

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-68-79

## БИОДЕГРАДАЦИЯ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

М.Н. Усачева<sup>1</sup>, А.В. Хрульков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Рассматривается биологическое повреждение термопластичных и терморезистивных армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ), углеродных и стеклянных волокон и смол микроорганизмами и грибами. Показано, что биодegradация влияет на структурную целостность материала, его физические и механические свойства. Рассмотрены условия благоприятного развития микроорганизмов, механизм биодegradации, некоторые виды бактерий и грибов, поражающие ПКМ, и механизмы образования биопленок.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, биодegradация, микроорганизмы, грибы, биоповреждения, углеродные волокна, стеклянные волокна

**Для цитирования:** Усачева М.Н., Хрульков А.В. Биодegradация армированных полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-68-79.

Scientific article

## BIODEGRADATION OF REINFORCED POLYMER COMPOSITE MATERIALS (review)

M.N. Usacheva<sup>1</sup>, A.V. Khrulkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** This review considers the biological damage of thermoplastic and thermoset reinforced polymer composite materials, carbon and glass fibers and resins by microorganisms and fungi. It is shown that biodegradation affects the structural integrity of the material, physical and mechanical properties. The conditions for the favorable development of microorganisms, the mechanism of biodegradation, some types of bacteria and fungi that affect polymer composite materials and the mechanisms of biofilm formation are considered.

**Keywords:** polymer composite materials, biodegradation, microorganisms, fungi, bio-damage, carbon fibers, glass fibers

**For citation:** Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Biodegradation of reinforced polymer composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-68-79.

### Введение

Армированные волокном полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение в транспортной, медицинской, авиационной и космической промышленности [1–7]. Композиционные материалы имеют двухфазную структуру:

армирующее волокно и основу – матрицу из смолы. Большое количество волокон содержится в единице объема армированного ПКМ в качестве средства увеличения прочности материала, так как именно волокно определяет данный показатель.

Структурная целостность композиционного материала является ключом к его долговечности и отличным характеристикам. Ряд факторов может влиять на целостность ПКМ, включая адгезию между волокном и матрицей, распределение и ориентацию волокон и реакцию каждого его компонента на условия окружающей среды, в том числе на влажность и температуру. Несовершенство одного компонента композита или локальное разделение компонентов могут вызывать прогрессирующее расслоение, отслоение или отделение волокон от матриц, что приводит к снижению прочности и жесткости. К таким факторам относят структурные дефекты: ослабление межфазных связей между волокнами и матрицей, расслоение и разделение компонентов [8].

Предполагается, что биологическое повреждение композиционных материалов может существенно повлиять на их структурную целостность, физические и механические характеристики. Поскольку в составе ПКМ есть несколько химически и физически различных компонентов, локальные химические изменения, возникающие в результате роста и метаболизма микроорганизмов, ускоряют повреждение составных компонентов. На поверхности или в пустотах в ПКМ могут концентрироваться питательные вещества, создавая благоприятную среду для развития микроорганизмов. Волокна могут служить капиллярами для улучшения движения и распределения влаги и химических веществ внутри ПКМ, а также увеличивают распространение микроорганизмов внутри структуры [9].

К сожалению, изучению биологической деградации армированных ПКМ уделяется мало внимания. Ранее считали, что ПКМ, как и пластмассы, устойчивы к разрушению микроорганизмами, поскольку материалы не могли их обеспечить необходимыми питательными веществами [10]. Однако материалы, которые являются биологически инертными или для которых требуется длительный период разрушения, могут быть восприимчивы к механизмам разрушения, вызванным биологической активностью микроорганизмов. Например, длительное время полагали, что корпуса лодок, выполненные из стеклопластика, не подвержены коррозии, биообрастанию или деградации, характерным для обычных материалов. Однако в настоящее время признано, что на всех инженерных материалах колонизируются микроорганизмы, включая бактерии, в течение нескольких часов после нахождения в природных водах [11]. Биодegradации подвержены материалы, из которых изготовлены корабли, самолеты, канализационные трубы, медицинские изделия и космические станции.

Очень мало известно о биодegradации синтетических полимерных материалов, поскольку они не так давно стали широко распространены и к тому же достаточно медленно деградируют в природных условиях. Различия в углеродных цепях, конформациях и стереохимии у материалов указывают и на большие их различия в биодegradации. Высокая молекулярная масса приводит к снижению растворимости, что является неблагоприятным фактором для атаки микроорганизмов, так как для бактерии необходимо, чтобы субстрат (материала) ассимилировался через клеточную мембрану и затем разложился под действием клеточных ферментов. Во время разложения ферменты микроорганизмов разрушают длинные полимерные цепочки, образуя более короткие – олигомеры, димеры и мономеры, которые достаточно небольшие, чтобы пройти через мембрану бактерии и использоваться в качестве источника углерода и энергии [12].

