

УДК 620.193.8

*А.А. Кривушина¹, И.В. Терехов¹, К.Н. Москвитина¹, С.Ф. Малышева², В.А. Куимов²***ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ ФУНГИЦИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИСЕПТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОВРЕЖДЕНИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-107-116

С целью защиты полимерных материалов, в частности полиуретанов и им подобных полимеров, от микробиологических повреждений микроскопическими грибами синтезированы семь фунгицидных соединений гуанидинового ряда и исследована их эффективность в различных концентрациях. Среди испытанных соединений наиболее эффективным является первая фракция *n*-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина (шифр В1), которая полностью подавляет рост всех исследуемых микромицетов в минимальной концентрации 0,01 % (по массе). При более низкой концентрации 0,001 % (по массе) соединение первой фракции *n*-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина подавляет рост большинства исследуемых микромицетов, за исключением культуры *Aspergillus niger*.

Ключевые слова: фунгициды, биоциды, биоповреждения, микроорганизмы-деструкторы, микробиологическая стойкость, полимерные материалы, модифицированный полисепт.

*A.A. Krivushina¹, I.V. Terekhov¹, K.N. Moskvitina¹, S.F. Malysheva², V.A. Kuimov²***EFFICIENCY OF NEW FUNGICIDE COMPOUNDS BASED ON MODIFIED POLYSEPT FOR PROTECTION OF POLYMER MATERIALS AGAINST BIODETERIORATION**

In order to protect polymer materials in particular polyurethanes and similar materials from biodeterioration by microscopic fungi, seven fungicidal compounds of the guanidine series were synthesized and their effectiveness was investigated in various concentrations. Among the tested compounds, the most effective is the first fraction of polyhexamethylene guanidine *n*-octylphosphonate (code B1), which completely suppresses the growth of all studied micromycetes at a minimum concentration of 0.01 % by weight. At a lower concentration of 0.001 % by weight, compound the first fraction of polyhexamethylene guanidine *n*-octylphosphonate inhibits the growth of most of the studied micromycetes, with the exception of the *Aspergillus niger* culture.

Keywords: fungicides, biocides, biodeterioration, microorganisms-destructors, microbiological resistance, polymer materials, modified polysept.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

²Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук [Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorsky Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences]; e-mail: Irk_inst_chem@irioc.irk.ru

Введение

Воздействию микроорганизмов подвержены практически все материалы, применяемые человеком. Проблема биоповреждений с каждым годом становится все актуальнее [1–3]. В процессах биоповреждений участвуют различные микроорганизмы,

такие как бактерии, микроскопические грибы и другие. Различными исследованиями показано, что наибольшую опасность представляют биоповреждения, вызванные микроскопическими грибами. Грибы обладают высокой скоростью роста, легко адаптируются к новым условиям среды и осваивают новые материалы не только в качестве места обитания, но и как источник питания. Микроскопические грибы (или микромицеты) обладают хорошо развитым ферментативным аппаратом, за счет чего могут использовать в качестве источника питания различные материалы и изделия, в том числе и полимерные материалы [4–8]. В связи с этим актуальна задача создания и изучения материалов, устойчивых к воздействию микроорганизмов, в частности микроскопических грибов. Подобная задача может быть разрешена только совместными усилиями материаловедов, химиков и биологов.

Во всех отраслях промышленности активно используются изделия и конструкции из полимерных материалов. Как и все материалы, полимеры подвержены биоповреждениям, вызываемым микроорганизмами, особенно микроскопическими грибами. Рост грибов на поверхности элементов конструкций из полимерных материалов вызывает их химическую деструкцию, изменение значений физико-химических и электрофизических свойств, что проявляется в виде растрескивания, набухания и других негативных последствий [9, 10].

