возможность их утилизации. С этой точки зрения наибольший интерес представляют полимерные сорбенты на основе коллагена [60, 64], полилак-



Рис. 1*. СЭМ-микрофотографии сорбентов из сополимера стирола и дивинилбензола со средним диаметром пор 3 (*a*) и 20 мкм (б); подъем трансмиссионного масла в сорбенте, касающемся поверхности трансмиссионного масла (*b*) [54].

тида [61], поликапролактона [62]. Эти сорбенты дешевы, так как могут быть получены из отходов, биоразлагаемы, и их ресурсы возобновляемы. Однако, такие сорбенты гидрофильны, поэтому для эффективного сбора нефтепродуктов необходима гидрофобизация их поверхности.

Включение в структуру высокопористых полимерных материалов НЧ может привести к улучшению их сорбционных свойств и придать таким материалам особые функциональные свойства. Наночастицы с лиофильной поверхностью, расположенные на поверхности пор, повышают гидрофобность сорбента. Кроме того, такие НЧ увеличивают шероховатость поверхности пор [56], что также способствует более быстрой сорбции нефтепродуктов по сравнению с водой.

Для увеличения гидрофобности и создания шероховатости на внутреннюю поверхность пор в полимерном материале осаждали НЧ и микрочастицы разной природы. Были получены нанокомпозиционные материалы из сополимера стирола и дивинилбензола с микрочастицами стеарата кальция [53], пористого полиуретана и эпоксидной смолы с многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) [65]. Наночастицы оксида кремния использовались для создания шероховатости поверхности волокон ацетата целлюлозы [66] и волокон поли-м-фениленизофталамида, усиленных МУНТ [67]. Для увеличения гидрофобности инкорпорируемых НЧ проводили модификацию их поверхности полидиметилсилоксаном при получении пористых материалов из полиуретана с углеродными нанотрубками [68, 69] и пористого меламина с НЧ оксида кремния [63].

Включение в состав композиционного материала из полилактида 2 мас. % восстановленного оксида графена приводило к увеличению сорбционной емкости. При сорбции дизельного топлива и смазочного масла емкость составляла 44 и 48 г/г соответственно [61]. Эффект роста сорбционной емкости был обусловлен увеличением краевого угла смачивания пористого полимерного материала по сравнению с пористым полилактидом без частиц восстановленного оксида графена, а также более высокой пористостью сорбента из-за меньшей его усадки при сушке в процессе получения.

Инкорпорирование в полимерную матрицу магнитных НЧ позволяет более эффективно собирать сорбент с водной поверхности с помощью магнитного поля. Для сбора нефтепродуктов и разделения водно-масляных эмульсий были синтезированы пористые полимерные материалы, содержащие магнитные НЧ, из полиуретана [70], полиуретана и ацетата целлюлозы [71], полистирола [72], сополимера стирола и дивинилбензола [73, 74], сополимера стирола и 4-*mpem*-бутилстирола [75], природного каучука и эпоксидной смолы [76].

Пористые полимерные нанокомпозиционные материалы были получены на основе аэрогелей из целлюлозы с НЧ магнетита [77, 78]. Для гидрофобизации волокон целлюлозы с магнитными НЧ на их поверхность наносили тонкий слой оксида титана [77], в аэрогели из нанокристал-

^{*} Рис. 1 перепечатан из [54] и публикуется с разрешения издательства Elsevier.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики пористых полимерных нанокомпозиционных материалов при извлечении нефтепродуктов

Полимерная матрица	Частицы	Пористость, %	Сорбируемая жидкость	Сорбционная емкость, г/г	Ссылка
Полилактид	Восстановленный оксид графена	98.2	Дизельное топливо	44	[61]
			Вакуумное масло	47	
			Смазочное масло	48	
			Углеводородное масло	50	
Полиуретан	МУНТ	63	Циклогексан	9.1	[65]
и эпоксидная смола			Моторное масло	10.0	
			Хлороформ	32.2	
Полиуретан	Углеродные	-	Бензин	18	[68]
	нанотрубки		Дизельное топливо	19	
			Моторное масло	24	
Полиуретан	Углеродные	-	Смазочное масло	27	[69]
	нанотрубки		Сырая нефть	30	
Сополимер стирола	Стеарат кальция	98.4	Дизельное топливо	62.6	[53]
и дивинилбензола			Сырая нефть	67.2	
Полиуретан	Fe ₃ O ₄	-	Керосин	11.5	[70]
			Смазочное масло	12.0	
			Бензин	17.5	
Полиуретан и ацетат целлюлозы	$\mathrm{Fe_{3}O_{4}}$	-	Минеральное масло	12.2	[71]
Полистирол	Fe ₃ O ₄	98.9	Смазочное масло	40	[72]
Сополимер стирола	Fe ₃ O ₄	98	Петролейный эфир	18	[73]
и дивинилбензола			Дизельное топливо	24	
Сополимер стирола и дивинилбензола	$\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4}$	98.1	Смазочное масло	23.2	[74]
			Дизельное топливо	22.7	
			Бензин	21.9	
Сополимер стирола и 4- <i>трет</i> -бутилстирола	$\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4}$	_	Сырая нефть	10	[75]
			Смазочное масло	12.5	
Природный каучук и эпоксидная смола	$\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4}$	-	Бензин	6.8	[76]
Целлюлоза/ТіО ₂	Fe ₃ O ₄	_	Минеральное масло	28	[77]
Целлюлоза	$Fe_{3}O_{4}$	-	Вакуумное масло	33.2	[78]

Примечания. 1. МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки. 2. Прочерк – нет данных.

