

УДК 678.8;615.28

**БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ  
НА ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЯ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

© 2024 г. Капустин С. Н.<sup>1,\*</sup>, Цыкарева Ю. В.<sup>1</sup>, Вошиков В. И.<sup>2,\*\*</sup>,  
Власов Д. Ю.<sup>3</sup>, Зеленская М. С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Россия, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

\*e-mail: hare22@yandex.ru

\*\*e-mail: voshikoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

В настоящее время перспективным направлением считается создание многофункционального покрытия на основе углеродных наноматериалов, в частности обладающего защитными биоцидными свойствами. Особый интерес представляет защита поверхностей материалов от разрушения микромицетами-деструкторами. В исследовании приведены данные о взаимодействии наноматериалов марки «Таунит-М» (многостенные углеродные нанотрубки), луковичных углеродных наноструктур и «Tuball» (одностенные углеродные нанотрубки) с микромицетами-деструкторами. Изучено влияние данных материалов, использованных в составе покрытия, на процессы обрастания поверхности микромицетами-деструкторами. Исследован рост штамма *Penicillium chrysogenum* (Cs/21) и штамма *Aspergillus niger* (Ch4/07) на чистых углеродных нанотрубках, нанотрубках функционализированных -ОН, -СООН и -CONH<sub>2</sub> группами, а также углеродных нанотрубках, декорированных луковичными углеродными наноструктурами, детонационными наноалмазами, нанокристаллами диоксида титана. Образцы были выполнены в виде сверхгидрофобного покрытия из ксерогеля на основе наночастиц. Наибольшую стойкость проявили покрытия из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок марки «Таунит-М» с -ОН, -СООН и -CONH<sub>2</sub> группами, а также декорированных диоксидом титана и детонационными наноалмазами. Развитие микромицетов на их поверхности отсутствовало во всех вариантах испытаний. В этих покрытиях отсутствуют источники питания для микромицетов, а присутствуют компоненты, обладающие биоцидными свойствами. Таким образом, они могут считаться биостойкими. Исследованные углеродные наноматериалы предлагается использовать для организации защитных сверхгидрофобных покрытий, так как они выпускаются в промышленных объемах, и легко доступны для проведения сравнительных исследований.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, супергидрофобность, покрытие, функционализация, микромицеты, биостойкость, биоцид

**DOI:** 10.31857/S0132665124060089, **EDN:** DVRGAB

## ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] нами была сформулирована концепция трехслойного защитного покрытия на базе ксерогеля из углеродных наночастиц, обладающего сверхгидрофобными и антиобледенительными свойствами. Детально были изучены механические, гидрофобные и антиобледенительные свойства предлагаемого покрытия. Однако любое защитное покрытие должно обладать еще и свойствами, определяющими его взаимодействие с живыми объектами, которые также могут определять условия и цели его применения.

Биоповреждение материалов представляет собой эколого-технологическую проблему, имеющую важнейшее значение для народного хозяйства РФ. В числе наиболее важных характеристик защитных составов и покрытий, перспективных для использования в различных экологических условиях, выделяются следующие: подавление микромицетов-деструкторов, продолжительность биоцидного действия, а также слабая токсичность в отношении человека и объектов природной среды. Микроскопические грибы (микромицеты) используют различные органические вещества в качестве источников энергии для роста и развития, что позволяет им поселяться на широком спектре материалов в условиях поступления источников питания из внешней среды или из самого материала. Деструктивная активность микромицетов обусловлена химическим и механическим (физическим) воздействием на различные материалы. Считается, что основным повреждающим фактором в случае роста микромицетов на поверхности конструкционных материалов является выделение в процессе жизнедеятельности агрессивных метаболитов (прежде всего, органических кислот).

Ранее уже были осуществлены попытки исследовать биоцидные свойства углеродных наноматериалов. Наиболее близкой является работа [3], где было проведено сравнительное исследование антимикробных свойств набора углеродных наноматериалов в отношении распространенных условно-патогенных микроорганизмов. Наибольшую антимикробную активность проявили детонационные наноалмазы (ДНА) и карбоксилированные гидрофильные углеродные нанотрубки (УНТ). Несмотря на огромный интерес к различным формам углеродных наноструктур, УЛС до сих пор уделялось меньше всего внимания. Токсикологические данные по ним очень скудны [4]. В работе [3] углеродным луковичным структурам (УЛС) не продемонстрировали антимикробных свойств в отношении ни одного из микроорганизмов. Такое поведение УЛС авторы объяснили отсутствием дефектов и функциональных групп на их поверхности из-за высокотемпературной обработки, используемой при их получении, которая приводит к образованию замкнутых фуллереноподобных оболочек. Также УЛС не дают достаточно стабильных суспензий, что значительно снижает возможность контакта с поверхностью бактериальных клеток. Из многостенных нанотрубок карбоксилированные УНТ оказались наиболее эффективными, практически полностью подавляя жизнеспособность *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

В работе [5] исследовали развитие *Acinetobacter baumannii* на углеродных нанотрубках. Эта бактерия признана важным патогеном, ответственным за серьезные госпитальные инфекции. Было исследовано влияние углеродных нанотрубок, покрытых антибактериальным соединением, на штаммы *A. baumannii* с широкой лекарственной устойчивостью (ШЛУ), множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ) и пан-лекарственной устойчивостью (ПДР). Результаты показали, что углеродные нанотрубки обладают антибактериальным действием против различных штаммов *A. baumannii*, а также способны повышать уровни экспрессии

эпидермального фактора роста, тромбоцитарного фактора роста и сосудистого эндотелиального фактора роста А, которые участвуют в заживлении ран. Разработанное соединение из углеродных нанотрубок потенциально может быть использовано для лечения инфекций, связанных с ожогами.