Флемминг обнаружил, что материалы не обязательно должны легко распределять и накапливать влагу и быть полностью заселены микроорганизмами, чтобы деструктурировать под их воздействием и удовлетворять потребность в питательных веществах [13].

В ходе жизнедеятельности микроорганизмы выделяют ряд экзоферментов, которые взаимодействуют с материалом, тем самым разрушая его [14]. Деградация ПКМ под воздействием внешних и биологических факторов делает более доступными те фракции материала, которые изначально не были «легкодоступными» для микроорганизмов. На этой стадии развивается биопленка, ускоряющая процесс биодеградации [15].

Биологическое повреждение композиционного материала может значительно повлиять на его физическую целостность и усталостные характеристики. Поскольку существует несколько химически и физически разных компонентов в его составе, локализованные химические изменения, возникающие в результате роста и метаболизма микроорганизмов, способствуют ускорению повреждения отдельных компонентов. В определенных местах или пустотах в армированных ПКМ могут концентрироваться питательные вещества, обеспечивая создание благоприятной среды для развития микробов. Микробная активность и продукты их жизнедеятельности, в свою очередь, увеличивают повреждение материалов. Волокна проводят влагу и химические вещества внутри ПКМ и способствуют распространению бактерий и грибов внутри структуры. Незначительные химические изменения в локализованных областях могут резко снизить эксплуатационные характеристики материала и ослабить физические свойства композита [16].

Способность полимеров подвергаться биоразрушению существенно зависит от условий эксплуатации ПКМ. Возникновение и развитие микроорганизмов и грибов определяется множеством факторов внешней среды: температурой, кислотностью, влажностью, наличием света, степенью аэробного состояния и давлением. Микроорганизмы и грибы более интенсивно разрушают материалы и изделия в регионах с относительно высокой температурой воздуха, повышенной влажностью и большим количеством органической пыли (тропики и субтропики) [17].

На ПКМ неблагоприятно воздействуют анаэробные, аэробные бактерии и грибы. После аэробного воздействия полимер разлагается на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и микробные биомассы; после анаэробного – на органические кислоты,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и микробные биомассы [12]. Микроорганизмы растут и образуют биопленку. Окружающая среда на границе раздела «биопленка–материал» радикально отличается от основной среды с точки зрения pH, содержания кислорода, а также органических и неорганических веществ [18]. Более того, ПКМ подвержены разложению из-за проникновения влаги и осмотического образования пузырей, несмотря на то, что данные факторы изучены и могут быть устранены с помощью надлежащих процедур производства и обслуживания [19].

Изучение влияния микроорганизмов на целостность композиционных материалов имеет важное значение для всесторонней оценки биологического повреждения и для будущей разработки устойчивых материалов.

### **Поражение армированных ПКМ микроорганизмами и грибами**

Полимерные композиционные материалы подвержены многим видам экологической деградации. Все фазы (волокна, смолы и поверхность раздела «волокно–смола») армированных ПКМ подвержены определенному типу микробной деградации. Волокна, обычно стеклянные или углеродные, обеспечивают прочность армирования; матрицы из смолы – передачу нагрузки и рассеивание энергии. Связь между волокном и смолой необходима для целостности композита. Волокна обычно не разлагаются при наличии микроорганизмов, хотя в работе [20] сообщается, что графитовые волокна были атакованы грамотрицательными бактериями, выделенными из почвы. В работе [21] указано на разрушение стеклянных и углеродных волокон, которое вызвано грибами, с проникновением в смолу. Волокна также поражаются микроорганизмами, образующими биопленку [16].

Природные популяции микроорганизмов способны расти на поверхностях армированных ПКМ как при относительно высокой (65–70 %), так и при более низкой влажности (55–65 %) [22]. Накопление грибов на поверхности композиционных материалов приводит к образованию толстого слоя биопленки и снижает их устойчивость к дальнейшим изменениям окружающей среды: обнаружено, что сопротивление ПКМ значительно уменьшилось после первых 3 мес. Явные различия в развитии биопленок обнаружены и на ПКМ, используемых для аэрокосмического применения [23]. Дальнейшие исследования показали, что многие грибы способны использовать химические вещества, например пластификаторы и вещества для обработки поверхности, в качестве источника углерода и энергии (рис. 1), а компоненты смолы способствуют росту и размножению микроорганизмов (рис. 2) [16].

