

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-138-148

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К БИОДЕСТРУКЦИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ*

Часть 2. Образцы и методы их анализа

В.Ю. Ермишев¹, А.Б. Лаптев¹, В.О. Старцев¹

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

Аннотация. Представлен краткий сравнительный анализ отечественных и зарубежных стандартов испытаний неметаллических материалов при взаимодействии с микроорганизмами. Приведены лабораторные методы анализа степени биодеструкции материалов, в том числе используемые в стандартах испытаний синтетических полимеров. Показано значение физических размеров образцов полимеров для поиска и испытаний штаммов микроорганизмов на способность к использованию химической составляющей материала в качестве питательного субстрата.

Ключевые слова: биодеструкция, бактериальные штаммы, ферментативные реакции, синтетические полимерные материалы, биоразлагаемые полимеры (БПИ), форм-фактор образцов

Для цитирования: Ермишев В.Ю., Лаптев А.Б., Старцев В.О. Особенности оценки стойкости полимерных материалов к биодеструкции в лабораторных условиях. Часть 1. Образцы и методы их анализа // Труды ВИАМ. 2023. № 8 (126). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-138-148.

Scientific article

PECULIARITIES OF ASSESSING THE RESISTANCE OF POLYMERIC MATERIALS TO BIODEGRADATION IN LABORATORY CONDITIONS

Part 2. Samples and methods for their analysis

V.Yu. Ermishev¹, A.B. Laptev¹, V.O. Startsev¹

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

Abstract. Presents a brief comparative analysis of domestic and foreign standards for testing non-metallic materials when interacting with microorganisms. Laboratory methods for analyzing the degree of biodegradation of materials used, among other things, in the test standards for synthetic polymers, are given. The significance of the physical dimensions of polymer samples for the search and testing of microorganism strains for the ability to use the chemical component of the material as a nutrient substrate is shown.

Keywords: biodegradation, bacterial strains, enzymatic reactions, synthetic polymer materials, biodegradable polymers (BDP), sample form factor

For citation: Ermishev V.Yu., Laptev A.B., Startsev V.O. Peculiarities of assessing the resistance of polymeric materials to biodegradation in laboratory conditions. Part 2. Samples and methods for their analysis. *Trudy VIAM*, 2023, no. 8 (126), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-138-148.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 7 (125), 2023.

Введение

В настоящее время разрабатывается большое количество вариантов технологических решений по ликвидации последствий загрязнений бытовыми и промышленными отходами, в том числе с использованием биотехнологий. Возможность утилизации полимерных материалов микроорганизмами зависит от множества условий и факторов [1–4]. Молекулы полимеров, взаимодействующие с водой, могут быть подвергнуты биодеструкции [1–5], в то же время полимеры, в которых отсутствуют гидролизуемые функциональные группы, подвергаются биодеструкции только с использованием специализированных штаммов и условий экспонирования [4–7].

Для разработки методов оценки биодеструкции различных материалов ускоренными лабораторными методами необходимо с высокой степенью достоверности определять воздействие именно микрофлоры на образцы [7, 8].

Цель второй части обзора – определение методов анализа изменения структуры и химического состава образцов полимерных материалов, а также оптимальной формы образцов.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Сравнение отечественных и зарубежных стандартов испытаний полимерных материалов на стойкость к воздействию микроорганизмов

Изучение деструктивного воздействия штаммов микромицетов проводят в основном по двум методикам – ГОСТ 9.049–91, метод 1 и ASTM G21-15 [9]. Данные методы основаны на визуальной оценке степени обрастания поверхности материала микрогрибами. Воздействие морской воды и биообрастателей регламентируется стандартом ASTM D4939–89 [10]. Стандарты распространяются на лакокрасочные покрытия (ЛКП) и их испытания в морской среде, однако ГОСТ требует проведения испытания ЛКП, нанесенных на металлические материалы, а ASTM – на металлические и неметаллические материалы. В ГОСТ регламентируется продолжительность испытаний материалов в морской среде в течение одного года и двух лет, а в ASTM – в течение одного года для всех климатических сезонов. По ГОСТ требуется проведение испытаний в местах предполагаемой эксплуатации, а в ASTM такое требование отсутствует. При обработке результатов испытаний по ГОСТ используют шкалу обрастания микрогрибами, в ASTM – методику обсчета результатов. Продолжительность испытаний по ГОСТ и ASTM одинакова – не менее одного года или в течение всех климатических сезонов.