В работе [6] также исследовалось влияние УНТ, декорированных наночастицами оксида цинка, серебра и наночастицами гидроксиапатита, на микроорганизмы. Полученные наноматериалы показали хорошую антимикробную активность; декорирование УНТ улучшало активность нанокомпозитов. Присутствие наночастиц ZnO и Ag усиливало антимикробные свойства материала в отношении клинически значимых штаммов микроорганизмов. Авторы считают, что такие композитные наноматериалы являются эффективными антимикробными средствами, подходящими для терапии тяжелых инфекций и создания биопленок. Диспергирование в воде полученных наноматериалов улучшило эффективность всех декорированных УНТ, о чем свидетельствует изменение относительной абсорбционной способности диспергированных в воде наноматериалов во времени.

В работе [7] изучалась противогрибковая активность УНТ, модифицированных функциональными группами, в отношении фитопатогенного гриба *Fusarium graminearum*. Все OH-, COOH- и NH<sub>2</sub>-модифицированные УНТ показали повышенное ингибирование прорастания спор, чем исходные УНТ. Кроме того, прорастание спор было значительно подавлено поверхностно-модифицированными УНТ и скорость прорастания составила всего около 18.2%, что в три раза ниже, чем у чистых УНТ. Также обсуждается возможный противогрибковый механизм действия УНТ. Авторы считают, что этот углеродный наноматериал может найти важное применение в защите растений. Этому способствуют хорошая противогрибковая активность УНТ и тот факт, что УНТ доступны для массового производства с возможностью легкой модификации поверхности при низких затратах.

Видно, что ранних работах, посвященных изучению биоцидных свойств углеродных наноматериалов, в основном объектом исследования были выбраны УНТ, а также не было проведено целного сравнительного исследования взаимодействия углеродных наноматериалов с конкретными штаммами.

Целью данной работы является изучение влияния различных углеродных наноматериалов, задействованных при создании трехслойного защитного покрытия на базе ксерогеля, на процессы обрастания поверхности микромицетами-деструкторами штаммов *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.

## ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для проверки биоцидных свойств были использованы следующие материалы: углеродные луковичные структуры [8], многостенные нанотрубки марки «Таунит-М» [9] и одностенные нанотрубки марки «Tuball» [10]. Данные представлены в табл. 1.

Углеродные нанотрубки подвергались функционализации. В ходе окисления на поверхности УНТ образовывались группы -OH, -COOH. Для функционализации применялись хорошо известные в литературе реакции: присоединение -COOH групп [11] (нагрев УНТ в растворе KMnO<sub>4</sub> при  $T = 64$  °С, степень функционализации определялась соотношением масс УНТ/KMnO<sub>4</sub> = 4), -OH групп [12] (нагрев в 30% перекиси водорода при  $T = 100$  °С, степень функционализации

**Таблица 1.** Характеристики углеродных нанотрубок разных марок

Характеристика	«Таунит-М»	«Tuball»	УЛС
Внешний диаметр, нм	10–30	1.5	20–30
Внутренний диаметр, нм	5–15	1	–
Длина, мкм	≥2	≥5	–
Примеси, %	≤5	~20	≤10
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	≥270	≥360	≥40
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.025–0.06	0.025–0.06	0.3–0.6

определялась временем реакции – 180 мин), нагрев УНТ–СООН в парах аммиака при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч для получения групп УНТ–CONH<sub>2</sub> [13].

Также использовался прием декорирования углеродных нанотрубок. УНТ можно представить как многослойный цилиндр, каждый слой которого фактически представляет собой лист графена. Декорирование заключается в покрытии их боковой поверхности меньшими по размеру наночастицами. В качестве таких наночастиц выступали УЛС, детонационные наноалмазы (ДНА) и кластеры диоксида титана размером 50–60 нм. Теоретически при облучении солнечным светом (с УФ-излучением в спектре) они должны генерировать кислородные радикалы, окисляющие органику. ДНА были подробно описаны в работе [14]. Углеродные лувковичные структуры применялись производства ФГБНУ «ТИСНУМ» (г. Троицк).