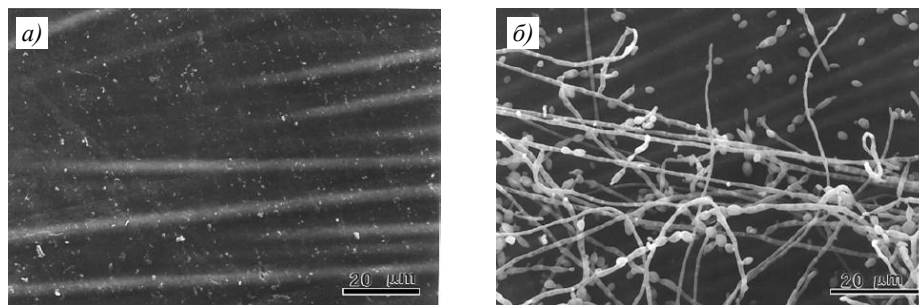


Рис. 1. Микрофотографии поверхности углепластика на основе эпоксидного связующего без признаков заражения (а) и с колонией грибов спустя 30 дней после заражения (б) [23]

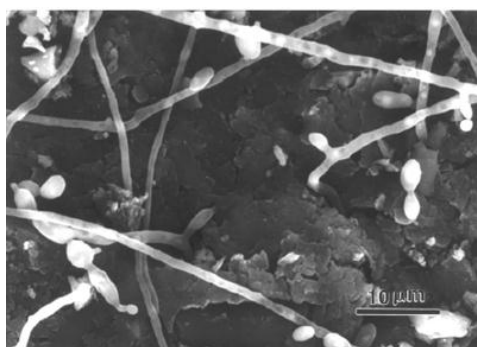


Рис. 2. Микрофотография пораженной грибами эпоксидной матрицы в углепластике [23]

Органические добавки к волокнам, такие как пластификаторы и стабилизаторы, могут содержать питательные вещества для роста микробов и окончательного разложения волокон [24]. Полиэфирные и полиэфирно-полиуретановые смолы также уязвимы перед микробным воздействием. Впервые данный факт обнаружен в текстильной промышленности по производству винила. Эпоксидные смолы считаются более устойчивыми к бактериальному воздействию [19], однако деградируют быстрее, чем волокна. И в смолах, и в волокнах достаточно углерода для роста микроорганизмов [22].

К возможным механизмам микробной деградации ПКМ можно отнести: прямое воздействие на смолу кислот или ферментов, образование пузырей в результате выделения газа, усиленное растрескивание из-за известковых отложений и выделения газа, а также дестабилизацию полимера концентрированными хлоридами и сульфидами. Любая атака микроорганизмов может привести к потере прочности материала вследствие его разрушения, отслоения или расслоения и окончательного разрушения [19]. Чем больше водопоглощение ПКМ, тем проще продуктам жизнедеятельности микроорганизмов (неорганические вещества, кислоты, ферменты) проникнуть внутрь материала, что приводит к гидролизу его компонентов.

В работе [19] показано, как в течение 161 дня подвергали воздействию микробных культур три образца из ПКМ: углепластик и стеклопластик на основе эпоксидной смолы, а также углепластик на основе виниловой смолы. По истечении данного срока обнаружены колонии микроорганизмов, остатки их жизнедеятельности и локальная деградация материала. После этого провели испытания на трех- и четырехточечный изгиб. Для деформации деградированных образцов потребовалось меньше напряжения, чем для деформации небiodeградированных образцов.

В работе [25] показано, что углепластики, гальванически связанные с металлами, разлагаются катодными реакциями в морской воде. Эпоксидные и нейлоновые покрытия на стали разрушаются смешанными культурами морских бактерий.

В статье [16] представлено исследование углепластиков на основе эпоксидной матрицы (однонаправленного в направлении  $[0^\circ]$  и в направлении  $[0^\circ; +45^\circ; 90^\circ; -45^\circ]_{2S}$ ), полиэфирэфиркетона, бисмалеимида и стеклопластика на основе фторированного полиимида на устойчивость к грибам в течение 1 мес. Грибы использовали ПКМ как источник углерода и энергии, поэтому успешно размножались на всех пяти материалах. Данное исследование также показало, что грибы обладают способностью широко заселять поверхности волокон. Например, через 84 дня после заражения грибами углеродных волокон они были полностью покрыты гифами грибов. Контрольные углеродные волокна из стерильной колбы были покрыты химическими соединениями в небольшом количестве – по-видимому, грибы использовали эти соединения в качестве источника углерода и энергии.

В работе [26] рассмотрена биодеструкция шести образцов из ПКМ: двух стеклопластиков на основе фенолформальдегидного связующего, органопластика на основе эпоксидного связующего и трех углепластиков на основе фенолформальдегидного связующего, где наполнителями являются углеродные волокна, ткань или трикотаж. Образцы заражали плесневыми грибами, выделенными из почвы. В результате микробицеты грибов использовали все образцы в качестве источника питания, однако развитие происходило с разной скоростью. Наиболее пораженными оказались образцы на основе углеродных ткани и трикотажа, наименее – стеклопластик на основе фенолформальдегидного связующего.