лов целлюлозы инкорпорировали НЧ магнетита, модифицированные олеиновой кислотой [78].

Данные по сорбционной емкости ППНКМ по отношению к различным нефтепродуктам и маслам приведены в табл. 2.

Таким образом, ППНКМ во многих случаях характеризуются высокой емкостью по отношению к нефтепродуктам и могут применяться в качестве сорбентов для ликвидации последствий аварийных разливов. Биосовместимые полимеры позволяют снизить токсическую нагрузку на окружающую среду при их использовании или переработке. Включение в состав полимерных композитов гидрофобных НЧ различной природы приводит к увеличению гидрофобности таких материалов и, соответственно, улучшению сорбционных свойств. При этом пористые полимерные материалы с магнитными НЧ обладают дополнительным преимуществом, так как возрастает эффективность сбора такого сорбента с поверхности водных объектов.

ЗАЩИТА ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Интенсивный научно-технический прогресс привел к резкому снижению безопасности нашей среды обитания из-за возникновения новых источников электромагнитного загрязнения, таких как сотовая, спутниковая радиосвязь, системы навигации и радиолокации, радиотехнические установки, медицинские приборы, бытовая техника и другие технические средства, предназначенные для передачи и использования электромагнитной энергии. Электромагнитное излучение (ЭМИ), генерируемое различными источниками, способно вызывать сбои в работе аппаратуры и техники, кроме того, длительное воздействие ЭМИ вредно для здоровья человека [79, 80]. Некоторые медицинские имплантаты или устройства (например, слуховые аппараты, инсулиновые помпы и кардиостимуляторы) подвержены сбоям в работе в переменном электромагнитном поле [81].

Для защиты от ЭМИ, как правило, используются материалы и покрытия: изолирующие (экранирующие) и поглощающие. В случае использования изолирующих материалов при отражении волн от поверхности материала (экрана) отраженный сигнал часто усиливается из-за интерференции волн. Изолирующие материалы включают в себя электропроводящие материалы, как правило, это металлические листы или металлические решетки из латуни, алюминия, серебра, никеля, стали [82]. Однако их высокая плотность и высокая подверженность коррозии ограничивают их применение в современных электронных аппаратах. Более перспективно использование металлизированных полимерных материалов. Например, был получен композиционный наноматериал, состоящий из полиуретана, модифицированного углеродными нанотрубками. Внешний слой этого материала был проводящим, так как содержал нановолокна серебра, а поверхность была гальванически металлизирована серебром [83]. Для создания защиты от ЭМИ на поверхности полиэфирной ткани синтезировали НЧ никеля [84].

В настоящее время разрабатываются радиопоглощающие материалы с различными радиотехническими характеристиками, структурой и составом, способные обеспечивать защиту от ЭМИ в разных частотных диапазонах. Градиентные материалы имеют многослойную структуру с плавным или ступенчатым изменением диэлектрической проницаемости по толщине. Внешний слой обычно изготавливают из пористого материала с низкой диэлектрической проницаемостью. Условно к градиентным материалам относят также структуры с рельефной внешней поверхностью, образуемой выступами в виде шипов, конусов и пирамид, называемые шиповидными. Уменьшению коэффициента отражения в них способствует многократное отражение волн от поверхностей шипов с частичным поглощением энергии волн при каждом отражении. Для того, чтобы такие материалы обладали

не только интерференционными свойствами, но и поглощающими, в них добавляют ферромагнитные НЧ, углеродные нанотрубки, графен, сажу [85]. Так, например, были получены полимерные нанокомпозиционные материалы с использованием полистирола в качестве матрицы и магнитным наполнителем из НЧ феррита никеля и электропроводящим наполнителем из волокон полианилина [86]. В работе [87] исследованы свойства материала, представляющего собой матрицу из полиэтилена низкого давления и смеси частиц феррита никеля и меди.

Наиболее перспективными в настоящее время являются пористые полимерные материалы, содержащие электропроводящие наполнители: обычно это углеродные НЧ или волокна полианилина и полипиррола [85]. Из-за пористости такие материалы обладают низкой плотностью. Для того, чтобы достичь порога перколяции, когда частицы наполнителя образуют непрерывную электропроводящую сетку в объеме полимерной матрицы, требуются значительно меньшие концентрации наполнителей, чем в непористых полимерах. Действие таких материалов основано на многократном отражении ЭМИ внутри пор и поглощении в полимерных стенках. Следует отметить, что наполнители в таких материалах часто играют двойную роль рассеивают ЭМИ и увеличивают механическую прочность полимерного каркаса. Например, созданы композитные пленки и пористые полимерные материалы из поливинилиденфторида, содержащие МУНТ диаметром 9.5 нм и длиной ~1.5 мкм и частицы Ті_зAlC₂ МХепе. Благодаря возможности управления анизотропией свойств разработан материал с высокой теплопроводностью и механической прочностью [88]. Сравнение эффективности защиты от ЭМИ композиционными пленками и пористыми материалами с размерами пор 10-30 мкм показало, что при концентрации MXene 1 и 12 мас. % в ППНКМ защита от ЭМИ составила 45.2 и 65.1 дБ, что в 4-5 раз выше, чем защита непористыми материалами аналогичного состава. Электромагнитное излучение, входящее в пористый материал, многократно отражалось от поверхности пор и рассеивалось в стенках пор на проводящих поверхностях раздела наполнителей в виде тепловой энергии.