При выборе тест-культур для проведения испытаний учитывались рекомендации РВСН 20-01-2006 и ГОСТ 9.048-89 [15]. При этом предпочтение отдавалось тем микроорганизмам, которые регулярно отмечаются на типовых материалах в различных экологических условиях (в особенности, встречаются в арктической зоне), а также представляют собой наиболее агрессивные (оказывают биохимическое и биофизическое воздействие на материал) и устойчивые формы. Отметим, что ранее нами была изучена кислотопродукция широкого круга грибов-биодеструкторов [16], что также было учтено при выборе тест-объектов для проведения испытаний. Оба штамма характеризовались высокой кислотопродукцией.

На основании проанализированных данных в испытание были включены два вида микросмицетов: *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*.

Перед проведением испытаний было проведено молекулярно-генетическое исследование использованных штаммов, которое подтвердило их идентификацию. Так, штамм *Penicillium chrysogenum* (Cs/21) был зарегистрирован в Генбанке под номером ОР758843, а штамм *Aspergillus niger* (Ch4/07) – под номером KF768341.

## МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанесение покрытия осуществлялось при помощи собранного нами автоматизированного станка с программным управлением. Это значительно снизило роль человеческого фактора и повысило статистическую достоверность получаемых данных, уменьшило долю дефектов покрытия. Напылительное устройство состояло из колбы, где происходила деагломерация наночастиц посредством кавитационного эффекта, вызываемого ультразвуковым диспергатором МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 0.5 кВт. Диспергирование длилось около 10 мин, после чего полученный золь подавался в аэрограф, закрепленный на программируемом координатном

устройстве, назначением которого служит перемещение распылительного узла над поверхностью образца по заданному алгоритму для получения однотипных образцов. Плавным перемещением аэрографа над образцом достигались равномерность и однородность нанесения золя с наночастицами на образец.

В качестве подложки использовалась нержавеющая сталь. Перед напылением поверхность образца обрабатывали шлифовальной машинкой для получения шероховатости рельефа, в противном случае струя воздуха из аэрографа сдувала нанесенные наночастицы. Семь или восемь слоев наносились один за другим по мере высыхания предыдущего. Параметры нанесения гидрофобного слоя: шероховатость поверхности – 28 мкм, концентрация наночастиц в суспензии для диспергирования – 0.05 г УНТ на 60 мл гексана. Образцы перед измерением выдерживались при комнатной температуре неделю для окончательной просушки.

Образцы с декорированными УНТ были получены по той же технологии, с тем отличием, что перед диспергированием в гексан вводилась декорирующая добавка – около 10% от массы УНТ.

Исключением было изготовление образцов из одностенных УНТ «Tuball». Они сильно агломерировали и не могли быть напылены стандартным методом. Образцы из них были получены втиранием УНТ в двухсторонний углеродный скотч, наклеенный на образец.

**Получение инокулюма для проведения испытаний.** Для искусственного заражения (испытания на биостойкость) экспериментальных покрытий использовали свежеприготовленную суспензию в жидкой (органоминеральной) среде Чапека–Докса следующего состава (г/1000 мл воды):  $\text{NaNO}_3$  – 3.0;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1.0;  $\text{MgSO}_4$  – 0.5;  $\text{KCl}$  – 0.5;  $\text{FeSO}_4$  – 0.015; глюкоза – 30.0 [16]. Концентрация определялась непосредственно перед проведением испытаний с использованием камеры Горяева. Концентрация спор составила  $10^5$  на 1 мл суспензии.

**Инокуляция образцов.** При инокуляции покрытий суспензией спор грибов на поверхность покрытия наносили не менее 5 капель (повторность 5-кратная) суспензии спор грибов.

**Условия проведения испытаний.** При подборе условий испытаний мы исходили из того, что тестируемые материалы будут эксплуатироваться в условиях высокой влажности (водная среда, зоны переменного увлажнения) с различным содержанием органического и минерального веществ. В связи с этим для размещения тестируемых образцов покрытий была использована влажная камера (стерильная чашка Петри, на дно которой помещена стерильная фильтровальная бумага, смоченная стерильной водой), а в качестве источника питания для микромицетов была использована жидкая среда Чапека–Докса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперимент поставлен 14.07.2023 г. (рис. 1) и завершен 14.09.2023 г. Наблюдения проводили в первые 4 сут, а затем каждые 10 сут. Фиксировали признаки роста колоний, проявление гидрофобности материала, видоизменения покрытий, проводили макро- и микросъемку происходящих изменений.

Интенсивность развития микроорганизмов на тестируемых покрытиях оценивалась по рекомендованной бальной шкале (табл. 2), представленной в ГОСТ 9.048-89 [15].

