

УДК 620.1

Т.В. Яковенко<sup>1</sup>, Г.М. Бухарев<sup>1</sup>, Т.В. Бобырева<sup>1</sup>,  
А.А. Пыхтин<sup>1</sup>, Л.А. Опарина<sup>2</sup>, Л.Н. Паршина<sup>2</sup>

## ВЫБОР БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПЕНОПОЛИУРИТАНОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-34-41

*Представлены результаты испытаний пенополиуретанов по методикам ГОСТ 9.049–91 и ASTM G21-15. Проведены испытания нового модифицированного биоцида гуанидинового ряда Анавидин Т-437. Проведен подбор биоцидов для их защиты от микробиологического поражения. Сравнивается фунгицидное действие коллоидного раствора дисперсного серебра, солей полигексаметиленгуанидина и широко используемого фунгицида тебуконазола по отношению к наиболее активным микроорганизмам-деструкторам полимеров, таким как *Aspergillus niger* и *Cladosporium herbarum*.*

**Ключевые слова:** пенополиуретановые материалы, биоповреждения, микробиологическая стойкость, биоциды, фунгициды, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, полигексаметиленгуанидин фосфат, тебуконазол, коллоидный раствор дисперсного серебра, микромицеты.

T.V. Yakovenko<sup>1</sup>, G.M. Boukharev<sup>1</sup>, T.V. Bobyreva<sup>1</sup>,  
A.A. Pykhtin<sup>1</sup>, L.A. Oparina<sup>2</sup>, L.N. Parshina<sup>2</sup>

## BIOCIDAL ADDITIVES SELECTION FOR FOAMED POLYURETHANES MODIFICATION

*Results of polyurethane foam testing by GOST 9.049–91 and ASTM G21-15 are provided. Tests of a new modified guanidine biocide series Anavidin T-437 were conducted. Biocides were selected to protect foams from microbiological damage. Hereafter presents the comparison of fungicidal action of disperse silver colloidal solution, salts polyhexamethylene guanidine and widely used tebuconazole in relation to the most active microorganisms-destructors of polymers, such as *Aspergillus niger* and *Cladosporium herbarum*.*

**Keywords:** polyurethane foams, biodeterioration, microbiological resistance, biocides, fungicides, polyhexamethyleneguanidine hydrochloride, polyhexamethyleneguanidine phosphate, tebuconazole, colloidal dispersed silver solution, micromycetes.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук [A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences]; e-mail: irk\_inst\_chem@irioch.irk.ru

### Введение

В настоящее время трудно найти группу материалов, на которую микроорганизмы не оказывают разрушающего действия. Биоповреждению подвержены материалы как природного, так и искусственного происхождения [1, 2].

Среди микроорганизмов большой вред наносят микроскопические грибы [3]. Благодаря хорошо развитому ферментативному аппарату и особенностям строения, микромицеты способны использовать в качестве источника питания различные

материалы, в том числе и полимерные. Они быстро реагируют на изменения внешней среды, хорошо выживают, приспособляются и интенсивно размножаются в новых, экстремальных условиях [4, 5].

Изучение стойкости полимерных материалов к биоповреждению, в частности к микромицетам-биодеструкторам, и разработка методов по созданию биологически устойчивых материалов представляют важную научно-техническую проблему, которая может быть разрешена только совместными усилиями материаловедов, химиков и биологов.

Изделия и конструкции из пенополиуретана (ППУ) используют во всех без исключения отраслях промышленности. Благодаря своеобразной ячеистой структуре, ППУ обладает самым низким коэффициентом теплопроводности и самым малым водопоглощением в сравнении с другими теплоизоляционными материалами [6].

Пенополиуретаны имеют широкое применение в различных отраслях современной промышленности – в частности, в авиастроении его зачастую используют в качестве тепло-шумоизоляционных материалов и в качестве набивки пассажирских кресел.