Были получены пористые полимерные материалы с МУНТ [89-93], графеном [94, 95]. Исследовались полимерные материалы, содержащие комбинации разных наполнителей: МУНТ и предварительно синтезированные НЧ магне-

ТАБЛИЦА 3

Характеристики пористых полимерных нанокомпозиционных материалов, используемых для защиты от электромагнитного излучения (ЭМИ)

Полимерная матрица	Частицы	Концентрация наполнителя, мас. %	Защита от ЭМИ, лБ	Ссылка
Полистирол	МУНТ	1.61	23.1	[93]
и полиметилметакрилат				[]
Полилактид	МУНТ	10	~23	[90]
Поливинилиденфторид	МУНТ	15*	56.7	[91]
Поливинилиденфторид	МУНТ	1	18.6	[92]
		2	31.5	
		5	88.3	
		8	132.6	
Эпоксидная смола	МУНТ	5	20.5	[89]
Поливинилиденфторид	Ti ₃ AlC ₂ MXene	12	65.1	[88]
	мунт	~5		
Полиметилметакрилат	МУНТ с НЧ Fe ₃ O ₄ на поверхности	10	25.1	[97]
Метилвинилсиликон	МУНТ	10	27.5	[96]
	НЧ Fe ₃ O ₄	20		
Полиметилметакрилат	МУНТ	8	~36	[98]
	Графен	4		
Полиуретан, эпоксидная смола	МУНТ	0.35	37.1	[99]
	Восстановленный оксид графена			
Полиуретан	Графен	10	57.8	[94]
Полиэтилен высокого давления	Графен	19*	31.6	[95]
Эпоксидная смола	Графен	20.4	51.0	[101]
	Восстановленный оксид графена	0.1		
Полиэфиримид	Графен с НЧ Fe ₃ O ₄ на поверхности	10	18.2	[102]
Полиметилвинилсилоксан	Серебро на поверхности пор	0.51^{*}	30.5	[103]
Полиуретан	Нановолокна серебра	28.6	64.0	[104]
Эпоксидная смола	Нанопластины серебра	10	<20	[105]
		30	49.7	

Примечание. МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки; НЧ – наночастицы. * об. %.

тита [96]; МУНТ, на поверхность которых осадили НЧ магнетита [97]; МУНТ и графен [98]; восстановленный оксид графена [99].

Высокая защитная способность от ЭМИ, низкая плотность и хорошая термостойкость были характерны для пористого полиимида с МУНТ [100]. Для защиты от ЭМИ предложены аэрогели из смеси графена и восстановленного оксида графена с добавкой в качестве связующего эпоксидной смолы [101]. Гибкие композиционные материалы были получены из полиэфиримида с наполнителем из графена и с НЧ Fe₃O₄ [102]. В таких нанокомпозиционных материалах ЭМИ многократно отражалось в порах и поглощалось.

Пористые полимерные материалы с металлическими НЧ также представляют интерес для защиты от ЭМИ. В материалах такого типа обычно происходит как ослабление ЭМИ в порах, так и отражение из-за наличия металлических частиц. В работе [103] представлены результаты исследования пористого полиметилвинилсилоксана, в котором поверхность пор была покрыта слоем серебра. Высокая эффективность защиты достигалась при достаточно низких концентрациях серебра в пористом материале - 0.51 об. %. Важным достоинством таких ППНКМ была возможность многократного сгибания-разгибания образцов без изменения функции поглощения ЭМИ. Были получены пористые материалы из полиуретана с нановолокнами серебра [104]. В материалах на основе пористой эпоксидной смолы с нанопластинами серебра, как показано в статье [105], преобладало поглощение, а не отражение ЭМИ.

В табл. 3 приведены данные о защитном действии ППНКМ с различными наполнителями при воздействии ЭМИ. В большинстве работ исследовалось воздействие ЭМИ в диапазоне частот 8.2–12.4 ГГц. Однако, следует отметить, что сравнивать результаты только по эффективности защиты не совсем корректно, так как толщина и плотность образцов в работах различались.

Таким образом, эффективные материалы для защиты от ЭМИ были получены при использовании в качестве матрицы пористых полимеров: полиуретана, полистирола, полиметилметакрилата, биоразлагаемого полилактида. В качестве наполнителей наиболее интенсивно исследуются углеродные наноструктуры и металлические НЧ. Включение наполнителей в состав пористых полимеров позволяет не только существенно повысить эффективность защиты от ЭМИ, но и придает полученным материалам необходимую механическую прочность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре рассмотрены активно развивающиеся в настоящее время области использования ППНКМ для защиты окружающей среды. Такие материалы перспективны для очистки сточных и природных вод от различных загрязнителей: тяжелых металлов, фосфатов и нитратов, красителей, антибиотиков.

При аварийных разливах, после сбора основного объема нефтепродуктов на поверхности водных объектов остается нефтяная пленка, которая с течением времени может распространяться на значительные расстояния, захватывая большие поверхности водного объекта. Из-за наличия такой пленки нарушается энергетический и газовый обмен между водоемом и атмосферой, что губительно действует на жизнедеятельность планктона, рыб, водоплавающих птиц. Пористые полимерные материалы являются эффективными сорбентами нефтепродуктов из-за гидрофобности поверхности пор. Такие сорбенты обладают высокой плавучестью, поэтому после адсорбции загрязнителей не погружаются на дно водоема. Это не приводит к накоплению нефтепродуктов в грунте на дне водного объекта, что особенно важно в прибрежных зонах. При включении в состав пористых сорбентов магнитных НЧ облегчается их сбор с водной поверхности, при этом существенно снижается вторичное загрязнение водоема.