В качестве средства защиты полимеров от воздействия микроорганизмов применяют различные фунгицидные добавки [11]. В качестве бактерицидных и фунгицидных препаратов широко применяются такие вещества, как полимерные производные гуанидинов [12–14], наночастицы серебра [15–18] и другие препараты. Однако некоторые из этих добавок, являясь хорошо растворимыми в воде, не растворяются в компонентах полимерных материалов, что значительно затрудняет введение их в некоторые системы – например, во вспененные полиуретаны, так как даже в небольших концентрациях они ухудшают пенообразование [10]. Проведенные ранее работы [10, 19] также показали, что нерастворимые биоциды на основе полисепта и твердые препараты, такие как наночастицы серебра, обладают худшей эффективностью при введении в пенополиуретаны, чем, например, растворимый тебуконазол, хотя при исследовании их фунгицидного действия они показывали схожие результаты. В связи с этим целью данной работы было получение новых гидрофобных или частично гидрофобных соединений на основе известных фунгицидов гуанидинового ряда и исследование их эффективности в различных концентрациях для дальнейшей защиты полимерных материалов от микробиологических повреждений. Такие добавки могут, например, растворяться в многофункциональных спиртах, широко используемых для получения полиуретанов, которые в чистом виде подвержены биодеструкции.

Материалы и методы

Синтезированы семь новых соединений, список которых приведен в табл. 1. Полученные биоциды исследованы и охарактеризованы с помощью современных методов исследования. Так, температура плавления определена с помощью прибора дифференциальной сканирующей калориметрии марки 204 F1 фирмы Netzsch. Спектры ^1H и ^{31}P ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получены на спектрометрах марок DPX-400 и AV-400 фирмы Bruker соответственно на частотах 400,13 и 161,98 МГц в растворе дейтерированной воды D_2O , которые калибровали с использованием внутреннего стандарта – гексаметилендисилоксана (ГМДС; ^1H), а также внешнего стандарта: 85 %-ной фосфорной кислоты (H_3PO_4 ; ^{31}P). Инфракрасные спектры соединений записаны на спектрометре марки 3100 FT-IR фирмы Varian в виде запresseванных таблеток KBr или в микрослое. Элементный анализ выполнен на анализаторе марки EA 1112 Series фирмы Flash. Для синтеза алкилфосфинатов

полигексаметиленгуанидина использовали промышленный полисепт, содержащий 6,5 % (по массе) воды. В полученных продуктах присутствует NaCl в количестве 0,5–8 % (по массе); *n*-алкилфосфиновые кислоты синтезировали из красного фосфора и алкилбромидов в условиях межфазного или мицеллярного катализа. Октилфосфовую кислоту получали по методике, приведенной в работе [20].

Таблица 1

Физические и химические свойства испытанных фунгицидов

Шифр	Формула	Название	Физические и химические свойства
A1		Н-октилфосфинат полигексаметиленгуанидина	Порошок белого цвета, растворимый в воде и этаноле, $T_{пл} = 133–141\text{ }^{\circ}\text{C}$
A2		Н-бутилфосфинат полигексаметиленгуанидина	Порошок белого цвета, растворимый в воде и этаноле, $T_{пл} = 180–188\text{ }^{\circ}\text{C}$
A3		Н-гексилфосфинат полигексаметиленгуанидина	Порошок белого цвета, растворимый в воде и этаноле, $T_{пл} = 130–145\text{ }^{\circ}\text{C}$
A4		Н-пентилфосфинат полигексаметиленгуанидина	Стекловидная масса светло-бежевого цвета, растворимая в воде и этаноле
A5		Н-додecilфосфинат полигексаметиленгуанидина	Порошок светло-бежевого цвета, растворимый в метаноле, $T_{пл} = 163–183\text{ }^{\circ}\text{C}$
Б1		Первая фракция н-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина	Порошок ярко-желтого цвета, растворимый в воде и этаноле, $T_{пл} = 135–140\text{ }^{\circ}\text{C}$
Б2		Вторая фракция н-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина	Порошок желтого цвета, растворимый в метаноле и этиленгликоле, $T_{пл} = 170–192\text{ }^{\circ}\text{C}$

Примечание. $T_{пл}$ – температура плавления.