В работе [27] показано исследование двух стеклопластиков на основе фенолформальдегидного связующего, органопластика на основе эпоксидного связующего и углепластика на основе фенолформальдегидного связующего, где наполнителями являются углеродные трикотаж, ткань или волокно. Больше всех зараженным грибами оказался органопластик – грибы покрыли  $>25\%$  поверхности материала. Остальные образцы также поражены грибами, однако площадь их заселения несколько меньше. После 90 сут экспозиции наблюдались небольшие изменения в структуре образцов, после 120 сут отчетливо видно нарушение структуры ПКМ.

Исследовали также биodeградацию термопластичного углепластика [28]. Образцы помещали в специальную среду, содержащую микроорганизмы, выделенные из почвы, на 20 недель, после чего проверяли свойства ПКМ. Механические и термические характеристики уменьшились после воздействия микробов. Обнаружено, что разложение композиционного материала инициировалось гидролизом сложного эфира, присутствующего в матрице, о чем свидетельствует снижение температуры начала разложения ПКМ. Биodeградация усиливалась за счет роста микробов, которые использовали углерод для питания.

Бактерии, продуцирующие водород, разрушали связь между волокнами и винилэфирной смолой, проникая в нее на границе раздела фаз между смолой и волокнами. Деградация возникала в дополнение к разрушению волокон и смолы в результате

образования газа внутри материала [29–31]. На ПКМ также может влиять выщелачивание гетеротрофными бактериями, которые извлекают углерод из полимера для питания и производят активные формы кислорода во время роста [32].

В работе [33] проведено исследование углепластика на основе эпоксидного связующего, а также стекло- и углепластика на основе полиэфирного связующего. Образцы подвергали микробному воздействию в течение 161 сут. Углеродные и стеклянные волокна, полиэфирную и эпоксидную смолы исследовали отдельно в течение 90 дней, подвергая воздействию сульфатредуцирующих и водородных бактерий. Эпоксидная смола и углеродные волокна, в композите или отдельно, от воздействия серо- и железобактерий, сульфатредуцирующих и водородных бактерий не деградировали. Бактерии колонизировали поверхность смол, волокон и ПКМ, но не вызвали их повреждения.

Аналогично изучили воздействие смешанной культуры сульфатредуцирующих бактерий на углепластик в течение 1 мес. Бактерии выделили из пораженного вала из углепластика, находящегося на корабле. После экспозиции в среде оценили поверхность образцов. Черная сульфидная пленка покрывала поверхность ПКМ, однако видимых следов образования коррозии или пузырей не обнаружено. После 7 мес колонии бактерий появились на гладкой поверхности сульфидного слоя. Бактерии сконцентрированы преимущественно вдоль границ раздела «волокно–смола» и в царапинах на поверхности образцов. Значения механической прочности пораженных образцов стали заметно меньше. Это указывает на то, что сульфатредуцирующие бактерии могут вызывать снижение механических свойств эпоксидных углепластиков [31].

Вопрос об ухудшении механических свойств композиционных материалов после биодеградации является очень важным. Физико-механические испытания не всегда могут быть чувствительны к изменениям в материале после воздействия микроорганизмов [23]. Грибы более агрессивно атакуют армированные ПКМ в течение более длительного периода, в отличие от бактерий, которые действуют в течение короткого времени [34].

В работе [14] показаны попытки определить механические изменения в образцах из ПКМ после воздействия грибковой культуры. Однако значительных механических изменений после 120 дней воздействия обнаружено не было. Сделано предположение, что необходимо использовать методологии, достаточно чувствительные для обнаружения поверхностных изменений. Акустические методы также предложены как средство обнаружения изменений физических свойств материалов [31].

Грибы могут проникать внутрь ПКМ, состоящих из фторированных полиимидных смол, армированных стекловолокном [16]. В работе [35] также показано заражение полиимидов грибами, которые встречаются в воздухе и на поверхности материалов. Существует мнение, что бактерии менее активны в отношении полиимидных смол, чем грибы [36]. Волокна в композиционном материале могут способствовать колонизации грибов, выступая в качестве капилляров для транспортировки питательных веществ, которые стимулируют обширную микробиологическую инвазию и колонизацию. Однако наличие грибов показывает снижение качества ПКМ только спустя 350 дней [21]. В работе [9] представлено исследование углеродных волокон и тканей после воздействия консорциума грибов, результаты которого показали, что грибы активно колонизировали поверхность.

В работе [23] изучено влияние грибов на стеклоуглепластик на основе эпоксидного связующего. Гибридные ПКМ тоже поражаются грибами. В работе [37] также рассмотрен гибридный стеклоуглепластик. Колонии грибов селились на поверхности ПКМ и локально проникали внутрь.