Помимо химической деструкции, микроорганизмы и их метаболиты могут вызывать изменения физико-химических и электрофизических свойств ППУ в результате набухания, растрескивания и т. п. [7].

Для борьбы с микробиологическими повреждениями полимеров используются антимикробные органические и неорганические добавки [8]. Среди бактерицидных и фунгицидных препаратов особый интерес в связи с широким спектром действия представляют полимерные производные гуанидинов [9]. Главными представителями полигуанидинов являются неорганические соли полигексаметиленгуанидина. Среди полимерных солей наибольшее практическое значение имеют хлорид (выпускаемый под торговыми марками Полисепт или Метацид, Биопаг) и фосфат (торговые марки Анавидин, Фогуцид и Фосфопаг). Одним из наиболее перспективных биоцидных препаратов из класса полиалкиленгуанидинов в настоящее время является модификация Т-437 препарата Анавидин, который разработан в Иркутском институте химии СО РАН [10–13]. Препарат Анавидин в низких концентрациях губительно действует на микрофлору, быстро дезактивирует вирусы и споры сибирской язвы [14], может применяться в хирургической и терапевтической практике [15], а также для пропитки древесины с целью предупреждения грибковых повреждений и гниения [16], в качестве биоцидной добавки – в лакокрасочных материалах и т. д. Особенностью новых препаратов на основе солей полигексаметиленгуанидинов является то, что их антибактериальная активность мало изменяется под влиянием внешней среды. На федеральном уровне препарат Анавидин разрешен для применения в качестве кожного антисептика, дезинфектанта широкого спектра действия, для очистки и обеззараживания питьевых и сточных вод. Как бактерицидный препарат Анавидин значительно эффективнее четвертичных аммониевых оснований, анионных и катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), производных фенола и хлорсодержащих дезинфицирующих средств, обладает высокой стабильностью и малой токсичностью для людей. Большие возможности полигуанидинов связаны с относительно высокой реакционной способностью гуанидиновых группировок. В то время как низкомолекулярные соединения теряют свои биоцидные свойства при любом химическом превращении, биоцидные свойства полигуанидинов при многих химических реакциях сохраняются [17], поскольку гуанидиновые группировки объединены в общую полимерную цепь, и в химической реакции всегда участвует лишь часть из них; при этом неизменные группировки сохраняют в новом соединении биоцидные свойства. Водные растворы солей полигексаметиленгуанидина также могут служить стабилизирующими матрицами наночастиц серебра [18].

Наночастицы серебра также являются широко распространенным биоцидом среди неорганических материалов [19–21]. Доказано, что серебро подавляет биологическую активность большинства видов болезнетворных бактерий, вирусов и грибов. Вопросы механизма действия обсуждаются, в частности, в современных обзорах [22]. Применение наночастиц серебра как биоцида для полиуретановых пен (ПУ-пен) также описано в ряде публикаций. Так, в работе [23] наномодифицированные ПУ-пены получены осаждением наночастиц серебра из раствора с последующим фотолизом. В работе [24] коммерческие наночастицы серебра (фирма Gold Nanotech, Тайвань) вводили в водные полиуретановые дисперсии и исследовали свойства полученных нанокомпозитов в зависимости от размера частиц. Продемонстрировано также, что системы, состоящие из наночастиц серебра, нанесенные на специальные ПУ-пены, могут использоваться в том числе для обеззараживания питьевой воды [25, 26].

В качестве препарата сравнения использовали тебуконазол, который является хорошо известным фунгицидом, широко используемым как в сельском хозяйстве, так и для защиты древесины от поражения микроскопическими грибами (относится к производным 1,2,3-триазолов) [27, 28].

Актуальным в настоящее время является создание модифицированных ППУ, устойчивых к воздействию микробиологических факторов.