*Синтез алкилфосфинатов полигексаметиленгуанидина из полисепта и *n*-алкилфосфиновых кислот (A1–A4)*

Навеску полисепта (10 г (0,059 моль) полигексаметиленгуанидина гидрохлорида) растирали в ступке, растворяли в 110 г этилового спирта при нагревании до температуры 78 °С и получали прозрачный ~8 %-ный раствор. К этому раствору приливали раствор NaOH (0,06 моль (2,4 г)) в 20 мл этилового спирта при нагревании до температуры 70 °С, перемешивали в течение 20 мин и белый осадок в виде NaCl

отделяли центрифугированием. К раствору гидроксида полигексаметиленгуанидина добавляли *n*-алкилфосфиновую кислоту (0,06 моль), растворенную в 7–10 г этилового спирта. Образовавшуюся суспензию перемешивали при температуре 25 °С в течение 1 ч и оставляли на ~12 ч. Спиртовой раствор фильтровали, этанол удаляли, остаток сушили в вакууме и получали целевые продукты:

– *n*-октилфосфинат полигексаметиленгуанидина (A1) – получено 16,20 г вещества с выходом 83 %; ЯМР ^1H в D_2O , миллионные доли (м.д.): 0,86 (мультиплет (м), 3H, CH_3); 1,27–1,58 (м, 16H, CH_2 –Oст, CH_2 –ГМГ (гексаметиленгуанидин)); 3,18 (м, 4H, CH_2 –NH); 6,91 (дуплет (д), 1H, PH); 13,38 (синглет (с), 1H, OH); ЯМР ^{31}P в этиловом спирте: 28,07 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, cm^{-1} : 3368, 3194, 2924, 2854, 2361, 2315, 2275, 1642, 1462, 1369, 1314, 1171, 1087, 1045, 970, 911, 781, 713, 486. Найдено, % (по массе): 49,34 C; 10,05 H; 12,82 N; 7,64 P; 3,64 Cl;

– *n*-бутилфосфинат полигексаметиленгуанидина (A2) – получено 9,03 г вещества с выходом 68 %; ЯМР ^1H в D_2O , м.д.: 0,89 (темплет (т), 3H, CH_3); 1,29–1,63 (м, 10H, CH_2 –Bu, CH_2 –ГМГ); 3,17 (м, 4H, CH_2 –NH); 6,90 (д, 1H, PH); 13,38 (с, 1H, OH); ЯМР ^{31}P в этиловом спирте: 28,10 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, cm^{-1} : 3415, 2930, 2858, 2361, 2317, 2274, 1641, 1556, 1462, 1380, 1308, 1169, 1099, 1034, 881, 776, 711, 497, 452. Найдено, % (по массе): 46,53 C; 9,44 H; 13,82 N; 8,55 P; 4,82 Cl;

– *n*-гексилфосфинат полигексаметиленгуанидина (A3) – получено 11,95 г вещества с выходом 89 %; ЯМР ^1H в D_2O , м.д.: 0,86 (м, 3H, CH_3); 1,28–1,58 (м, 14H, CH_2 –Hexyl, CH_2 –ГМГ); 3,17 (м, 4H, CH_2 –NH); 6,91 (д, 1H, PH), 13,38 (с, 1H, OH); ЯМР ^{31}P в этиловом спирте: 28,10 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, cm^{-1} : 3414, 2926, 2856, 2361, 2315, 2277, 1638, 1463, 1373, 1258, 1171, 1084, 1040, 956, 850, 780, 712, 506, 467. Найдено, % (по массе): 47,76 C; 9,46 H; 12,55 N; 6,78 P; 4,46 Cl;

– *n*-пентилфосфинат полигексаметиленгуанидина (A4) – получено 11,77 г вещества с выходом 90 %; ЯМР ^1H в D_2O , м.д.: 0,86 (м, 3H, CH_3); 1,35–1,57 (м, 12H, CH_2 –Pentyl, CH_2 –ГМГ); 3,17 (м, 4H, CH_2 –NH); 6,94 (д, 1H, PH); 13,38 (с, 1H, OH); ЯМР ^{31}P в этиловом спирте: 30,14 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, cm^{-1} : 3433, 2924, 2855, 2367, 2321, 1641, 1630, 1512, 1460, 1182, 1099, 1040, 574. Найдено, % (по массе): 47,09 C; 9,49 H; 13,29 N; 7,95 P; 6,71 Cl.