Одним из интенсивно развивающихся направлений является использование ППНКМ для защиты от ЭМИ. Благодаря включению в их состав НЧ разной природы достигается высокая эффективность защиты, прежде всего за счет многократного отражения в порах и поглощения излучения.

Пористые полимерные нанокомпозиционные материалы перспективны не только для очистки водных объектов, но и воздуха, почвы. Инкапсулирование в пористой структуре удобрений, инсектицидов обеспечивает постепенный и пролонгированный выход, что повышает эффективность их действия. На основе пористых полимерных композитов разрабатываются детекторы различных газов. Безусловно, потенциал применения таких материалов для защиты окружающей среды и человека очень широк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Converging Knowledge, Technology, and Society: Beyond Convergence of Nano-Bio-Info-Cognitive Technologies / M. C. Roco, W. S. Bainbridge, B. Tonn, G. Whitesides (Eds.). Springer, 2013. 614 p.
- 2 Soetaredjo F. E., Ismadji S., Foe K., Yu-Hsu Ju. Recent advances in the application of polymer-based nanocomposites for removal of hazardous substances from water and wastewater / In book: New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation. Elsevier, 2018. P. 499–540.
- 3 Zhao X., Lv L., Pan B., Zhang W., Zhang S., Zhang Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 170. P. 381–394.
- 4 Agboola O., Fayomi O. S. I., Ayodeji A., Ayeni A. O., Alagbe E. E., Sanni S. E., Okoro E. E., Moropeng L., Sadiku R., Kupolati K. W., Oni B. A. A review on polymer nanocomposites and their effective applications in membranes and adsorbents for water treatment and gas separation // Membranes. 2021. Vol. 11, No. 2. Art. 139.
- 5 Suri K., Annapoorni S., Sarkar A. K., Tandon R. P. Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites // Sens. Actuator B Chem. 2002. Vol. 81, No. 2–3. P. 277–282.
- 6 He H., Li W., Lamson M., Zhong M., Konkolewicz D., Hui C. M., Yaccato K., Rappold T., Sugar G., David N. E., Damodaran K., Natesakhawat S., Nulwala H., Matyjaszewski K. Porous polymers prepared *via* high internal phase emulsion polymerization for reversible CO₂ capture // Polymer. 2014. Vol. 55, No. 1. P. 385–394.
- 7 Liu C., Wang L., Liu S., Tong L., Liu X. Fabrication strategies of polymer-based electromagnetic interference shielding materials // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2020. Vol. 3, No. 4. P. 149–159.
- 8 Bandehali S., Sanaeepur H., Amooghin A. E., Shirazian S., Ramakrishna S. Biodegradable polymers for membrane separation // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 269. Art. 118731.
- 9 Kong Q., Preis S., Li L., Luo P., Hu Y., Wei C. Graphene oxide-terminated hyperbranched amino polymer-carboxymethyl cellulose ternary nanocomposite for efficient removal of heavy metals from aqueous solutions // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Vol. 149. P. 581-592.
- 10 Silverstein M. S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsiontemplated porous polymers // Prog. Polym. Sci. 2014. Vol. 39, No. 1. P. 199-234.
- 11 Mokadem Z., Saidi-Besbes S., Lebaz N., Elaissari A. Magnetic monolithic polymers prepared from high internal phase emulsions and ${\rm Fe_3O_4}$ triazole-functionalized nanoparticles for ${\rm Pb^{2+}}$, ${\rm Cu^{2+}}$ and ${\rm Zn^{2+}}$ removal // React. Funct. Polym. 2020. Vol. 155. Art. 104693.