Известны исследования биodeградации арамидных волокон жуками *Anthrenus flavipes* и их личинками [38], которые поражают материалы, выполненные из кожи животных, шерсти и других натуральных тканей, а также из мягкой древесины. Через 20 дней после воздействия личинок *Anthrenus flavipes* биodeградацию невооруженным взглядом заметить было невозможно, однако результаты исследования с помощью микроскопа показали сильную структурную деформацию волокон.

В работе [39] представлено исследование антимикробной активности фосфорсодержащих модифицированных и немодифицированной углеродных тканей. Показано, что модификация антимикробными препаратами усиливает антимикробную защиту волокон. Углеродные волокна также можно защищать с помощью ионов серебра [40].

Кроме того, предполагают, что микроорганизмы могут попасть в ПКМ во время производства и хранения. Ухудшение свойств материалов наблюдали у армированных ПКМ, у которых преобладали грибковые загрязнения из-за их нестерильного хранения и производства [35].

В работе [41] показано выделение грибов из изоляционных материалов, изготовленных из стекловолокна. Сделано предположение, что микробное заражение могло произойти в процессе производства. В статье [16] предложен аналогичный источник микробного загрязнения композиционных материалов. О разложении силанового поверхностно-активного вещества на стекловолокне при использовании смеси анаэробных микроорганизмов представлено в работе [33]. Обнаружить разложение эпоксидных смол или виниловых эфиров не удалось. Следует отметить, что микробный консорциум, использованный в их исследовании, активен по отношению к металлам и обычно не встречается на полимерах.

Сообщается, что микроорганизмы обнаружены на поверхности космической станции «Мир». Биопленки представляют опасность для здоровья космонавтов. На станции обнаружили синегнойную палочку и наличие биodeградации полимерных материалов [22].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ также проводят исследования микробиологической стойкости образцов из полимерных материалов [42]. Результаты исследования показывают, что прочность при растяжении образцов, зараженных грибами, незначительно снижается (на ~4 %) по сравнению с контрольными образцами, что свидетельствует о минимальном уровне биodeградации образцов.

### Заключения

Армированные ПКМ – достаточно новые материалы, которые применяют в авиакосмической промышленности. Их потребление с каждым годом увеличивается, что требует срочной оценки биodeградируемости.

Наблюдение за биodeградацией армированных ПКМ показывает, что материалы могут обеспечивать питательными веществами микроорганизмы для их роста и развития в окружающей среде. Поэтому выбор более устойчивых материалов, типов волокон, химических веществ для покрытия волокон и изготовления смол имеет важное значение при их долгосрочном использовании в космосе и авиации.

Незначительные химические изменения в локализованных областях ПКМ, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов, могут резко снизить производительность материала и ослабить его физические свойства.

Микроорганизмы колонизируются на поверхности полимерных материалов и ПКМ, армированных волокном [43]. Можно использовать различные методы, чтобы замедлить рост биопленок, например уменьшить относительную влажность воздуха, применить УФ-излучение и биоциды. Использование биоцидов, в свою очередь, требует тщательной оценки на предмет развития устойчивых популяций микроорганизмов.

В настоящее время остается нерешенным вопрос о влиянии биодegradации на механические свойства армированных ПКМ, хотя эксперименты по изучению этого явления проводили. Возможно, используемые методики не настолько чувствительны, чтобы заметить это влияние, а возможно, что биодegradация почти не влияет на механические свойства.

Знания о влиянии микроорганизмов на целостность ПКМ необходимы для оценки биоповреждений и для будущего развития устойчивых к этому воздействию материалов.

#### Список источников

1. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Материалы для освоения Арктики и холодных территорий // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 21.
2. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.01.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
3. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 2. Автоматизированная выкладка волокон (AFP) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.01.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-117-127.
4. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 3. Сравнение технологий ATL и AFP. Гибридная технология ATL/AFP // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.01.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-43-50.
5. Белинис П.Г., Донецкий К.И., Лукьяненко Ю.В., Рогожников В.Н., Майер Ю., Быстрикова Д.В. Объемно-армирующие цельнотканые преформы для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
6. Хрульков А.В., Тимошков П.Н., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы медико-биологического назначения (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. № 3–4 (30). Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 27.01.2022).
7. Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Особенности состава полимерной матрицы и схем армирования трансмиссионных валов из полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-85-96.
8. Agarwal B.D., Broutman L.T. Analysis and Performance of Fiber Composites. New York: John Wiley & Sons Inc., 1990. 562 p.
9. Gu J.D., Ford T.E., Throp K.E.G., Mitchell R. Microbial Degradation of Polymeric Materials // Tri-Service Conference on Corrosion. Orlando, 1994. P. 1–12.
10. Rose A.H. Microbial Biodeterioration. New York: Academic Press, 1981. 516 p.
11. Little B.J., Wagner P., Maki J.S. et al. Factors influencing the adhesion of microorganisms to surfaces // Journal of Adhesion. 1986. Vol. 20. P. 187–210.
12. Gu J.-D., Mitchell R. Biodeterioration // The Prokaryotes / ed. E. Rosenberg. New York: Springer-Verlag, 2013. P. 309–342.
13. Flemming H.C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials // Polymer Degradation and Stability. 1998. Vol. 59. P. 309–315.
14. Thorp K.E.G., Crasto A.S., Gu J.-D., Mitchell R. Biodegradation of composite materials // Proceedings of the Tri-Service Conference on Corrosion. Washington: U.S. Government Printing House, 1994. P. 303–314.