### Материалы и методы

На первом этапе работы проведена проверка на стойкость к воздействию плесневых грибов «референсных» (немодифицированных) ППУ, которые разделили на две группы: в первую включили новые (исходные) образцы, во вторую – образцы после климатического старения (имитация в течение 1 года), так как при использовании ППУ в самолетах нельзя исключать влияние климата на материалы [29, 30]. Климатическое старение проводили в соответствии с ГОСТ Р 51369–99, метод 207-3 (циклический режим 12+12 ч).

Образцы подвергали воздействию непрерывно следующих друг за другом циклов (продолжительность одного цикла составляла 24 ч). Каждый цикл состоял из следующих этапов:

- температуру в камере повышали с 25 до 55°C в течение 3 ч при относительной влажности в камере – не менее 95%;

- в камере поддерживали температуру 55°C при относительной влажности в течение этого периода 93±3% (допускается влажность 95±3%); окончание этапа – через 12±0,5 ч от начала цикла;

- температуру в камере понижали в течение 3 ч до 25±3°C при относительной влажности в течение этого периода – не менее 95%;

- поддерживали относительную влажность в камере – не менее 95% и температуру 25±3°C до конца цикла.

Испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов «референсных» ППУ проводили по ГОСТ 9.049–91 (метод 2) и методике ASTM G21-15.

Сущность первой методики заключалась в выдерживании образцов, зараженных суспензией спор плесневых грибов в растворе минеральных солей, в условиях, оптимальных для их развития, с последующей оценкой грибостойкости. В качестве тест-культур применялись следующие виды грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium*, *Trichoderma viride*.

Поверхность образцов ППУ заражали суспензией спор грибов путем равномерного распределения ее с помощью пульверизатора, не допуская слияния капель. Контрольные образцы не обрабатывали суспензией спор грибов. Зараженные и контрольные образцы размещали в климатических камерах и выдерживали при температуре  $29 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности – более 90%. Продолжительность испытаний с момента установления режима составляла 90 сут.

По окончании испытаний образцы извлекали из камеры и проводили внешний осмотр невооруженным глазом и под микроскопом. Интенсивность развития плесневых грибов на образцах оценивали в соответствии с шестибалльной шкалой по ГОСТ 9.048–89.

При испытании «референсных» (немодифицированных) ППУ по методике ASTM G21-15 в качестве подложки из питательной среды использовали «голодный» агар и агаризованную среду Чапека–Докса. Заражали среды монокультурами микромицетов: *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus niger* и смесью видов грибов, рекомендованных в ГОСТ 9.049–91, указанных ранее. Образцы в стерильных условиях помещали в чашки Петри на поверхность питательной среды и заражали суспензией спор грибов, размещали в климатических камерах и выдерживали при температуре  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности – не менее 85%. Продолжительность испытаний с момента установления режима составляла 28 сут.

На втором этапе проверяли эффективность фунгицидной способности и проводили выбор концентраций биоцидов. Для этого были взяты: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (Полисепт), полигексаметиленгуанидин фосфат (Анавидин), полигексаметиленгуанидин фосфат-МЭА (модифицированный Анавидин Т-437), тебуконазол и коллоидный раствор дисперсного серебра (далее – Ag). Препарат Полисепт получен конденсацией гексаметилендиамина с гидрохлоридом гуанидина, Анавидин – конденсацией гексаметилендиамина с карбонатом гуанидина и последующим образованием соли фосфорной кислоты. Соединения высушивали до твердого состояния. Массовая доля основного вещества составляла не менее 95%.

Дополнительно, в качестве контрольного раствора испытывали систему без Ag, состоящую из этилового спирта и этиленгликоля в соотношении 1:1, в качестве комплексона в системе присутствовали диэтиламин и ПАВ.

Согласно ГОСТ 9.803–88, подготовлены также жидкая среда Чапека–Докса и споровая суспензия грибов с концентрацией 2,0 млн спор на  $\text{см}^3$ . Как и в предыдущем эксперименте для заражения использовали виды грибов по ГОСТ 9.049–91, монокультуры *Cladosporium herbarum* и *Aspergillus niger*.