- 12 Moghbeli M. R., Khajeh A., Alikhani M. Nanosilica reinforced ion-exchange PolyHIPE type membrane for removal of nickel ions: Preparation, characterization and adsorption studies // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 309. P. 552-562.
- 13 Menner A., Salgueiro M., Shaffer M. S. P., Bismarck A. Nanocomposite foams obtained by polymerization of high internal phase emulsions // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 5708-5714.
- 14 Brown E. E. B., Woltornist S. J., Adamson D. H. PolyHIPE foams from pristine graphene: Strong, porous, and electrically conductive materials templated by a 2D surfactant // J. Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 580. P. 700–708.
- 15 Mert H. H., Moghbeli M. R., Sajad S., Mert E. H. Functionalized cellulose nanocrytals (fCNCs) reinforced polyHIPEs: Tailoring morphological, mechanical and thermal properties // React. Funct. Polym. 2020. Vol. 151. Art. 104572.
- 16 Haibach K., Menner A., Powell R., Bismarck A. Tailoring mechanical properties of highly porous polymer foams: Silica particle reinforced polymer foams *via* emulsion templating // Polymer. 2006. Vol. 47, No. 13. P. 4513–4519.
- 17 Alikhani M., Moghbeli M. R. Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 239. P. 93–104.
- 18 Menner A., Powell R., Bismarck A. A new route to carbon black filled polyHIPEs // Soft Matter. 2006. Vol. 2. P. 337–342.
- 19 Zhang Y., Liu Y., Wang X., Sun Z., Ma J., Wu T., Xing F., Gao J. Porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose monoliths, with highmetal ion adsorption // Carbohydr. Polym. 2014. Vol. 101. P. 392–400.
- 20 Nematidil N., Sadeghi M., Nezami S., Sadeghi H. Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb²⁺ and Hg²⁺ ions // Carbohydr. Polym. 2019. Vol. 222. Art. 114971.
- 21 Luo X., Lei X., Xie X., Yu B., Cai N., Yu F. Adsorptive removal of Lead from water by the effective and reusable magnetic cellulose nanocomposite beads entrapping activated bentonite // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 151. P. 640-648.
- 22 Banivaheb S., Dan S., Hashemipour H., Kalantari M. Synthesis of modified chitosan TiO_2 and SiO_2 hydrogel nanocomposites for cadmium removal // J. Saudi Chem. Soc. 2021. Vol. 25, No. 8. Art. 101283.
- 23 Mallakpour S., Abdolmaleki A., Tabesh F. Ultrasonic-assisted manufacturing of new hydrogel nanocomposite biosorbent containing calcium carbonate nanoparticles and tragacanth gum for removal of heavy metal // Ultrason. Sonochem. 2018. Vol. 41. P. 572–581.
- 24 Zhang W., Ou J., Wang B., Wang H., He Q., Song J., Zhang H., Tang M., Zhou L., Gao Y., Sun S. Efficient heavy metal removal from water by alginate-based porous nanocomposite hydrogels: The enhanced removal mechanism and influencing factor insight // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 418. Art. 126358.
- 25 Plohl O., Ajdnik U., Gyergyek S., Ban I., Vesel A., Glaser T. K., Zemljič L. F. Superior stability and high biosorbent efficiency of carboxymethylchitosan covalently linked to silica-coated core-shell magnetic nanoparticles for application in copper removal // J. Environ. Chem. Eng. 2019. Vol. 7, No. 1. Art. 102913.
- 26 Badruddoza A. Z. M., Tay A. S. H., Tan P. Y., Hidajat K., Uddin M. S. Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 185, No. 2–3. P. 1177–1186.
- 27 Guo X. J., Chen F. H. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 6808–6818.

- 28 Desforges A., Deleuze H., Mondain-Monval O., Backov R. Palladium nanoparticle generation within microcellular polymeric foam and size dependence under synthetic conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 8521–8529.
- 29 Liu H., Wan D., Du J., Jin M. A dendritic amphiphile mediated one-pot preparation of 3D Pt nanoparticles-decorated polyHIPE as a durable and well recyclable catalyst // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, No. 37. P. 20885–20892.
- 30 Desforges A., Backov R., Deleuze H., Mondain-Monval O. Generation of palladium nanoparticles within macrocellular polymeric supports: Application to heterogeneous catalysis of the Suzuki-Miyaura coupling reaction // Adv. Funct. Mater. 2005. Vol. 15. P. 1689-1695.
- 31 Féral-Martin C., Birot M., Deleuze H., Desforges A., Backov R. Integrative chemistry toward the first spontaneous generation of gold nanoparticles within macrocellular poly-HIPE supports(Au@polyHIPE) and their application to eosin reduction // React. Funct. Polym. 2007. Vol. 67. P. 1072-1082.
- 32 Zhang S., Fan X., Zhang F., Zhu Y., Chen J. Synthesis of emulsion-templated magnetic porous hydrogel beads and their application for catalyst of Fenton reaction // Langmuir. 2018. Vol. 34. P. 3669-3677.
- 33 Chen Y., Pötschke P., Pionteck J., Voit B., Qi H. Fe₃O₄ Nanoparticles grown on cellulose/GO hydrogels as advanced catalytic materials for the heterogeneous Fenton-like reaction // ACS Omega. 2019. Vol. 4, No. 3. P. 5117–5125.
- 34 Chong M. N., Jin B., Chow C. W., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // Water research. 2010. Vol. 44, No. 10. P. 2997–3027.
- 35 De Assis G. C., Skovroinski E., Leite V. D., Rodrigues M. O., Galembeck A., Alves M. C., De Oliveira R. J. Conversion of "waste plastic" into photocatalytic nanofoams for environmental remediation // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10, No. 9. P. 8077–8085.
- 36 Yang L., Lv M., Song Y., Yin K., Wang X., Cheng X., Cao K., Li S., Wang C., Yao Y., Luo W., Zou Z. Porous $\mathrm{Sn_3O_4}$ nanosheets on PPy hollow rod with photo-induced electrons oriented migration for enhanced visible-light hydrogen production // Appl. Catal., B. 2020. Vol. 279. Art. 119341.
- 37 Naskar S., Pillay S. A., Chanda M. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet // J. Photochem. Photobiol., A. 1998. Vol. 113, No. 3. P. 257–264.
- 38 Vallejo-Macías M. T., Recio-Colmenares C. L., Pelayo-Vázquez J. B., Gómez-Salazar S., Carvajal-Ramos F., Soltero-Martínez J. F., Vázquez-Lepe M., Mota-Morales J. D., Pérez-García M. G. Macroporous polyacrylamide γ-Fe₂O₃ nanoparticle composites as methylene blue dye adsorbents // ACS Appl. Nano Mater. 2020. Vol. 3, No. 6. P. 5794–5806.
- 39 Singh R., Munya V., Are V. N., Nayak D., Chattopadhyay S. Biocompatible, pH-sensitive, and magnetically separable superparamagnetic hydrogel nanocomposite as an efficient platform for the removal of cationic dyes in wastewater treatment // ACS Omega. 2021. Vol. 6, No. 36. P. 23139–23154.
- 40 Cai J., Zhang D., Xu W., Ding W.-P., Zhu Z.-Z., He J.-R., Cheng S.-Y. Polysaccharide-based hydrogels derived from cellulose: The architecture change from nanofibers to hydrogels for a putative dual function in dye wastewater treatment // J. Agric. Food Chem. 2020. Vol. 68, No. 36. P. 9725-9732.
- 41 Liu L., Wan Y., Xie Y., Zhai R., Zhang B., Liu J. The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 187. P. 210-216.
- 42 Rocher V., Bee A., Siaugue J. M., Cabuil V. Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 178. P. 434-439.