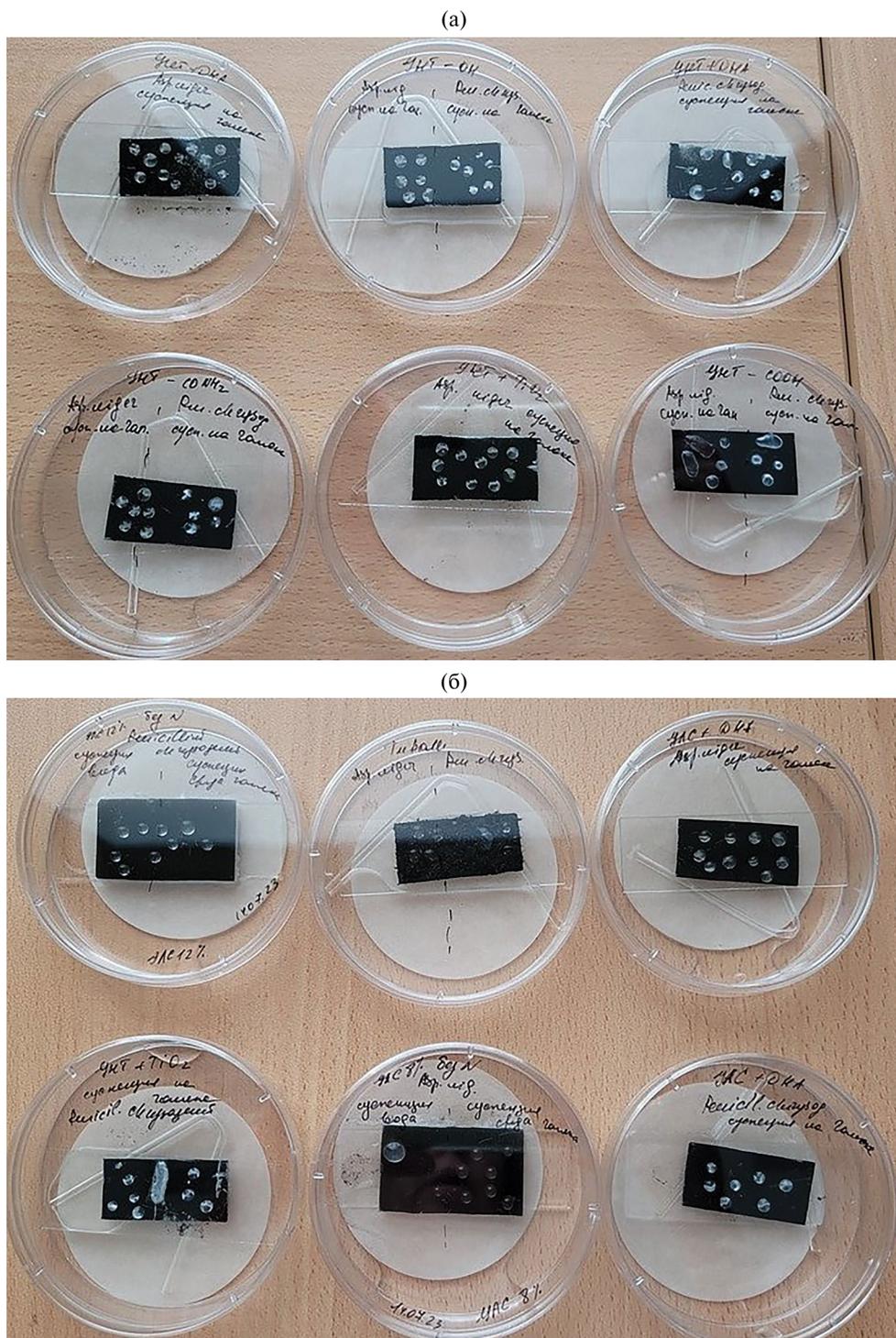


Рис. 1. а – Начало испытаний 14.07.23; б – покрытия в влажных камерах после инокуляции спустя 60 мин.

**Таблица 2.** Балльная оценка развития грибов на тестируемых материалах (по ГОСТ 9.048-89)

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

В данном разделе приведены результаты испытаний биостойкости защитных покрытий при внесении на их поверхность микромицетов-деструкторов в виде суспензии спор в жидкой среде Чапека–Докса.

Проведенные испытания показали, что покрытия в разной степени проявляют свойство биостойкости в отношении плесневых грибов (микромицетов) из родов *Aspergillus* и *Penicillium*. Динамика наблюдений показывает, что картина стойкости материалов формируется в течение первой недели эксперимента, а в дальнейшем меняется незначительно. Результаты представлены на рис. 2–6.

Наилучший результат по подавлению роста микромицетов получен на образцах: УНТ–ОН, УНТ–СООН, УНТ–CONH<sub>2</sub>, УНТ–TiO<sub>2</sub>, УЛС+ДНА, УНТ+ДНА. Эти покрытия проявляют биостойкость, а развитие микромицетов на их поверхности к концу эксперимента практически не происходит (балл 0). Однако в условиях влажной камеры при нанесении суспензии спор покрытия заметно менялись. Они белели, приподнимались над поверхностью, «вспучивались». Причем эти процессы начинались примерно через 30 мин после инокуляции, спустя 4 дня усиливались, но в дальнейшем менялись мало. Ситуация оставалась стабильной.