*Синтез додецилфосфината полигексаметиленгуанидина
из полисепта и *n*-додецилфосфиновой кислоты (A5)*

Навеску полисепта (2,492 г (0,0147 моль) полигексаметиленгуанидина гидрохлорида) растирали в ступке, растворяли в 60 г этилового спирта при нагревании до температуры 78 °С и получали слегка мутный раствор. К этому раствору приливали раствор NaOH (0,0147 моль (0,588 г)) в 11 мл этилового спирта при нагревании до температуры 70 °С, перемешивали в течение 1 ч и белый осадок в виде NaCl отделяли центрифугированием. К раствору гидроксида полигексаметиленгуанидина добавляли *n*-додецилфосфиновую кислоту (0,0147 моль (3,441 г)), растворенную в 10 г этилового спирта при кипячении. Образовавшуюся суспензию перемешивали при температуре 40 °С в течение 1 ч и оставляли на ~12 ч. Спиртовой раствор фильтровали, этанол удаляли, остаток сушили в вакууме и получили 4,271 г додецилфосфината полигексаметиленгуанидина с выходом продукта 79 %; ЯМР ^1H в D_2O , м.д.: 0,88 (м, 3H, CH_3); 1,29–1,60 (м, 28H, CH_2 –Dodecyl, CH_2 –ГМГ); 3,19 (м, 4H, CH_2 –NH); 13,38 (с, 1H, OH); ЯМР ^{31}P в этиловом спирте: 278,3 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, cm^{-1} : 3391, 2921, 2852, 2316, 1648, 1634, 1536, 1464, 1369, 1315, 1172, 1069, 1047, 1000, 969, 774, 717, 582, 490. Найдено, % (по массе): 52,68 C; 10,72 H; 12,47 N; 3,97 P; 3,07 Cl.

*Синтез октилфосфоната полигексаметиленгуанидина
из полисепта и октилфосфоновой кислоты (Б1 и Б2)*

Навеску полисепта (10 г (0,059 моль) полигексаметиленгуанидина гидрохлорида) растирали в ступке, растворяли в 110 г этилового спирта при нагревании до температуры 78 °С и получали прозрачный ~8 %-ный раствор. К этому раствору приливали раствор NaOH (0,06 моль (2,39 г)) в 20 мл этилового спирта при нагревании до температуры 70 °С, перемешивали в течение 20 мин и белый осадок в виде NaCl отделяли центрифугированием. Раствор гидроксида полигексаметиленгуанидина декантировали и добавляли н-октилфосфовую кислоту (11,65 г (0,06 моль)) в 7 г этилового спирта. Образовавшуюся желтую суспензию перемешивали при температуре 78 °С в течение 4 ч, затем охлаждали, спиртовой раствор декантировали с желтого остатка (более высокомолекулярный полимер), который промывали этанолом и сушили при температуре 60 °С, получили 12,67 г порошка Б2 с выходом продукта 64,5 %; ЯМР ¹H в D₂O, м.д.: 0,85 (м, 3H, CH₃); 1,27–1,58 (м, 16H, CH₂–Oст, CH₂–ГМГ); 3,17 (м, 4H, CH₂–NH); 13,38 (с, 1H, OH); ЯМР ³¹P в этиловом спирте: 25,26 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, см⁻¹: 3425, 2925, 2854, 2366, 1643, 1463, 1369, 1224, 1161, 1040, 968, 893, 774, 717, 563, 478. Найдено, % (по массе): 48,70 C; 10,04 H; 13,25 N; 5,98 P; 0,94 Cl.

Из спиртового раствора удаляли этанол, остаток сушили в вакууме и получили 6,589 г порошка Б1 с выходом продукта 33,5 %; ЯМР ¹H в D₂O, м.д.: 0,87 (м, 3H, CH₃); 1,27–1,58 (м, 16H, CH₂–Oст, CH₂–ГМГ); 3,15 (м, 4H, CH₂–NH); ЯМР ³¹P в этиловом спирте: 25,51 м.д. Инфракрасный спектр в таблетке KBr, см⁻¹: 3417, 2922, 2852, 2366, 1642, 1467, 1375, 1223, 1140, 1041, 968, 805, 774, 718, 563, 478. Найдено, % (по массе): 51,01 C; 10,01 H; 13,44 N; 3,85 P; 2,68 Cl.