- 43 Gautam D., Hooda S. Magnetic graphene oxide/chitin nanocomposites for efficient adsorption of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65, No. 8. P. 4052–4062.
- 44 Cheng J.-S., Du J., Zhu W. Facile synthesis of three-dimensional chitosan-graphene mesostructures for reactive black 5 removal // Carbohydr. Polym. 2012. Vol. 88. P. 61-67.
- 45 Fan J., Shi Z., Lian M., Li H., Yin J. Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity // J. Mater. Chem., A. 2013. Vol. 1, No. 25. P. 7433-7443.
- 46 Saya L., Gautam D., Malik V., Singh W. R., Hooda S. Natural polysaccharide based graphene oxide nanocomposites for removal of dyes from wastewater: A review // J. Chem. Eng. Data. 2021. Vol. 66, No. 1. P. 11-37.
- 47 Pi S., Li A., Wei W., Feng L., Zhang G., Chen T., Zhou X., Sun H., Ma F. Synthesis of a novel magnetic nano-scale biosorbent using extracellular polymeric substances from *Klebsiella* sp. J1 for tetracycline adsorption // Bioresour. Technol. 2017. Vol. 245, Part A. P. 471-476.
- 48 Zhao P., Yu F., Wang R., Ma Y., Wu Y. Sodium alginate/ graphene oxide hydrogel beads as permeable reactive barrier material for the remediation of ciprofloxacin-contaminated groundwater // Chemosphere. 2018. Vol. 200. P. 612-620.
- 49 Feng Z., Simeone A., Odelius K., Hakkarainen M. Biobased nano-graphene oxide creates stronger chitosan hydrogels with improved adsorption capacity for trace pharmaceuticals // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. Vol. 5, No. 12. P. 11525-11535.
- 50 Teas C., Kalligeros S., Zanikos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up // Desalination. 2001. Vol. 140, No. 3. P. 259-264.
- 51 Adebajo M. O., Frost R. L., Kloprogge J. T., Carmody O., Kokot S. Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis // J. Porous Mater. 2003. Vol. 10, No. 3. P. 159–170.
- 52 Hoang A. T., Nižetić S., Duong X. Q., Rowinski L., Nguyen X. P. Advanced super-hydrophobic polymer-based porous absorbents for the treatment of oil-polluted water // Chemosphere. 2021. Vol. 277. Art. 130274.
- 53 Zhang N., Zhou Y., Zhang Y., Jiang W., Wang T., Fu J. Dual-templating synthesis of compressible and superhydrophobic spongy polystyrene for oil capture // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 354. P. 245-253.
- 54 Koroleva M. Y., Shirokikh S. A., Zagoskin P. S., Yurtov E. V. Controlling pore sizes in highly porous poly(styrene-divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polym. Test. 2019. Vol. 77. Art. 105931.
- 55 Koroleva M. Yu., Shirokikh S. A., Khasanova L. Kh., Babusenko E. S., Yurtov E. V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29, No. 2. P. 176–177.
- 56 Ge J., Zhao H. Y., Zhu H. W., Huang J., Shi L. A., Yu S. H. Advanced sorbents for oil-spill cleanup: Recent advances and future perspectives // Adv. Mater. 2016. Vol. 28, No. 47. P. 10459-10490.
- 57 Wu Y., Zhang T., Xu Z., Guo Q. High internal phase emulsion (HIPE) xerogels for enhanced oil spill recovery // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3, No. 5. P. 1906–1909.
- 58 Gui H., Guan G., Zhang T., Guo Q. Microphase-separated, hierarchical macroporous polyurethane from a nonaqueous emulsion-templated reactive block copolymer // Chem. Eng. J. 2019. Vol. 365. P. 369–377.
- 59 Raman A., Jayan J. S., Deeraj B. D. S., Saritha A., Joseph K. Electrospun nanofibers as effective superhydrophobic surfaces: A brief review // Surfaces and Interfaces. 2021. Vol. 24. Art. 101140.