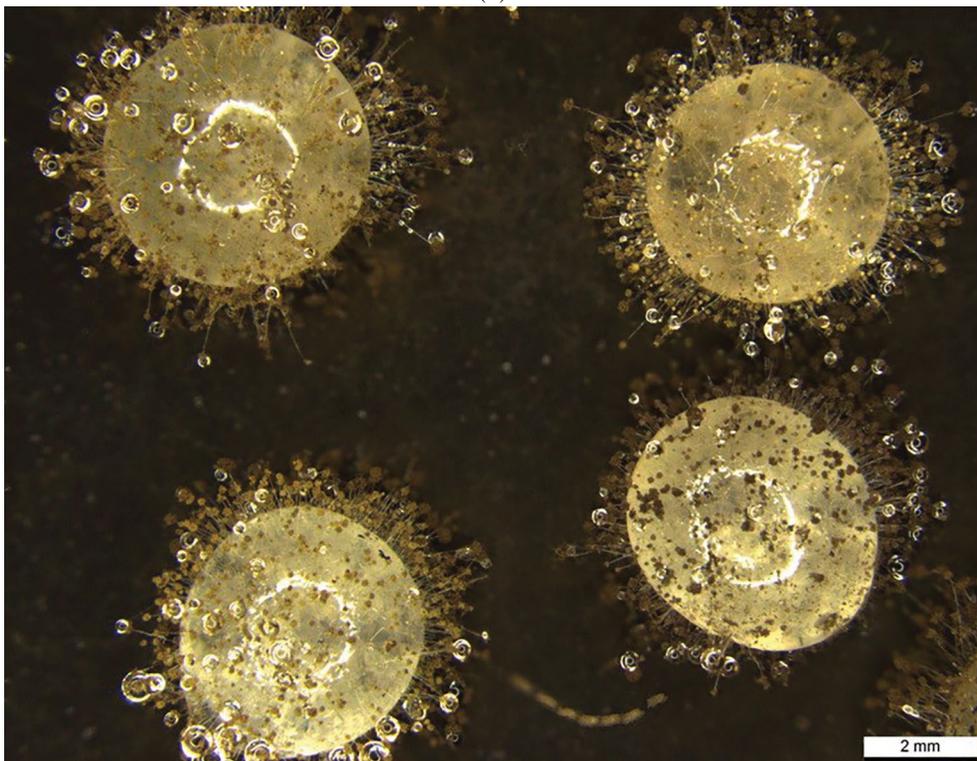
Полученные результаты свидетельствуют о том, что 6 из 9 испытанных покрытий проявили биоцидные свойства. Это варианты УНТ–ОН, УНТ–СООН, УНТ–CONH<sub>2</sub>, УНТ+TiO<sub>2</sub>, УЛС+ДНА, УНТ+ДНА. Отсутствие роста плесневых грибов указывает на проявление биоцидных свойств изученных покрытий. В то же время 3 из 9 испытанных покрытий не проявили биоцидных свойств. Это варианты УНТ марки «Tuball» и УЛС. На поверхности этих покрытий наблюдался активный рост и формирование спороношения микромицетов (балл развития грибов – 5).

Важное отличие от работы [3] заключается в том, что здесь исследуемое вещество имеет определенную геометрию поверхности, воссоздающую эффект Лотоса. Принято считать, что в некоторых случаях наноразмерная шероховатость ландшафта может повреждать внешние оболочки бактерий. Возможно, именно это и стало причиной отсутствия биоцидного действия образца из одностенных УНТ «Tuball». Будучи наклеенными на образец, а не напыленными,

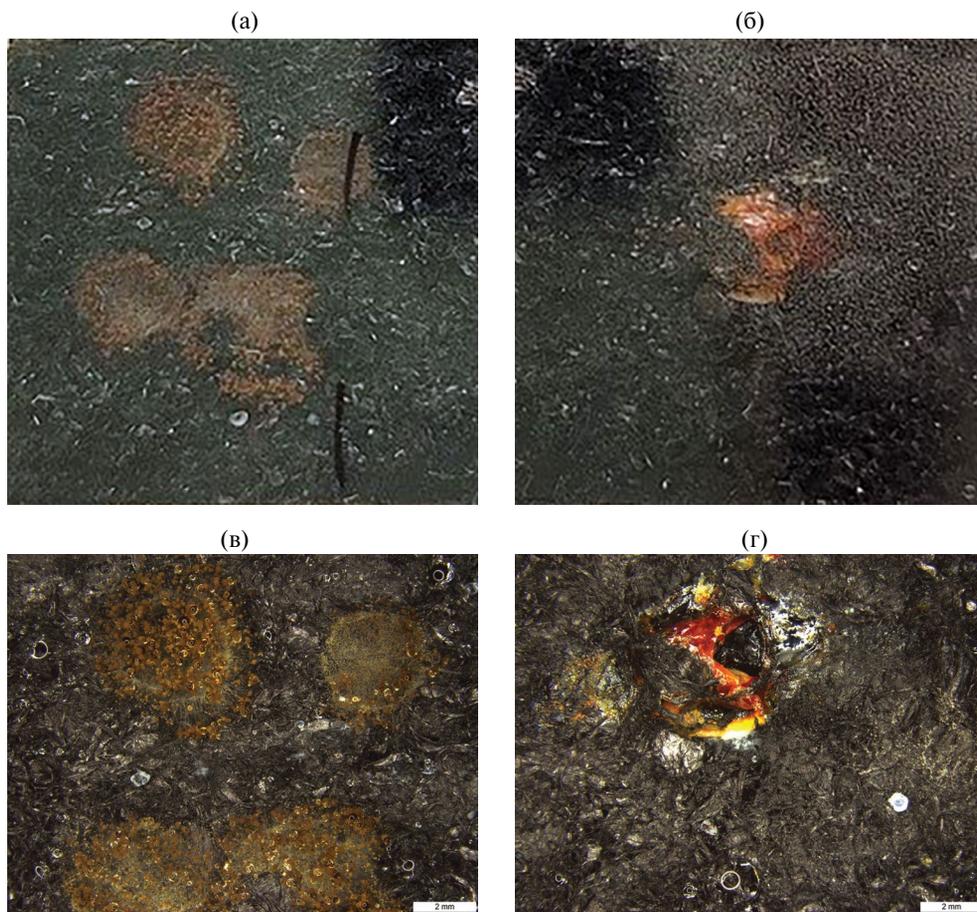
(a)