Испытания проводили при трехкратном повторении, при положительном контроле. В качестве положительного контроля использовали среду Чапека–Докса без биоцидов. Приготовлена серия разведений растворов биоцидов:  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ , что соответствует концентрации биоцидов 1; 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001% (по массе), для тебуконазола подготовлены только разведения  $10^4$ ,  $10^5$  и  $10^6$  из-за его низкой растворимости в воде: 0,032% (по массе) [31].

Инокулированные споровой суспензией растворы биоцидов, включая контрольные, инкубировали при температуре  $29^\circ\text{C}$  в течение 30 сут.

### Результаты и обсуждение

Системы оценки обрастания материалов при испытаниях по методике, предложенной в ГОСТ 9.049–89, и по ASTM G21-15 основываются исключительно на визуальной оценке, что легко позволяет их сравнивать. Поэтому оценку роста микромицетов в данном эксперименте, независимо от применяемой методики, проводили согласно шкале ГОСТ 9.048–89. Интенсивность роста микромицетов представлена в табл. 1.

Наблюдаемый рост микромицетов на образцах

Наименование образца	Суспензия	Наблюдаемый рост на образцах	Балл*
Среда Чапека–Докса	<i>Cladosporium herbarum</i>	Интенсивный	5
	<i>Aspergillus niger</i>	Легкий	3
	Смесь видов по ГОСТ 9.049–91	Интенсивный	5
«Голодный» агар	<i>Cladosporium herbarum</i>	То же	5
	<i>Aspergillus niger</i>	Легкий	3
	Смесь видов по ГОСТ 9.049–91	Интенсивный	5
По методике ГОСТ 9.049–91	Смесь видов по ГОСТ 9.049–91	То же	5
	Контрольный состав (без микромицетов)	Отсутствует	0

\* Система оценки по ГОСТ 9.048–89.

Наиболее агрессивными микромицетами по отношению к ППУ обеих групп образцов (исходных и после климатического старения) оказались микромицеты *Cladosporium herbarum* и культуры грибов по ГОСТ 9.049–91, испытанных по методике ASTM G21-15 (рис. 1, а). Наблюдается интенсивный рост грибов как на поверхности материала, так и прорастание гиф в толщу образца.

В результате проведенного исследования степени обрастаемости образцов ППУ по методике ГОСТ 9.049–91 (метод 2) при осмотре невооруженным глазом обеих групп образцов (исходных и после климатического старения) отчетливо виден рост плесневых грибов, покрывающих >25% испытываемой поверхности, – балл обрастания 5 (рис. 1, б). На поверхности контрольных образцов рост плесневых грибов не обнаружен – балл обрастания 0.