Сравнительные испытания фунгицидов регламентируют ГОСТ 9.803–88 [11] и иностранные стандарты ASTM E2111-05 [12], ASTM E2783-11 [13], ASTM E645-13 [14]. При проведении испытаний по ГОСТ регламентируется применение большого количества видов грибов и различных концентраций фунгицидов. Отличаются продолжительности проведения испытаний: по ГОСТ – не более 42 сут с осмотром не реже раз в 7 сут; по ASTM – от 5 до 30 сут в зависимости от питательной среды.

Испытания микробиологической стойкости ЛКП в лабораторных условиях на воздействие микромицетов регламентируются отечественными (ГОСТ 9.050–75 [15], ГОСТ 9.058–75 [16]) и иностранными стандартами (ASTM D4610-98, ASTM D5588-97 [17], ASTM D5590-00 [18]). По ГОСТ регламентируется проведение оценки стойкости ЛКП к плесневым грибам по интенсивности их роста и степени разрушения покрытия, а в ASTM устанавливаются наличие грибков или водорослей на ЛКП, а также методы

их удаления и определение относительной стойкости ЛКП. В отечественных и иностранных стандартах отличаются подготовка питательных сред и образцов к проведению испытаний, а также их размеры. Если ГОСТ регламентирует конкретные размеры образцов (50×50 или 60×40 мм) при проведении испытаний, то в ASTM такие требования не предъявляются. По ГОСТ прописывается применение 10 видов грибов при проведении испытаний, а в ASTM – всего 3 вида. Режим проведения испытаний аналогичен: температура 28 °С, относительная влажность 90 %, продолжительность приблизительно 4 недели (28 сут), оценка результатов испытаний – визуальный осмотр.

Проведение испытаний на микробиологическое разрушение тканей в лабораторных условиях регламентируют отечественный стандарт ГОСТ 9.060–75 [19] и зарубежные стандарты ASTM D7475-20 и ISO 17556–2012 [20]. Регламентируется проведение испытаний на стойкость к аэробным микроорганизмам почвенной микрофлоры. Требования к среде проведения испытаний, составу грунта, температуре и контейнеру для проведения испытаний одинаковы по отечественным и зарубежным стандартам. Однако продолжительность по ГОСТ составляет 10 сут, а по ASTM и ISO: 28 сут.

Проведение испытаний вододиспергируемых смазочно-охлаждающих жидкостей на воздействие бактерий и грибов в лабораторных условиях регламентируют отечественный стандарт ГОСТ 9.085–78 [21] и иностранный стандарт ASTM E2694-21. Принципиальное отличие в стандартах, заключается в определении по ГОСТ стойкости с выдержкой смазочно-охлаждающих жидкостей, зараженных бактериями и грибами, в оптимальных для их роста условиях, в ASTM – с определением содержания аденозинтрифосфата. По ГОСТ определяются количество видов грибов для испытаний и несколько методов их проведения, в ASTM такие требования отсутствуют. Отличается также и обработка результатов: по ГОСТ обрастание оценивают по бальной шкале, а в ASTM – по содержанию аденозинтрифосфата в образце.

Определение эффективности антибактериальных присадок для топлива регламентируется отечественным стандартом ГОСТ 9.023–74 [22] и иностранным стандартом ASTM E1259-16 [23]. В стандартах представлены различные методики подготовки к проведению испытаний, которые отличаются количеством видов грибов, применяемых в испытаниях: 5 – в ГОСТ, а 3 – в ASTM. Различается также обработка результатов: по ГОСТ регламентируется визуальный осмотр, в ASTM сравнивается количество микроорганизмов с контрольным образцом.

Проведение испытаний на микробиологическую стойкость регламентируется отечественным стандартом ГОСТ 9.049–91 [24] и иностранными стандартами ASTM C1338-08 [25], ASTM G21-15 [26], ASTM D4783-01 [27]. Отечественный ГОСТ и иностранные стандарты методически близки, но отличаются подготовкой суспензии спор и применяемых микроорганизмов. Режимы проведения испытаний в ГОСТ и иностранных стандартах одинаковы вследствие выбора оптимальных условий для роста организмов. Различается обработка результатов испытаний: ГОСТ регламентирует бальную систему, в ASTM сравниваются образцы, прошедшие испытания, с контрольными.

Перечисленные стандарты и соответствующие методы исследований процессов биодеструкции включают в себя два основных типа – это исследование в натуральных условиях без добавления специальных питательных сред и оценка биостойкости в лабораторных условиях на специальных питательных средах. Итогом данных испытаний является определение количества пораженных участков материала и/или количество выросших клеток микрогрибов и бактерий.