(б)



**Рис. 2.** Фотофиксация испытаний покрытия на основе углеродных нанолуковиц (УЛС) на биостойкость с штаммом биодеструктора *Aspergillus niger* в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а* – панорамные фото, *б* – с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития гриба – 5.

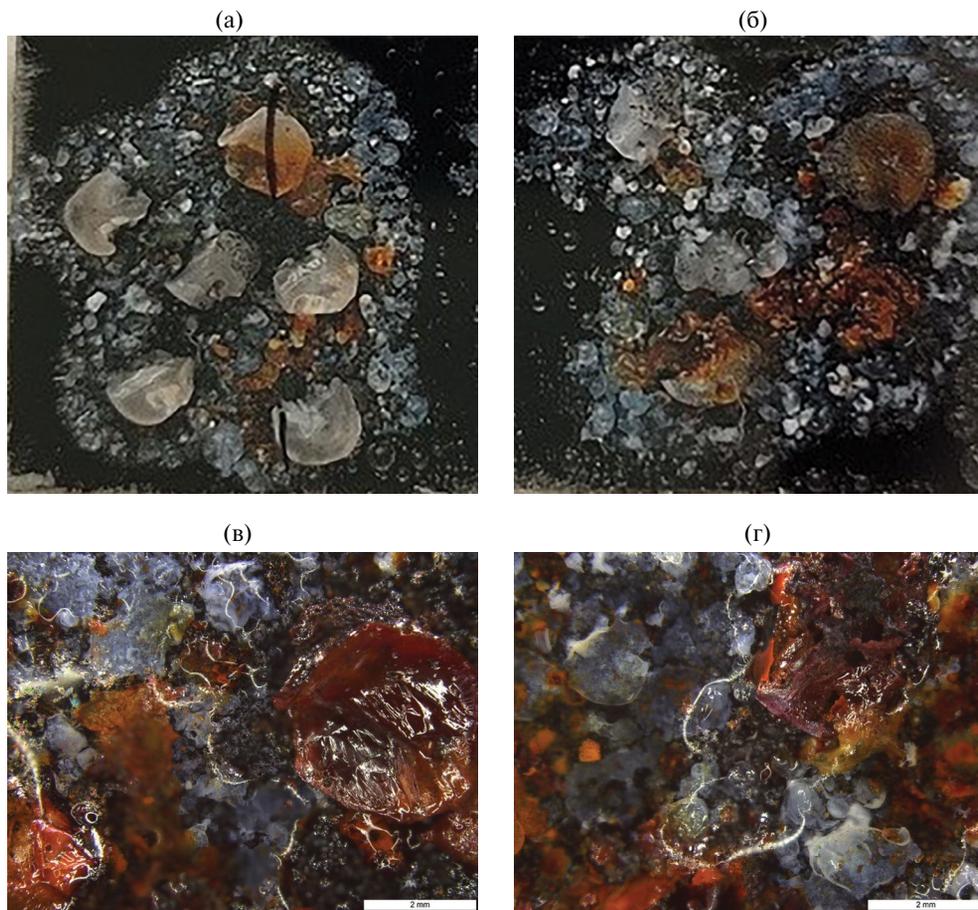


**Рис. 3.** Фотофиксация испытаний покрытия на основе УНТ марки «Tuball» на биостойкость с двумя штаммами биодеструкторов в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а* и *б* – панорамные фото, *в* и *г* – с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития для *Aspergillus niger* – 5, для *Penicillium chrysogenum* – 0.

они не воспроизводили эффект Лотоса. В остальном данные работы схожи между собой — при использовании стандартизированного метода оценки УЛС не проявили себя как биоцидный материал, а УНТ с полярными функциональными группами и детонационные наноалмазы показали хорошее антимикробное действие. Полученные данные в целом не противоречат и дополняют работы [3–6].