Испытания эффективности фунгицидов проводили по методике ГОСТ 9.803–88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Фунгициды. Метод определения эффективности». Согласно данному стандарту подготовлены жидкая среда Чапека–Докса и споровая суспензия грибов в концентрации 2,0 млн спор/см³, а также для испытаний использовали виды грибов по ГОСТ 9.049–91, а именно – смесь культур *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium funiculosuin*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium*, *Trichoderma virides*. Дополнительно все типы фунгицидов различной концентрации испытаны на воздействие монокультур *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* и *Cladosporium herbarum*. Данные виды грибов выбраны как наиболее широко распространенные и часто выделяемые микроорганизмы-деструкторы [1, 5].

Испытания проводили в трехкратной повторяемости, а в качестве сравнительного контроля использовали среду Чапека–Докса без фунгицидов. Для подбора наименьшей эффективной концентрации все фунгициды испытывали при концентрациях 1; 0,1; 0,01 и 0,001 % (по массе). Инокулированные споровой суспензией растворы фунгицидов, включая контрольные образцы, инкубировали при температуре 28 °С в течение 30 сут.

Результаты и обсуждение

Строение всех новых синтезированных биоцидов подтверждено современными методами исследования. Одной из задач при этом было получение гидрофобных или частично гидрофобных биоцидов, способных растворяться в исходных компонентах (например, в многофункциональных спиртах) для создания полимерных материалов, используемых для получения полиуретанов. Оказалось, что полученные соединения хорошо растворяются в 1,4-бутандиоле – одном из основных компонентов,

используемых для получения полиуретанов, в связи с чем можно сделать вывод о возможности их использования для подавления роста грибов в таких материалах.

Результаты оценки эффективности испытанных фунгицидов при различных концентрациях представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты оценки фунгицидных свойств различных соединений

Концентрация фунгицида, % (по массе)	Эффективность фунгицидов шифра							Контрольный образец (К)
	Б1	Б2	А5	А1	А4	А3	А2	
Смесь грибов по ГОСТ 9.049–91								
1	–	–	–	–	–	–	–	+
0,1	–	–	–	–	–	–	–	
0,01	–	+	±	–	–	±	±	
0,001	–	+	+	+	±	+	+	
Гриб вида <i>Aspergillus flavus</i>								
1	–	–	–	–	–	–	–	+
0,1	–	–	–	–	–	–	–	
0,01	–	+	±	–	–	±	–	
0,001	–	+	+	±	+	+	+	
Гриб вида <i>Cladosporium herbarum</i>								
1	–	–	–	–	–	–	–	+
0,1	–	–	–	–	–	–	–	
0,01	–	+	–	–	–	–	–	
0,001	–	+	±	+	+	+	+	
Гриб вида <i>Aspergillus niger</i>								
1	–	–	–	–	–	–	–	+
0,1	–	–	–	–	–	–	–	
0,01	–	+	+	+	+	–	–	
0,001	±	+	+	+	+	+	–	

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

Как видно из данных табл. 2, все испытанные соединения эффективно подавляют рост микромицетов при концентрациях 0,1–1 % (по массе) (рис. 1). Наименьшая исследуемая концентрация 0,001 % (по массе) не эффективна для всех испытанных фунгицидов. При других концентрациях результаты меняются в зависимости от применяемой в эксперименте культуры гриба. Так, при воздействии смеси грибов по ГОСТ 9.049–91 при концентрации 0,01 % (по массе) эффективны три соединения из семи: Б1, А1 и А4. В случае других соединений при данной концентрации наблюдается развитие мицелия на поверхности раствора от слабого до интенсивного (рис. 2).