15. Davies P., Mazeas F., Csari P. Sea water aging of glass reinforced composites: shear behavior and damage modeling // *Journal of Composite Materials*. 2001. Vol. 35. P. 1343–1372.
16. Gu J.-D., Ford T.E., Thorp K.E.G., Mitchell R. Microbial Growth on Fiber Reinforced Composite Materials // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 1996. Vol. 39. P. 197–204.
17. Stroganov V.F., Kukoleva D.A., Akhmetshin A.S., Stroganov I.V. Biodeterioration of Polymers and Polymer Composite Materials // *Polymer Science: Series D. Glues and Sealing Materials*. 2009. Vol. 2. No. 3. P. 164–166.
18. Little B., Ray R., Wagner P. et al. Impact of biofouling on the electrochemical behavior of stainless steels in natural seawater // *Biofouling*. 1991. Vol. 3. P. 45–59.
19. Wagner P., Little B., Kevin R.H., Ray R.I. Biodegradation of Composite Materials // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 1996. Vol. 38. P. 125–132.
20. Pendry J.P. Microbially induced degradation of P55 graphite fibers // *Journal of The Electrochemical Society*. 1989. Vol. 136. P. 113.
21. Gu J.-D., Ford T.E., Thorp K.E.G., Mitchell R. Microbial deterioration of fiber reinforced composite materials // *International Conference on Microbial Induced Corrosion*. Texas: NACE International, 1995. P. 439–460.
22. Gu J.-D., Roman M., Esselman T., Mitchell R. The role of microbial biofilms in deterioration of space station candidate materials // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 1998. Vol. 41. P. 25–33.
23. Gu J.-D., Lu C., Thorp K.E.G. et al. Fiber-reinforced polymeric composites are susceptible to microbial degradation // *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 1997. Vol. 18. P. 364–369.
24. Upsher F.J. Microbial attack on materials // *Proceedings The Royal Australian Chemical Institute*. 1976. Vol. 43–44. P. 173–176.
25. Tucker W.C., Brown R. Blister formation on graphite/polymer composites galvanically coupled with steel in seawater // *Journal of Composite Materials*. 1989. Vol. 23. P. 389–395.
26. Белик Е.С., Рудакова Л.В., Куликова Ю.В. и др. Оценка эффективности биодegradации полимерных композиционных материалов // *Вестник НВГУ*. 2017. № 4. С. 111–118.
27. Сакаева Э.Х., Куликова Ю.В., Рудакова Л.В. Биодеструкция полимерных композиционных материалов микроскопическими грибами // *Теоретическая и прикладная экология*. 2018. № 4. С. 68–75.
28. Imam M.A., Breister A.M., Zhou Zh. et al. Elucidating the Impact of Microbial Interactions on Fiber-Reinforced Polymer Composites // *35th Technical Conference of the American Society for Composites*. 2020. Vol. 1. P. 475–486.
29. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // *Journal of Physics: Conference Ser. «International Conference on Engineering Systems 2020»*. 2020. P. 012031.
30. 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 Ser. «International Conference on Engineering Systems 2020»*. 2020. P. 012029.
31. Wagner P., Ray R., Hart K., Little B. Microbiological degradation of stressed fiber-reinforced polymeric composites // *Materials Performance*. 1996. Vol. 35. P. 79–82.
32. Breister A.M., Imam M.A., Zhichao Zho et al. Soil microbiomes mediate degradation of vinyl ester-based polymer composites // *Communication Materials*. 2020. Vol. 1 (101). P. 1–15.
33. Wagner P.A., Ray R.I., Little B.J. Microbiologically Influenced Degradation of Fiber Reinforced Polymeric Composites // *Materials Performance*. 1996. Vol. 33. No. 4. P. 46–49.
34. Gu J.D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007. Vol. 59. P. 170–179.
35. Gu J.-D., Gu J.-G., Liu J., Cheng S.-P. Sensitive Detection on Polyimides Degradation by Microorganisms Using Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Microbes and Environments*. 2002. Vol. 17. No. 2. P. 105–112.
36. Gu J.-D. Biodeterioration of synthetic polymeric materials: A review // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2003. Vol. 52. P. 69–91.