Главное при проведении стандартных исследований – определение роста микроорганизмов, а не изменение свойств (биодеструкция) самих материалов.

Методы исследования степени биодеструкции материалов

Разработка методов оценки степени деструкции собственно материала привела к созданию стандартов испытаний различных биоразлагаемых полимеров (БРП) – поливинилового спирта, оксида полиэтилена, полилактата, хитозана, поликапролактона, крахмала и др., для проверки их способности к биоразрушению в присутствии специально подобранных штаммов микроорганизмов.

Метод абсорбции диоксида углерода. В частности, могут представлять интерес испытания, в которых проводят косвенную оценку степени разрушаемости материала микроорганизмами, основываясь на показателях уровня диоксида углерода или кислорода. Например, в стандарте испытаний ISO 14855-1999 [28], в том числе, описан метод анализа высвобожденного углекислого газа в процессе ферментации пленок БРП микроорганизмами в минеральной среде, где в качестве единственного или основного источника углерода служит пленка полимерного материала (см. рисунок).

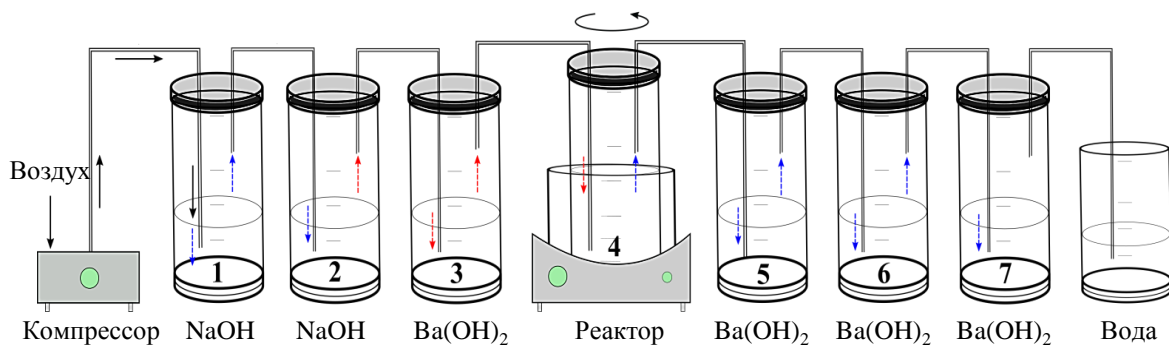
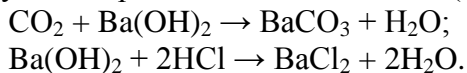


Схема устройства, позволяющего определить количество CO_2 , получаемого в процессе деструкции биоразлагаемого материала:

\rightarrow – CO_2 ; \rightarrow – воздух без CO_2

Устройство состоит из воздушной помпы, колб для поглощения углекислого газа из воздуха, биореактора и колб для поглощения высвобождаемого в процессе ферментации диоксида углерода. Воздух пропускают через абсорбционные колбы 1–2, содержащие раствор NaOH , для удаления неорганического CO_2 из воздуха. Далее воздух, свободный от CO_2 , поступает в реактор (колба 4) с культурой микроорганизмов в минеральной среде и пластиной испытываемого материала. В процессе ферментации в реакторе поддерживают оптимальную для роста микроорганизмов температуру при постоянном перемешивании ферментационной среды. Органический диоксид углерода, полученный в результате ферментации материала, снова абсорбируется в колбах 5–7 раствором Ba(OH)_2 в виде карбоната бария BaCO_3 . Раствор гидроксида бария в колбе 3 служил в качестве индикатора отсутствия CO_2 в подаваемом в ферментер воздухе. Количество поглощенного таким образом органического CO_2 в колбах 5–7 можно определить путем титрования оставшегося Ba(OH)_2 с соляной кислотой:



Для подсчета величины абсолютного показателя уровня биодеструкции используют отношение теоретического содержания CO_2 в исходной навеске материала и полученного в результате биоконверсии [28].

Инкубирование с ультрафиолетовым излучением. Образцы полимеров инкубируют с микроорганизмами – потенциальными деструкторами, периодически подвергая ультрафиолетовому излучению для естественной деструкции поверхностного слоя –

старения. Обычно старение материала в течение нескольких дней идет интенсивно, затем замедляется. Биодеструкция при такой постановке опыта сопровождается как потерей массы образцов, так и снижением молекулярной массы полимерных молекул. Эти параметры являются оценочными [29].