Отдельно испытаны соединения на эффективность по отношению к монокультурам грибов, поскольку при применении комплекса микроорганизмов нельзя исключить влияния микроорганизмов друг на друга при совместном развитии, что

может отразиться на результатах эксперимента. Грибы видов *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* и *Cladosporium herbarum* выбраны в качестве монокультур для эксперимента, поскольку довольно часто являются причиной биоповреждений различных материалов и изделий, их нередко выделяют с поверхности зданий, техники, памятников и т. п. [21, 22]. Данные виды грибов обнаружены на различных типах полимерных материалов: кремнийорганических, фторопластах, полиамидах, искусственной и натуральной коже и др. Отмечено, что штаммы родов *Aspergillus* и *Cladosporium* способны разрушать такие материалы, как полиэтилен, поливинилхлорид, лакокрасочные покрытия, резины и герметики [23, 24].

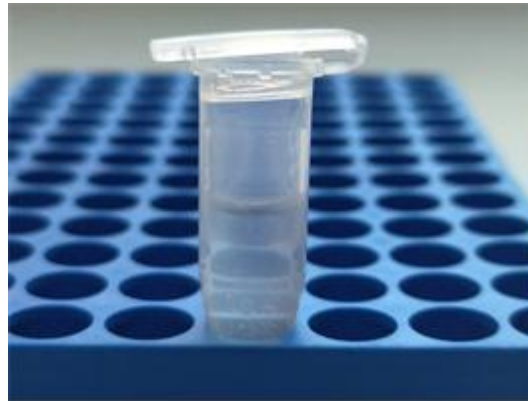


Рис. 1. Отсутствие роста микромицетов в жидкой среде – эффективность фунгицида при заданной концентрации

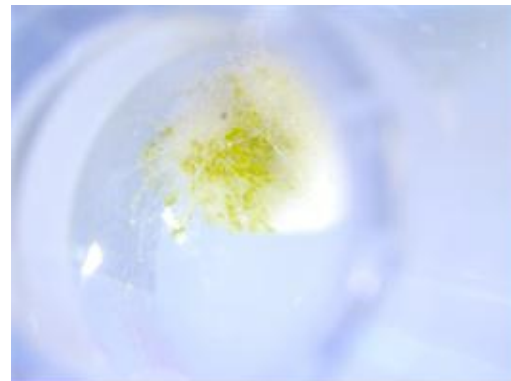
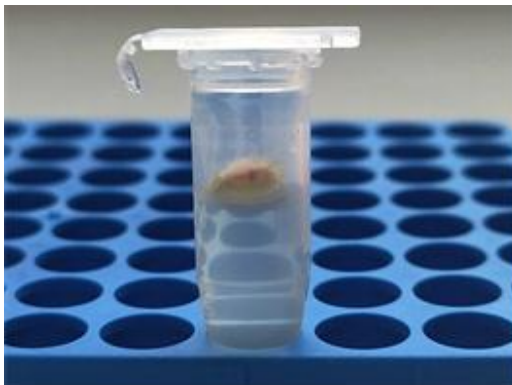


Рис. 2. Рост грибов из смеси по ГОСТ 9.049–91 в жидкой среде с неэффективной концентрацией фунгицида

По результатам экспериментов с монокультурами соединения Б1, А1 и А4 подавляют рост культуры *Aspergillus flavus* в концентрации 0,01 % (по массе), тогда как в случае других соединений в данной концентрации наблюдается не только активное развитие мицелия, но и наличие большого количества спороношений грибов (рис. 3).

Культура *Cladosporium herbarum* оказалась наименее устойчивой к воздействию испытываемых фунгицидов. При концентрации соединений 0,01 % (по массе) рост гриба наблюдается только в случае соединения Б2 (рис. 4).

При испытаниях с использованием культуры *Aspergillus niger* при концентрации 0,01 % (по массе) наблюдается отсутствие признаков роста у соединений Б1, А3 и А2, в случае других соединений – наличие обильного мицелия и характерных для вида темноокрашенных спороношений (рис. 5).