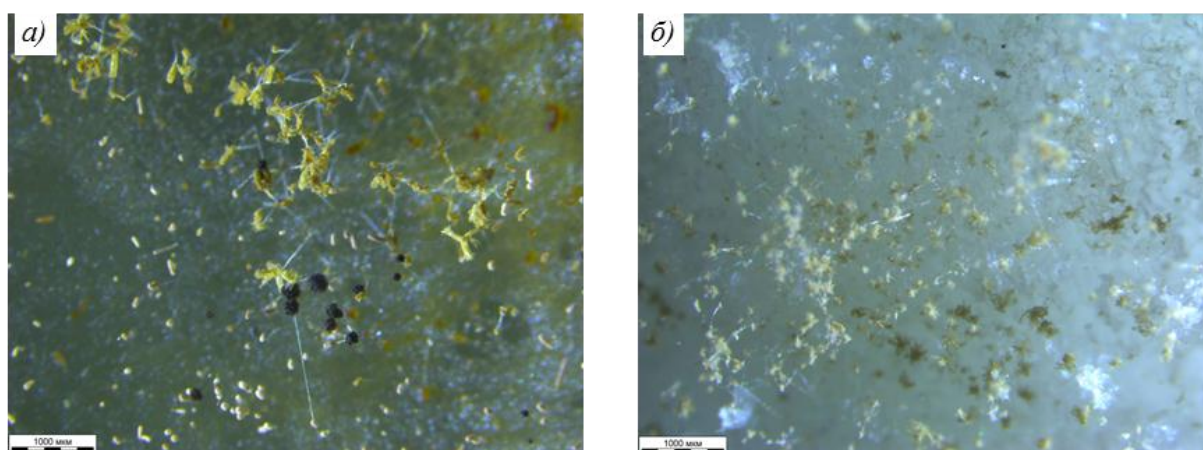


Рис. 1. Испытания пенополиуретанов по методике ASTM (с культурами по ГОСТ 9.049–91) (а) и по ГОСТ 9.049–91 (б)

По окончании инкубационного периода все растворы биоцидов подвергнуты оценке фунгистатического и фунгицидного эффекта на микромицеты. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Определение минимальной ингибирующей концентрации зараженных растворов биоцидов**

Разведение	Анавидин	Анавидин Т-437	Полисепт	Коллоидный раствор Ag	Система без Ag	Тебуконазол
Растворы, зараженные <i>Cladosporium herbarum</i>						
К	+	+	+	+	+	+
10 <sup>2</sup>	-	-	-	-	+	Не испытывали
10 <sup>3</sup>	-	-	+	-	+	Не испытывали
10 <sup>4</sup>	-	-	+	+	+	-
10 <sup>5</sup>	-	+	+	+	+	-
10 <sup>6</sup>	+	+	+	+	+	+
Растворы, зараженные <i>Aspergillus niger</i>						
К	+	+	+	+	+	+
10 <sup>2</sup>	-	-	-	-	+	Не испытывали
10 <sup>3</sup>	-	-	+	+	+	Не испытывали
10 <sup>4</sup>	-	-	+	+	+	-
10 <sup>5</sup>	+	+	+	+	+	-
10 <sup>6</sup>	+	+	+	+	+	+
Растворы, зараженные суспензией по ГОСТ 9.049-91						
К	+	+	+	+	+	+
10 <sup>2</sup>	-	-	-	±	+	Не испытывали
10 <sup>3</sup>	-	-	-	±	+	Не испытывали
10 <sup>4</sup>	-	-	±	+	+	±
10 <sup>5</sup>	±	+	+	+	+	±
10 <sup>6</sup>	+	+	+	+	+	+

Примечание: К – среда Чапека со спорами грибов без фунгицидов; «-» – отсутствует развитие; «±» – развитие сильно подавлено; «+» – наличие развития.

Представленные на испытания биоциды показали следующие результаты (рис. 2):

- Анавидин (полигексаметиленгуанидин фосфат) – оказывает фунгицидный эффект при концентрациях 0,01% (по массе) и более;
- Анавидин Т-437 (полигексаметиленгуанидин фосфат-МЭА) – оказывает фунгицидный эффект при концентрациях 0,01% (по массе) и более;
- Полисепт (полигексаметиленгуанидин хлорид) – оказывает фунгицидный эффект при концентрации 1% (по массе);
- тебуконазол – оказывает фунгистатический эффект при концентрации 0,001% (по массе); фунгицидный эффект – только на монокультуры *Cladosporium herbarum* и *Aspergillus niger* при концентрациях 0,001% (по массе);
- коллоидный раствор Ag – оказывает фунгицидный эффект только на монокультуры: при концентрации 0,1% (по массе) – в отношении *Cladosporium herbarum*, а при концентрации 1% (по массе) – в отношении *Aspergillus niger*; в отношении видов грибов по ГОСТ 9.049-91 оказывает фунгистатический эффект при концентрации 1% (по массе);
- система без Ag не обладает фунгистатическим и фунгицидным эффектами по отношению к использованным в испытаниях плесневым грибам.