Покрытие на базе УЛС не проявило биоцидных свойств. Мы объясняем это формой самих УЛС, близкой к сферической, и непрочными связями между ними. В результате не образуется рельеф, способный повредить клеточную оболочку.

Эффективность УНТ обычно объясняется способностью лучше обволакивать и повреждать стенки клетки. Функционализация, позволяющая повысить устойчивость дисперсии УНТ к агломерации и уменьшающая размер агломератов, уменьшающая размер частиц, повышающая сродство УНТ к полярным веществам, должна усиливать этот эффект.



**Рис. 4.** Фотофиксация испытаний покрытия на основе УНТ–CONH<sub>2</sub> на биостойкость с двумя штаммами биодеструкторов в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а* и *б* – панорамные фото, *в* и *г* – с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития для *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* – 0.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты испытаний углеродных наноматериалов, напыленных в виде защитного супергидрофобного покрытия, показали, что они в большинстве случаев (6 из 9) являются биостойкими в отношении микроскопических грибов. При этом сами покрытия подвергаются существенным изменениям при контакте с водной средой.

Наибольшую стойкость проявили покрытия из функционализированных УНТ–ОН, УНТ–СООН, УНТ–CONH<sub>2</sub>, а также декорированных УНТ+TiO<sub>2</sub>, УЛС+ДНА, УНТ+ДНА. Развитие микромицетов на их поверхности отсутствовало во всех вариантах испытаний. В этих покрытиях присутствуют компоненты, обладающие биоцидными свойствами. Таким образом, они могут считаться биостойкими по ГОСТ 9.048-89. По своему составу эти покрытия можно считать перспективными для защиты от биоповреждений.

Покрытия из УНТ марки «Tuball» и УЛС не проявили биоцидных свойств. В зонах инокуляции наблюдалось интенсивное развитие спороношения микромицетов.

(а)



(б)



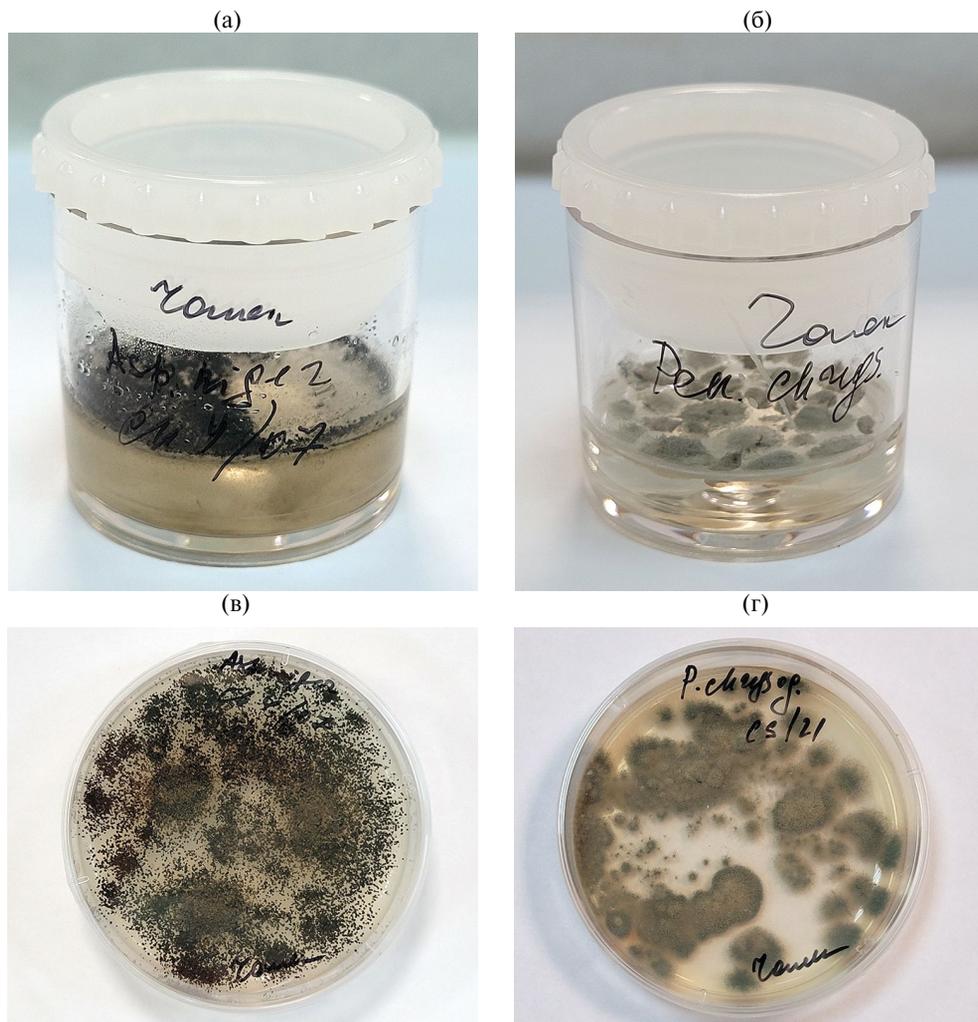
(в)



(г)



**Рис. 5.** Фотофиксация испытаний покрытия на основе углеродных нанолуковиц, декорированных детонационными наноалмазами, на биостойкость с двумя штаммами биодеструкторов в тест-системе с добавлением среды Чапека на 10.08.23: *а* и *б* – панорамные фото, *в* и *г* – с использованием стереомикроскопа Leica. Балл развития для *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* – 0.