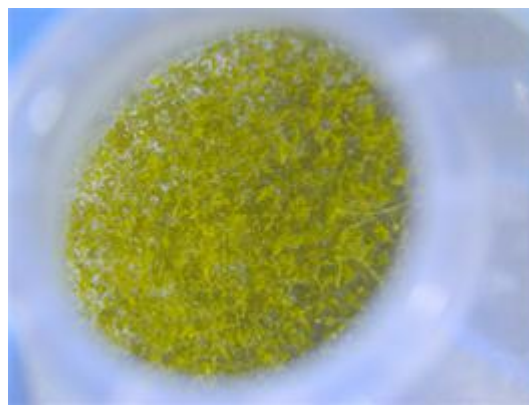
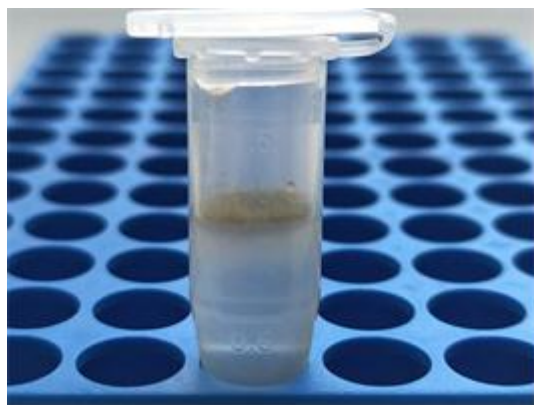


Рис. 3. Рост мультикультуры *Aspergillus flavus* в жидкой среде с неэффективной концентрацией фунгицида

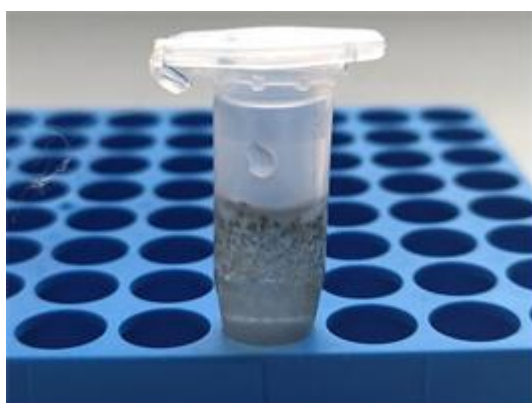


Рис. 4. Рост мультикультуры *Cladosporium herbarum* в жидкой среде с неэффективной концентрацией фунгицида

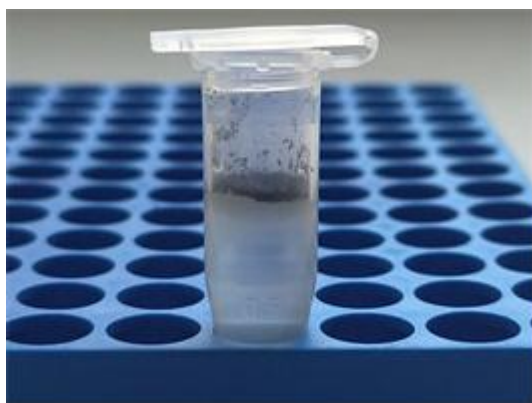


Рис. 5. Рост мультикультуры *Aspergillus niger* в жидкой среде с неэффективной концентрацией фунгицида

Таким образом, среди всех испытанных соединений наиболее эффективным является соединение Б1 или фракция н-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина. Данный фунгицид при концентрации 0,01 % (по массе) полностью подавляет рост всех исследуемых грибов. Что касается его меньшей концентрации (0,001 % (по массе)), в этом случае наблюдается отсутствие роста всех культур, кроме *Aspergillus niger*. Тем не менее при концентрации фунгицида Б1 0,001 % (по массе) рост гриба *Aspergillus niger* значительно подавлен в сравнении с результатами по другим соединениям той же

концентрации, поэтому для эффективной защиты от биоповреждений рекомендуется применение фунгицида Б1 при концентрации не менее 0,01 % (по массе). Сравнение фунгицидного эффекта таких добавок с нерастворимыми вариантами полисепта и твердыми наноразмерными частицами серебра, а также возможный синергический эффект совместного использования таких добавок будет исследован в дальнейшем.