37. Mitchell R. A Study of Microbial Deterioration of Fiber Reinforced Composites and Protective Coatings. Washington DC: Air Force Office of Scientific Research, 1998. 22 p.
38. Triverdi J.P., Chatterjee R.C. Biodeterioration of aramid fibre by *Anthrenus flavipes* // *Journal of Materials Science Letters*. 1989. Vol. 8. P. 605–607.
39. Соловский М.В., Дубкова В.И., Крутько Н.П. и др. Антимикробная активность углеволокнистых тканей, модифицированных полимерным комплексом антибиотика гентамицина // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2009. Т. 45. № 2. С. 248–251.
40. Жуковский В.А., Хохлова В.А., Анущенко Т.Ю. и др. Серебросодержащие антимикробные материалы на основе углеродных и поливинилиденфторидных волокон // *Российский химический журнал*. 2011. Т. 55. № 3. С. 24–27.
41. Ezeonu I.M., Noble J.A., Simmons R.B. et al. Effect of relative humidity on fungal colonization of fiberglass insulation // *Applied and Environmental Microbiology*. 1994. Vol. 60. P. 2149–2151.
42. Кривушина А.А., Севастьянов Д.В., Шейн Е.А., Дасковский М.И., Усагава З., Авиллейра Г.П., Батиста М.Г. Исследование деструктивного воздействия штаммов микромицетов, выделенных в климатических условиях Республики Куба, на пленочные полимерные материалы // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-141-150.
43. Кривушина А.А., Старцев В.О. Микромицеты-деструкторы полимерных материалов среди экстремофильных микроорганизмов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 1 (107). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.01.2022). DOI: 10.18557/2307-6046-2022-0-1-123-134.

#### References

1. Buznik V.M., Kablov E.N. Materials for the development of the Arctic and cold territories. *Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 21.
2. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 1. Automated Tape Laying (ATL). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
3. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 2. Automated Fiber Placement (AFP). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-117-127.
4. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 3. Comparison of ATL and AFP technologies. Hybrid technology of ATL/AFP. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-43-50.
5. Belinis P.G., Donetskiy K.I., Lukyanenko Yu.V., Rogozhnikov V.N., Mayer Yu., Bystrikova D.V. Volume reinforcing solid-woven preforms for manufacturing of polymer composite materials (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
6. Khrulkov A.V., Timoshkov P.N., Yazvenko L.N., Usacheva M.N. Composite materials for medical and biological purposes (review). *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2018, no. 3–4 (30), paper no. 05. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: January 27, 2022).
7. Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Features of the structure and reinforcement transmission shafts made of polymer composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 9. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-85-96.
8. Agarwal B.D., Broutman L.T. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1990, 562 p.

9. Gu J.D., Ford T.E., Thorp K.E.G., Mitchell R. Microbial Degradation of Polymeric Materials. *Tri-Service Conference on Corrosion*. Orlando, 1994, pp. 1–12.
10. Rose A.H. *Microbial Biodeterioration*. New York: Academic Press, 1981, 516 p.
11. Little B.J., Wagner P., Maki J.S. et al. Factors influencing the adhesion of microorganisms to surfaces. *Journal of Adhesion*, 1986, vol. 20, pp. 187–210.
12. Gu J.-D., Mitchell R. Biodeterioration. *The Prokaryotes*. Ed. E. Rosenberg. New York: Springer-Verlag, 2013, pp. 309–342.
13. Flemming H.C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, vol. 59, pp. 309–315.
14. Thorp K.E.G., Crasto A.S., Gu J.-D., Mitchell R. Biodegradation of composite materials. *Proceedings of the Tri-Service Conference on Corrosion*. Washington: U.S. Government Printing House, 1994, pp. 303–314.
15. Davies P., Mazeas F., Csari P. Sea water aging of glass reinforced composites: shear behavior and damage modeling. *Journal of Composite Materials*, 2001, vol. 35, pp. 1343–1372.
16. Gu J.-D., Ford T.E., Thorp K.E.G., Mitchell R. Microbial Growth on Fiber Reinforced Composite Materials. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1996, vol. 39, pp. 197–204.
17. Stroganov V.F., Kukoleva D.A., Akhmetshin A.S., Stroganov I.V. Biodeterioration of Polymers and Polymer Composite Materials. *Polymer Science: Series D. Glues and Sealing Materials*, 2009, vol. 2, no. 3, pp. 164–166.
18. Little B., Ray R., Wagner P. et al. Impact of biofouling on the electrochemical behavior of stainless steels in natural seawater. *Biofouling*, 1991, vol. 3, pp. 45–59.
19. Wagner P., Little B., Kevin R.H., Ray R.I. Biodegradation of Composite Materials. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1996, vol. 38, pp. 125–132.
20. Pendrys J.P. Microbially induced degradation of P55 graphite fibers. *Journal of The Electrochemical Society*, 1989, vol. 136, pp. 113.
21. Gu J.-D., Ford T.E., Thorp K.E.G., Mitchell R. Microbial deterioration of fiber reinforced composite materials. *International Conference on Microbial Induced Corrosion*, NACE International, 1995, pp. 439–460.
22. Gu J.-D., Roman M., Esselman T., Mitchell R. The role of microbial biofilms in deterioration of space station candidate materials. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1998, vol. 41, pp. 25–33.
23. Gu J.-D., Lu C., Thorp K.E.G. et al. Fiber-reinforced polymeric composites are susceptible to microbial degradation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 1997, vol. 18, pp. 364–369.
24. Upsher F.J. Microbial attack on materials. *Proceedings The Royal Australian Chemical Institute*, 1976, vol. 43–44, pp. 173–176.
25. Tucker W.C., Brown R. Blister formation on graphite/polymer composites galvanically coupled with steel in seawater. *Journal of Composite Materials*, 1989, vol. 23, pp. 389–395.
26. Belik E.S., Rudakova L.V., Kulikova Yu.V. Evaluation of the effectiveness of biodegradation of polymer composite materials. *Vestnik NVGU*, 2017, no. 4, pp. 111–118.
27. Sakaeva E.Kh., Kulikova Yu.V., Rudakova L.V. Biodegradation of polymeric composite materials by microscopic fungi. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, 2018, no. 4, pp. 68–75.
28. Imam M.A., Breister A.M., Zhou Zh. et al. Elucidating the Impact of Microbial Interactions on Fiber-Reinforced Polymer Composites. *35th Technical Conference of the American Society for Composites*, 2020, vol. 1, pp. 475–486.
29. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Conference Ser.: International Conference on Engineering Systems 2020*, 2020, pp. 12–31.
30. 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 Ser.: International Conference on Engineering Systems 2020*, 2020, pp. 12–29.
31. Wagner P., Ray R., Hart K., Little B. Microbiological degradation of stressed fiber-reinforced polymeric composites. *Materials Performance*, 1996, vol. 35, pp. 79–82.