**Рис. 6.** Фотофиксация роста тест-культур микромицетов на жидкой и агаризованной питательной среде Чапека–Докса (без углеродсодержащего материала): *а* и *б* – рост на жидкой питательной среде, *в* и *г* – рост на плотной (агаризованной) питательной среде.

Использованные в экспериментах виды микромицетов проявили сходные реакции на тестируемые покрытия. Биоцидный эффект, проявившейся в полном подавлении развития микромицетов, был отмечен как для *Aspergillus niger*, так и для *Penicillium chrysogenum*.

Данные статьи могут быть использованы как результаты испытаний конкретных марок УНТ, широко доступных в продаже, как для реального применения, так и для сравнительных исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eseev M.K., Goshev A.A., Kapustin S.N., Tsykareva Y.V.* Creation of Superhydrophobic Coatings Based on MWCNTs Xerogel // *Nanomaterials*/ 2019. V. 9. № 1584.
2. *Kapustin S.N., Eseev M.K., Tsykareva Y.V., Voshchikov V.I., Lugvishchuk D.S.* Superhydrophobic Coating Based on Decorated Carbon Nanoparticles // *Glass Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 526–534.
3. *Moskvitina E., Kuznetsov V., Moseenkov S.I., Serkova A., Zavorin A.* Antibacterial Effect of Carbon Nanomaterials: Nanotubes, Carbon Nanofibers, Nanodiamonds, and Onion-like Carbon // *Materials*. 2023. V. 16. № 957.
4. *Marchesano V., Ambrosone A., Bartelmess J., Strisciante F., Tino A., Echegoyen L., Tortiglione C., Giordani S.* Impact of Carbon Nano-Onions on *Hydra vulgaris* as a Model Organism for Nanocotoxicology // *Nanomaterials*. 2015. V. 5. P. 1331–1350.
5. *Banihashemi K., Amirmozafari N., Mehregan I., Bakhtiari R., Sobouti B.* Antibacterial effect of carbon nanotube containing chemical compounds on drug-resistant isolates of *Acinetobacter baumannii* // *Iran. J. Microbiol.* 2021. V. 13. Iss. 1. P. 112–120.
6. *David M.E., Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Holban A.M., Nicoara A.I., Alexandrescu E., Somoghi R., Ganciarov M., Vasilevici G. et al.* Hybrid Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanoparticles with Antimicrobial Properties // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 1415.
7. *Wang X., Zhou Z., Chen F.* Surface Modification of Carbon Nanotubes with an Enhanced Antifungal Activity for the Control of Plant Fungal Pathogen // *Materials*. 2017. V. 10. № 1375.
8. *Mordkovich V.Z., Lugvishchuk D.S., Miiberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Kirichenko A.N.* Formation of concentric shell carbon by homogeneous partial oxidation of methane // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 713. P. 242–246.
9. УНТ серии «Таунит» / ООО «НаноТехЦентр»; режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnnt-taunit>, свободный; дата обращения 2023-11-19.
10. TUBALL / OCSiAl; режим доступа: <https://tuball.com/additives/tuball>, свободный; дата обращения 2023-11-19.
11. *Chen J., Chen Q., Ma Q., Li Y., Zhu Zh.* Chemical treatment of CNTs in acidic KMnO<sub>4</sub> solution and promoting effects on the corresponding Pd–Pt/CNTs catalyst // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2012. V. 356. P. 114–120.
12. *Weydemeyer E.J., Sawdon A.J., Peng Ch.-A.* Controlled cutting and hydroxyl functionalization of carbon nanotubes through autoclaving and sonication in hydrogen peroxide <https://doi.org/10.1039/C5CC01115A> // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. Iss. 27. P. 5939–5942.
13. *Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.* Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.
14. *Shilova O.A., Glebova I.B., Voshchikov V.I., Ugolkov V.L., Dolmatov V.Yu., Komarova K.A., Ivanova A.G.* Environmentally friendly antifouling transparent coatings based on sol-gel ‘epoxy/titanium tetrabutoxide’ composition modified with detonation nanodiamond // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2022. V. 7. Iss. 3. P. 201–218.
15. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Издательство стандартов, 1989. 22 с.
16. *Баринаова К.В., Власов Д.Ю., Шипарев С.М.* Органические кислоты микромицетов-биодеструкторов. Экологическое значение, метаболизм, зависимость от факторов среды. Lambert Academic Publishing, 2010. 80 с.