Методы выдержки образцов полимеров в компосте. Эти методы регламентируются рядом стандартов – ASTM D5338-15 [30], ASTM D5509-96 [31]. Сущность метода заключается в фиксации количества выделяющегося CO_2 во время экспозиции.

Метод радиоизотопных меток. Суспензию микроорганизмов выдерживают в радиоактивной среде паров тритиевой воды, после чего полимерные материалы заражают микроорганизмами с радиоактивной меткой. Накопление радиоактивного изотопа полимерным материалом фиксируется и по интенсивности сигнала сцинтилляционного счетчика можно судить о степени проникновения микроорганизмов в материал [32]. С использованием данного метода также можно оценивать степень усвоения полимерного материала грибами и бактериями при инкубировании материала, насыщенного тритием. В этом случае увеличение радиоактивного фона микроорганизмов свидетельствует о поглощении ими полимера [33].

Люминисцентные и спектральные методы. Биоломинесцентный метод основан на принципе реакции люциферин-люциферазной системы, интенсивность свечения которой пропорциональна концентрации аденозинтрифосфата в исследуемой пробе. Концентрация аденозинтрифосфата во всех живых клетках одинакова и составляет ~0,5 % сухой массы.

Инфракрасная спектроскопия позволяет выявить основные спектры поглощения функциональных групп белков и определить наличие тех или иных белковых структур.

Тонкослойная хроматография позволяет определить концентрацию карбоновых кислот в жидкой пробе выросших на поверхности биоотложений.

Газожидкостная хроматография позволяет оценивать и идентифицировать продукты жизнедеятельности микроорганизмов [34–36].

Молекулярно-биологические методы. Полимеразная цепная реакция в реальном времени (ПЦР-РВ от англ. Real-time PCR – qPCR) – лабораторный метод, основанный на методе ПЦР, позволяющий определять присутствие целевой нуклеотидной последовательности в образце и измерять количество ее копий. Количество амплифицированной ДНК измеряется после каждого цикла амплификации с помощью флуоресцентных меток. Оценка может быть количественной – измерение количества копий матрицы, а также относительной – измерение относительно внесенной ДНК или дополнительных калибровочных генов. Если известна видовая принадлежность микроорганизмов, применяемых для испытаний материалов, то на основе калибровочных данных стандартных образцов этих культур с помощью ПЦР-РВ можно весьма точно измерить приращение плотности культуры, происходящее по мере уменьшения массы материала в процессе испытаний [37].

Провести подсчет клеток можно и классическим методом кратного посева на соответствующую виду микроорганизма питательную среду с дальнейшим подсчетом колоний в штучках. В отличие от приведенного ранее метода ПЦР-РВ, метод подсчета колоний менее точен, может приводить к ошибкам и артефактам, кроме этого занимает существенно больше времени.

Микроскопия. Световая микроскопия позволяет оценить степень обрастания материала по наличию колоний микроорганизмов на его поверхности – например, некоторые колонии грибов могут быть различимы с учетом размеров их клеток, составляющих >10 мкм. Использование такого типа микроскопии также позволяет в целом оценить поверхностную эрозию материала. Методы электронной микроскопии дают

возможность детально просканировать внешнюю диффузионно-кинетическую область поверхности, определив характер и профиль эрозии поверхностного слоя, отметить места расположения бактериальных биопленок и отдельных микроорганизмов в местах попадания влаги в разрушенную структуру материала [38].

Форм-фактор образцов для исследования процессов биодеструкции

Биодеструкция, так же как любой процесс деструкции в результате коррозии или старения, начинается с поверхности материала. Чем больше площадь поверхности полимера, тем быстрее должна происходить биодеструкция. В работе [39] описан метод исследования биодеструкции на порошках различной крупности. Порошки поликапролактона (PCL) готовили из гранул PCL с использованием вращающегося механического смесителя – их разделяли с помощью сит с количеством 60 и 120 ячеек на четыре класса: 0–125, 125–250, 0–250 и 250–500 мкм. Испытания на биодеградацию порошков PCL и порошков целлюлозы в водном растворе при температуре 25 °С проводили с использованием кулометра в соответствии со стандартом ISO 14851–2022. Испытания на биодеградацию порошков PCL и целлюлозы в контролируемом компосте при температуре 58 °С проведены Mitsui Chemical Analysis and Consulting Service, Inc. в соответствии с ISO 14855-1:2012 и с использованием прибора Microbial Oxidative Degradation Analyzer (MODA) в соответствии с ISO/DIS 14855-2:2018. Порошки PCL подвергали более быстрому биологическому разложению, чем порошки целлюлозы. Тест на ферментативную деградацию порошков PCL различных классов проведен с использованием фермента липазы PS. В данном случае порошок PCL с меньшим размером частиц быстрее разлагался ферментом. Порошки PCL с регулируемыми размерами частиц от 125 до 250 мкм предложены в качестве эталонного материала для теста на биодеградацию.