- 60 Du W., Han X., Li Z., Li Y., Li L., Wang K. Oil sorption behaviors of porous polydimethylsiloxane modified collagen fiber matrix // J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132. Art. 42727.
- 61 Liu Y., Huang G., Gao C., Zhang L., Chen M., Xu X., Gao J., Yang N., Pan C., Liu Y. Biodegradable polylactic acid porous monoliths as effective oil sorbents // Compos. Sci. Technol. 2015. Vol. 118. P. 9–15.
- 62 Arunagiri V., Prasannan A., Udomsin J., Lai J. Y., Wang C. F., Hong P. D., Tsai H. C. Facile fabrication of eco-friendly polycaprolactone (PCL)/poly-D,L-lactic acid (PDLLA) modified melamine sorbent for oil-spill cleaning and water/oil (W/O) emulsion separation // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 259. Art. 118081.
- 63 Ge J., Ye Y. D., Yao H. B., Zhu X., Wang X., Wu L., Wang J. L., Ding H., Ni Y., He L. H., Yu S. H. Pumping through porous hydrophobic/oleophilic materials: An alternative technology for oil spill remediation // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 3612-3616.
- 64 Dai G., Zhang Z., Du W., Li Z., Gao W., Li L. Conversion of skin collagen fibrous material waste to an oil sorbent with pH-responsive switchable wettability for high-efficiency separation of oil/water emulsions // J. Cleaner Production. 2019. Vol. 226. P. 18–27.
- 65 Cao X., Zhan P., Wei X., Zhai W., Zheng G., Dai K., Liu C., Shen C. Lightweight, mechanical robust foam with a herringbone-like porous structure for oil/water separation and filtering // Polym. Test. 2018. Vol. 72. P. 86–93.
- 66 Shang Y., Si Y., Raza A., Yang L., Mao X., Ding B., Yu J. An *in situ* polymerization approach for the synthesis of superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for oil-water separation // Nanoscale. 2012. Vol. 4. P. 7847-7854.
- 67 Tang X., Si Y., Ge J., Ding B., Liu L., Zheng G., Luo W., Yu J. *In situ* polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for gravity driven oil-water separation // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 11657–11664.
- 68 Wang C. F., Lin S. J. Robust superhydrophobic/superoleophilic sponge for effective continuous absorption and expulsion of oil pollutants from water // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. P. 8861–8864.
- 69 Wang H., Wang E., Liu Z., Gao D., Yuan R., Sun L., Zhu Y. A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oilwater separation through a chemical fabrication // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 266-273.
- 70 Liu S., Xu Q., Latthe S. S., Gurav A. B., Xing R. Superhydrophobic/superoleophilic magnetic polyurethane sponge for oil/water separation // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 68293-68298.
- 71 Góes M. M., Garcia J. C., Rosa S. L. F., Maurício M. R., Carvalho G. M. D. New magnetic polyurethane hybrid composite for oil sorption // Plastics, Rubber and Composites. 2020. Vol. 49, No. 1. P. 10–17.
- 72 Yu L., Yang H., Wang Y., Jiang W. Magnetically enhanced superhydrophobic functionalized polystyrene foam for the high efficient cleaning of oil spillage // Powder Technol. 2017. Vol. 311. P. 257-264.
- 73 Zhang N., Zhong S., Zhou X., Jiang W., Wang T., Fu. J. Superhydrophobic P (St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 298. P. 117–124.
- 74 Zhang N., Jiang W., Wang T., Gu J., Zhong S., Zhou S., Xie T., Fu J. Facile preparation of magnetic poly(styrenedivinylbenzene) foam and its application as an oil absorbent // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, No. 44. P. 11033-11039.
- 75 Wu Y., Xue S., Yang H., Zhang H., Zhang T., Gou S. Polymerization-induced phase separation for the fabrication of magnetic sponges for oil spill reclamation // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 328. P. 639–644.

- 76 Venkatanarasimhan S., Raghavachari D. Epoxidized natural rubber-magnetite nanocomposites for oil spill recovery // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, No. 3. P. 868-876.
- 77 Chin S. F., Romainor A. N. B., Pang S. C. Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity // Mater. Lett. 2014. Vol. 115. P. 241-243.
- 78 Gu H., Zhou X., Lyu S., Pan D., Dong M., Wu S., Ding T., Wei X., Seok I., Wei S., Guo Z. Magnetic nanocellulosemagnetite aerogel for easy oil adsorption // J. Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 560. P. 849–856.
- 79 Christopher B., Sheena M. Y., Khandaker M. U., Bradley D. A., Chew M. T., Jojoac P. J. Effects of mobile phone radiation on certain hematological parameters // Radiat. Phys. Chem. 2020. Vol. 166. Art. 108443.
- 80 Christopher B., Sheena M. Y., Khandaker M. U., Jojo P. J. Empirical study on specific absorption rate of head tissues due to induced heating of 4G cell phone radiation // Radiat. Phys. Chem. 2021. Vol. 178. Art. 108910.
- 81 Gordon J. S., Maynes E. J., O'Malley T. J., Pavri B. B., Tchantchaleishvili V. Electromagnetic interference between implantable cardiac devices and continuous-flow left ventricular assist devices: A review // J. Interv. Card. Electrophysiol. 2021. Vol. 61, No. 1. P. 1–10.
- 82 Geetha S., Satheesh Kumar K. K., Rao C. R. K., Vijayan M., Trivedi D. C. EMI shielding: Methods and materials – A review // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 112, No. 4. P. 2073–2086.
- 83 Dupenne D., Lonjon A., Dantras E., Pierré T., Lubineau M., Lacabanne C. Carbon fiber reinforced polymer metallization via a conductive silver nanowires polyurethane coating for electromagnetic shielding // J. Appl. Polym. Sci. 2021. Vol. 138, No. 14. Art. 50146.
- 84 Moazzenchi B., Montazer M. Click electroless plating of nickel nanoparticles on polyester fabric: Electrical conductivity, magnetic and EMI shielding properties // Colloids Surf. A. 2019. Vol. 571. P. 110–124.
- 85 Liu S., Qin S., Jiang Y., Song P., Wang H. Lightweight highperformance carbon-polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding // Composites, Part A. 2021. Vol. 145. Art. 106376.
- 86 Shakir M. F., Tariq A., Rehan Z. A., Nawab Y., Abdul Rashid I., Afzal A., Muttaqi M. Effect of nickel-spinal-ferrites on EMI shielding properties of polystyrene/polyaniline blend // SN Appl. Sciences. 2020. Vol. 2, No. 4. Art. 706.
- 87 Vaid K., Rathore D., Dwivedi U. K. Electromagnetic interference of nickel ferrite and copper ferrite filled low-density polyethylene composite // J. Compos. Mater. 2020. Vol. 54, No. 30. P. 4799–4806.
- 88 Li R., Ding L., Gao Q., Zhang H., Zeng D., Zhao B., Fan B., Zhang R. Tuning of anisotropic electrical conductivity and enhancement of EMI shielding of polymer composite foam via CO₂-assisted delamination and orientation of MXene // Chem. Eng. J. 2021. Vol. 415. Art. 128930.
- 89 Li J., Zhang G., Zhang H., Fan X., Zhou L., Shang Z., Shi X. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of epoxy nanocomposite foams containing functionalized multi-wall carbon nanotubes // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 428. P. 7–16.
- 90 Kuang T., Chang L., Chen F., Sheng Y., Fu D., Peng X. Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding // Carbon. 2016. Vol. 105. P. 305-313.
- 91 Wang H., Zheng K., Zhang X., Ding X., Zhang Z., Bao C., Guo L., Chen L., Tian X. 3D Network porous polymeric composites with outstanding electromagnetic interference shielding // Compos. Sci. Technol. 2016. Vol. 125. P. 22–29.
- 92 Zhao B., Wang R., Li Y., Ren Y., Li X., Guo X., Park C. B. Dependence of electromagnetic interference shielding abil-