32. Breister A.M., Imam M.A., Zhichao Zho et al. Soil microbiomes mediate degradation of vinyl ester-based polymer composites. *Communication Materials*, 2020, vol. 1 (101), pp. 1–15.
33. Wagner P.A., Ray R.I., Little B.J. Microbiologically Influenced Degradation of Fiber Reinforced Polymeric Composites. *Materials Performance*, 1996, vol. 33, no. 4, pp. 46–49.
34. Gu J.D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, vol. 59, pp. 170–179.
35. Gu J.-D., Gu J.-G., Liu J., Cheng S.-P. Sensitive Detection on Polyimides Degradation by Microorganisms Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Microbes and Environments*, 2002, vol. 17, no. 2, pp. 105–112.
36. Gu J.-D. Biodeterioration of synthetic polymeric materials: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, vol. 52, pp. 69–91.
37. Mitchell R. *A Study of Microbial Deterioration of Fiber Reinforced Composites and Protective Coatings*. Washington DC: Air Force Office of Scientific Research, 1998, 22 p.
38. Triverdi J.P., Chatterjee R.C. Biodeterioration of aramid fibre by *Anthrenus flavipes*. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, vol. 8, pp. 605–607.
39. Solovskii M.V., Dubkova V.I., Krutko N.P. Antimicrobial activity of carbon fiber tissues modified with a polymeric complex of the antibiotic gentamicin. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 248–251.
40. Zhukovsky V.A., Khokhlova V.A., Anushchenko T.Yu. Silver-containing antimicrobial materials based on carbon and polyvinylidene fluoride fibers. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2011, vol. 55, no. 3, pp. 24–27.
41. Ezeonu I.M., Noble J.A., Simmons R.B. et al. Effect of relative humidity on fungal colonization of fiberglass insulation. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, vol. 60, pp. 2149–2151.
42. Krivushina A.A., Sevastyanov D.V., Shein E.A., Daskovsky M.I., Usagawa Z., Avilleira G.P., Batista M.G. Study for destructive influence of micromycete strains, isolated under climatic conditions of the Republic of Cuba, on polymer film materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 31, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-141-150.
43. Krivushina A.A., Startsev V.O. Micromycetes-destroyers of polymeric materials among extremophilic microorganisms (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: 31 January, 2022). DOI: 10.18557/2307-6046-2022-0-1-123-134.

#### Информация об авторах

**Усачева Мария Николаевна**, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Хрульков Александр Владимирович**, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

#### Information about the authors

**Maria N. Usacheva**, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Alexander V. Khrulkov**, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

Статья поступила в редакцию 17.02.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 22.02.2022.  
The article was submitted 17.02.2022; approved and accepted for publication after reviewing 22.02.2022.