Заключения

Среди всех испытанных соединений наиболее эффективной является первая фракция н-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина (шифр Б1), которая полностью подавляет рост всех исследуемых микромицетов при минимальной концентрации 0,01 % (по массе). При более низкой концентрации 0,001 % (по массе) соединение первой фракции н-октилфосфоната полигексаметиленгуанидина подавляет рост большинства исследуемых микромицетов, за исключением культуры *Aspergillus niger*, у которой, тем не менее, наблюдали сильное подавление роста при данной концентрации.

Выбранный фунгицид рекомендован для введения в состав полимерных материалов типа полиуретанов и им подобных полимеров для защиты от воздействия микроскопических грибов. Исследования в данном направлении будут продолжены.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-05060 «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».

Библиографический список

1. Лугаскас А.Ю., Левинскайте Л.И., Лукшайте Д.И. Поражение полимерных материалов микромицетами // Пластические массы. 1991. № 2. С. 24–28.
2. Kablov E.N., Erofeev V.T., Dergunova A.V., Deraeva E.V., Svetlov D.A. Influence of environmental factors on the processes of biodegradation of vinylester composites // Journal of Physics: Conference Series. International Conference on Engineering Systems. 2020. Vol. 1687. Art. 012029. DOI: 10.1088/1742-6596/1687/1/012029.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials. II. Development of methods for studying the early stages of aging // Russian metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. No. 10. P. 1088–1094. DOI: 10.1134/S0036029520100110.
4. 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.
5. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.
6. Чертищев В.Ю., Оспенникова О.Г., Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Определение размера и глубины залегания дефектов в многослойных сотовых конструкциях из ПКМ по величине механического импеданса // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 72–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-72-94.
7. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов / под общ. ред. Т.А. Трифионовой. Владимир: Владимирск. гос. ун-т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014. 64 с.
8. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания: пер. с англ. / под ред. А.М. Чеботаря. СПб.: Профессия, 2009. 600 с.

9. 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.
10. Kraev I.D., Pykhtin A.A., Lonskii S.L., Kurshev E.V., Terekhov I.V. Effect of biocidal additives on technological parameters in the manufacture of polyurethane foams // *Inorganic materials: Applied Research*. 2021. Vol. 12 (1). P. 125–132.
11. 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.
12. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКСМ-пресс, 2009. 303 с.
13. Озеров М.Ю., Каркищенко В.Н., Попов Д.В. и др. Средства для обеззараживания объектов, загрязненных спорами *B. Anthracis* // *Биомедицина*. 2009. № 1. С. 28–37.
14. 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.
15. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnology Advances*. 2009. Vol. 27. P. 76–83.
16. 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.
17. 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.
18. 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 and Engineering*. 2017. Vol. 3 (7). P. 1417–1425.
19. Яковенко Т.В., Бухарев Г.М., Бобырева Т.В. и др. Опыт подбора биоцидных добавок для модификаций пенополиуретанов // *Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы*. Геленджик, 2019. С. 201–211.
20. Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A. et al. Synthesis of Long-Chain *n*-Alkylphosphonic Acids by Phosphonylation of Alkyl Bromides with Red Phosphorus and Superbase under Micellar/Phase Transfer Catalysis // *European Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 2021 (10). P. 1596–1602. DOI: 10.1002/ejoc.202100067.
21. Арсланова М.М., Ямпольская Т.Д. Микроорганизмы как биодеструкторы различных материалов // *Вестник СурГУ*. 2015. Вып. 3 (9). С. 14–22.
22. Арашкова А.А., Гончарова И.А., Мицкевич А.Г., Костеневич А.А., Шарич Т.В. Грибы рода *Aspergillus* в очагах плесневого поражения жилых и общественных помещений // *Весці Нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі*. 2016. № 3. С. 13–16.
23. Кураков А.В., Геворкян С.А., Гогинян В.Б., Озерская С.М. Разнообразие и особенности состава микроскопических грибов на синтетических полимерных материалах // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2008. Т. 44. № 2. С. 232–235.
24. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учеб. пособие. Владимир: Изд-во Владимирск. ун-та, 2018. 83 с.