Тесты на порошках позволяют достаточно быстро оценить процесс биодеструкции спектральными и химико-аналитическими методами. Однако для отслеживания процесса во времени, визуализации процесса и определения стадий и реакций биодеструкции используются плоские образцы материалов различной толщины – от пленок толщиной 20–100 мкм до образцов толщиной 5–10 мм.

Именно на образцах в виде пленки впервые определен вид бактерий, приводящих к деструкции полиэтилентерефталата. С применением таких образцов можно использовать как спектральные и химико-аналитические методы, так и методы оптической и электронной микроскопии.

Исследование глубины проникновения микроорганизмов в толщу образца, а также объемных биоповреждений возможно только на образцах, имеющих достаточную для инструментальной оценки толщину.

Заключения

Для изучения фазы фрагментации полимерных материалов в природных средах наиболее подходящими способами анализа являются радиохимический метод и методы оптической и электронной микроскопии. При этом лучше использовать плоские или пленочные материалы.

На стадии ферментации наиболее подходящими методами исследования процессов биодеструкции являются спектральные методы на плоских и пленочных образцах.

Изучение скорости ассимиляции полимерных материалов целесообразно проводить с применением порошковых образцов методами фиксации изменения химического состава газов и питательных сред.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки. Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. 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). Ст. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
4. Webb H., Arnott J., Crawford R., Ivanova E. Plastic degradation and its environment alimplications with special reference to poly(ethylene terephthalate) // *Polymers*. 2013. Vol. 5. P. 1–18. DOI: 10.3390/polym5010001.
5. Ермишев В.Ю. Метаболические возможности бактерий в отношении синтетических углеводородов, используемых в производстве неметаллических материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 2 (120). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146.
6. Ohtake Y., Kobayashi T., Asabe H. et al. Oxidative degradation and molecular weight change of LDPE buried under bioactive soil for 32–37 years // *Journal Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 70. P. 1643–1648. DOI: 10.1002/291097-4622819981128.
7. Yang H., Chen Z.Q., Wang Y. et al. Composition and structure of microbialite ecosystems following the end-Permian mass extinction in South China // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. Vol. 308. P. 111–128. DOI: 10.1016/j.palaeo.2010.05.029.
8. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.
9. Яковенко Т.В., Бухарев Г.М., Бобырева Т.В., Пыхтин А.А., Опарина Л.А., Паршина Л.Н. Выбор биоцидных добавок для модификации пенополиуретанов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-34-41.
10. ASTM D4939-89. Standard Test Method for Subjecting Marine Antifouling Coating to Biofouling and Fluid Shear Forces in Natural Seawater. 2020. URL: <https://www.astm.org/d4939-89r20> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/D4939-89R20.
11. ГОСТ 9.803–88. Единая система защиты от коррозии и старения. Фунгициды. Метод определения эффективности. М.: Изд-во стандартов, 1998. 28 с.
12. ASTM E2111-12. Standard Quantitative Carrier Test Method to Evaluate the Bactericidal, Fungicidal, Mycobactericidal, and Sporocidal Potencies of Liquid Chemicals. 2018. URL: <https://www.astm.org/E2111-12r18> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/E2111-12R18.
13. ASTM E2783-11. Standard Test Method for Assessment of Antimicrobial Activity for Water Miscible Compounds Using a Time-Kill Procedure. Test method. 2016. URL: <https://www.astm.org/E2783-11r16> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/E2783-11R16.
14. ASTM E645-13. Standard Practice for Evaluation of Microbicides Used in Cooling Water Systems. 2018. URL: <https://www.astm.org/E645-13> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/E0645-13.
15. ГОСТ 9.050–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1976. 5 с.
16. ГОСТ 9.058–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные, древесина, ткани, бумага, картон. Методы испытаний на устойчивость к повреждению термитами. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.