ity of conductive polymer composite foams with hydrophobic properties on cellular structure // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8. P. 7401-7410.

- 93 Chen J., Liao X., Li S., Wang W., Guo F., Li G. A promising strategy for efficient electromagnetic interference shielding by designing a porous double-percolated structure in MWCNT/polymer-based composites // Composites, Part A. 2020. Vol. 138. Art. 106059.
- 94 Shen B., Li Y., Zhai W., Zheng W. Compressible graphenecoated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, No. 12. P. 8050-8057.
- 95 Hamidinejad M., Zhao B., Zandieh A., Moghimian N., Filleter T., Park C. B. Enhanced electrical and electromagnetic interference shielding properties of polymer-graphene nanoplatelet composites fabricated *via* supercritical-fluid treatment and physical foaming // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10, No. 36. P. 30752–30761.
- 96 Yang J., Liao X., Li J., He G., Zhang Y., Tang W., Wang G., Li G. Light-weight and flexible silicone rubber/MWCNTs/ Fe₃O₄ nanocomposite foams for efficient electromagnetic interference shielding and microwave absorption // Compos. Sci. Technol. 2019. Vol. 181. Art. 107670.
- 97 Zhang H., Zhang G., Li J., Fan X., Jing Z., Li J., Shi X. Lightweight, multifunctional microcellular PMMA/ Fe₃O₄@MWCNTs nanocomposite foams with efficient electromagnetic interference shielding // Composites. Part A. 2017. Vol. 100. P. 128–138.
- 98 Zhang H., Zhang G., Tang M., Zhou L., Li J., Fan X., Shi X., Qin J. Synergistic effect of carbon nanotube and graphene nanoplates on the mechanical, electrical and electromagnetic interference shielding properties of polymer composites and polymer composite foams // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 381-393.
- 99 Chen W., Duan W., Liu Y., Wang Q., Qi F. Facile fabrication of multifunctional polymer composites based on three-dimensional interconnected networks of graphene and carbon nanotubes // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58, No. 47. P. 21531-21541.
- 100 Wang Y.-Y., Zhou Z.-H., Zhou C.-G., Sun W.-J., Gao J., Dai K., Yan D.-X., Li Z.-M. Lightweight and robust carbon nanotube/polyimide foam for efficient and heat-resistant electromagnetic interference shielding and microwave absorption // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 12, No. 7. P. 8704-8712.
- 101 Liang C., Qiu H., Han Y., Gu H., Song P., Wang L., Gu J. Superior electromagnetic interference shielding 3D graphene nanoplatelets/reduced graphene oxide foam/epoxy nanocomposites with high thermal conductivity // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7. P. 2725-2733.
- 102 Shen B., Zhai W., Tao M., Ling J., Zheng W. Lightweight, multifunctional polyetherimide/graphene@Fe₃O₄ composite foams for shielding of electromagnetic pollution // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5, No. 21. P. 11383–11391.
- 103 Yang J., Liao X., Wang G., Chen J., Guo F., Tang W., Li G. Gradient structure design of lightweight and flexible silicone rubber nanocomposite foam for efficient electromagnetic interference shielding // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 390. Art. 124589.
- 104 Zeng Z., Chen M., Pei Y., Shahabadi S. I. S., Che B., Wang P., Lu X. Ultralight and flexible polyurethane/silver nanowire nanocomposites with unidirectional pores for highly effective electromagnetic shielding // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9, No. 37. P. 32211–32219.
- 105 Fan X., Zhang G., Gao Q., Li J., Shang Z., Zhang H., Qin J. Highly expansive, thermally insulating epoxy/Ag nanosheet composite foam for electromagnetic interference shielding // Chem. Eng. J. 2019. Vol. 372. P. 191–202.