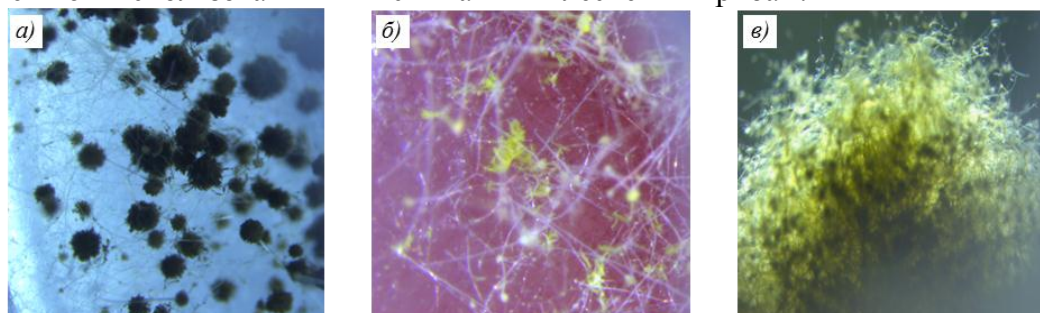


Рис. 2. Растворы биоцидов с культурами микромицетов: а – *Aspergillus niger*; б – виды грибов по ГОСТ 9.049-91; в – *Cladosporium herbarum*

### Заключения

Результаты проведенных испытаний показывают, что ППУ подвержены негативному воздействию микроорганизмов. При наличии небольших внешних загрязнений неорганической природы для микромицетов-биодеструкторов возникают оптимальные условия для развития их жизнедеятельности. В результате роста микромицетов-биодеструкторов изделия из ППУ будут подвергаться активным биоразрушениям.

Климатическое воздействие (имитация в течение 1 год) значительного влияния на степень обрастания плесневыми грибами не оказало. Но данная тематика, несомненно, представляет большой интерес и требует дополнительных исследований.

Наибольшее воздействие из примененных культур плесневых грибов оказывают микромицеты *Cladosporium herbarum* и культуры грибов по ГОСТ 9.049–91. Для эффективной борьбы с биоповреждениями ППУ выбраны биоциды Анавидин (полигексаметиленгуанидин фосфат) и Анавидин Т-437 (полигексаметиленгуанидин фосфат-МЭА), которые в небольшой концентрации (0,01% (по массе)) оказывают стойкий фунгицидный эффект. Биоцид тебуконазол при концентрации 0,001% (по массе) оказывает стойкий фунгистатический эффект в отношении микромицетов, но трудность его полноценной проверки заключается в его низкой растворимости в воде.

Следует отметить коллоидный раствор Ag. Проверка чистого раствора показала средний фунгицидный эффект (0,1%) по сравнению с другими испытанными биоцидами, но использование его совместно с другими биоцидами представляет большой научный интерес. Работа будет продолжена – на следующем этапе планируется микрокапсулирование биоцида в ППУ.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор №18-29-05060 на выполнение гранта «Исследование возможности создания полиуретановых пен и эластомеров с повышенной устойчивостью к воздействию микробиологических факторов посредством использования комбинированных добавок, включающих дисперсии наночастиц серебра и инкапсуляцией активного вещества».*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лугаускас А.Ю., Левинскайте Л.И., Лукшайте Д.И. Поражение полимерных материалов микромицетами // Пластические массы. 1991. №2. С. 24–28.
2. Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Светлов Д.А., Смирнов В.Ф., Богатов А.Д. Биоповреждения в космических аппаратах // Сб. Междунар. науч.-технич. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». М.: Пенза, 2015. С. 40–46.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4 (40). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.
5. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов. Владимир: Владим. гос. ун-т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014. 64 с.
6. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания. Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2009. 600 с.
7. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. №10. С. 166–173.
8. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.

9. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКСМ-пресс, 2009. 303 с.
10. Приемопередающее устройство: пат. 2144024 Рос. Федерация; заявл. 28.10.98; опубл. 10.01.00.
11. Приемопередающее устройство: пат. 2167167 Рос. Федерация; заявл. 18.01.00; опубл. 20.05.01.
12. Приемопередающее устройство: пат. 2136155 Рос. Федерация; заявл. 21.05.98; опубл. 10.09.99.
13. Шелупаев А.П., Станкевич В.К., Лопырев В.А., Кухарев Б.Ф. Анавидин – универсальный антисептик нового поколения // Наука – производству. 2003. №5. С. 20–22.
14. Озеров М.Ю., Каркищенко В.Н., Попов Д.В. и др. Средства для обеззараживания объектов, контаминированных спорами *V. Anthracis* // Биомедицина. 2009. №1. С. 28–37.
15. Григорьев Е.Г., Коган А.С. Хирургия тяжелых гнойных процессов. Новосибирск: Наука, 2000. С. 298–313.
16. Госпитальная инфекция в многопрофильной хирургической клинике. Новосибирск: Наука, 2003. С. 125–176.
17. Приемопередающее устройство: пат. 2141398 Рос. Федерация; заявл. 21.05.98; опубл. 20.11.99.
18. Добыш В.А., Коктыш Н.В., Белясова Н.А., Корней В.В., Тарасевич В.А. Исследование структуры и свойств тройного полимер-металлического комплекса хитозан-Cu(II)-полигексаметиленгуанидин // Известия вузов. Сер.: Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. №1. С. 31–38.
19. Беспалов А.В., Стрелков В.Д., Думенко М.С. Формирование наноразмерных частиц серебра в водных растворах полигексаметиленгуанидин гидрохлорида // V Конф. «Органические и гибридные наноматериалы с элементами научной школы для молодежи». Иваново, 2015. С. 87–89.
20. Dallas P., Sharma V.K., Zboril R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 166. P. 119–135.
21. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnology Advances*. 2009. Vol. 27. P. 76–83.
22. Rizzello L., Cingolani R., Pompa P.P. Nanotechnology tools for antibacterial materials // *Nanomedicine*. 2013. Vol. 8 (5). P. 807–821.
23. Duran N., Duran M., de Jesus M.B. et al. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 2016. Vol. 12. P. 789–799.
24. Picca R.A., Paladini F., Sportelli M.C. et al. Combined Approach for the Development of Efficient and Safe Nanoantimicrobials: The Case of Nanosilver-Modified Polyurethane Foams // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2017. Vol. 3 (7). P. 1417–1425.
25. Liu H.-L., Dai S.A., Fu K.-Y., Hsu S.-H. Antibacterial properties of silver nanoparticles in three different sizes and their nanocomposites with a new waterborne polyurethane // *International Journal of Nanomedicine*. 2010. Vol. 5. P. 1017–1028.
26. Jain P., Pradeep T. Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam As an Antibacterial Water Filter // *Biotechnol Bioeng*. 2005. Vol. 90 (1). P. 59–63.
27. Ning Cui, Haoyu Xu, Shijie Yao et al. Chiral triazole fungicide tebuconazole: enantioselective bioaccumulation, bioactivity, acute toxicity, and dissipation in soils // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25. P. 25468–25475.
28. Maltseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N., Nechaev L.V. Association Constants of Modified Humic Acids with Biocides of the Triazole Series: Cyproconazole and Tebuconazole // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 85. No. 9. P. 1558–1561.
29. Domenech B., Ziegler K., Viguers N. et al. Polyurethane foams doped with stable silver nanoparticles as bactericidal and catalytic materials for the effective treatment of water // *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40. P. 3716–3725.
30. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
31. The e-Pesticide Manual: a world compendium. Tebuconazole. 13th ed. / ed. C.D.S. Tomlin. UK: British Crop Protection Council, 2003. 1 электрон. оптич. диск (CD-R).