17. ASTM D5588-97. Standard Test Method for Determination of the Microbial Condition of Paint, Paint Raw Materials, and Plant Areas. 2021. URL: <https://www.astm.org/D5588-97r21> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/D5588-97R21.
18. ASTM D5590-00. Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate. URL: <https://www.astm.org/D5590-00> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/D5590-00.
19. ГОСТ 9.060–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. М.: Изд-во стандартов, 1977. 10 с.
20. ISO 17556-2012. Plastics – Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved. 2019. URL: <https://www.iso.org/standard/56089> (дата обращения: 10.04.2023).
21. ГОСТ 9.085–78. Единая система защиты от коррозии и старения. Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость. М.: Изд-во стандартов, 1978. 5 с.
22. ГОСТ 9.023–74. Единая система защиты от коррозии и старения. Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищенных противомикробными присадками. М.: Изд-во стандартов, 1975. 5 с.
23. ASTM E1259-16. Standard Practice for Evaluation of Antimicrobials in Liquid Fuels Boiling Below 390 °C. 2018. URL: <https://www.astm.org/E1259-16> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/E1259-16.
24. ГОСТ 9.049–91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1991. 13 с.
25. ASTM C1338-08. Standard Test Method for Determining Fungi Resistance of Insulation Materials and Facings. 2014. URL: <https://www.astm.org/C1338-08> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/C1338-08.
26. ASTM G21-15. Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi. 2021. URL: <https://www.astm.org/G21-15e01> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/G0021-15R21E01.
27. ASTM D4783-01. Standard Test Methods for Resistance of Adhesive Preparations in Container to Attack by Bacteria, Yeast, and Fungi. 2021. DOI: 10.1520/D4783-01R21.
28. Lucas N., Bienaime C., Belloy C. et al. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques // *Chemosphere*. 2008. No. 4. P. 429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
29. Суворова А.И., Тюкова И.С. Биоразлагаемые системы: термодинамика, реологические свойства и биокоррозия // *Высокомолекулярные соединения*. 2008. Т. 50. № 7. С. 1162–1171.
30. ASTM D5338-15. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions. 2021. URL: <https://www.astm.org/D5338-15r21> (дата обращения: 10.04.2023). DOI: 10.1520/D5338-15R21.
31. ASTM D5509-96. Standard Practice for Exposing Plastics to a Simulated Compost Environment. URL: <https://www.astm.org/D5509-96> (дата обращения: 10.04.2023).
32. Аверина А.Е., Николаев Е.В. Применение метода радиоактивных индикаторов для изучения механизмов структурных изменений в полимерных материалах // *Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов*. Материалы III Всерос. науч.-техн. конф. (г. Геленджик, 19–20 июля 2018 г.). М.: ВИАМ, 2018. С. 7–21.
33. Voges R., Heys J.R., Moenius T. Preparation of compounds labeled with tritium and carbon-14. Wiley, 2009. P. 682.
34. Ledderose C., Bao Y., Zhang J., Junger W.G. Novel method for real-time monitoring of ATP release reveals multiple phases of autocrine purinergic signalling during immune cell activation // *Acta Physiologica*. 2015. Vol. 213. P. 334–345. DOI: 10.1111/apha.12435.
35. Cho M.H., Niles A., Huang R. et al. A bioluminescent cytotoxicity assay for assessment of membrane integrity using a proteolytic biomarker // *Toxicology in Vitro*. 2008. Vol. 22. P. 1099–1106. DOI: 10.1016/j.tiv.2008.02.013.

36. Moravec R.A., O'Brien M.A., Daily W.J. et al. Cell-based bioluminescent assays for all three proteasome activities in a homogeneous format // *Analytical Biochemistry*. 2009. Vol. 387. P. 294–302. DOI: 10.1016/j.ab.2009.01.016.
37. Zhang T., Herbert F. Application of real-time polymerase chain reaction for quantification of microorganisms in environmental samples // *Applied microbiology and biotechnology*. 2006. Vol. 70. P. 281–289. DOI: 10.1007/s00253-006-0333-6.
38. Zislis T., Mark D.E., Cerbas E.L., Hollinger J.O. Scanning electron microscopic study of cell attachment to biodegradable polymer implants // *Journal Oral Implantology*. 1989. Vol. 15. P. 160–167.
39. Funabashi M., Ninomiya F., Kunioka M. Biodegradation of Polycaprolactone Powders Proposed as Reference Test Materials for International Standard of Biodegradation Evaluation Method // *Journal of polymers and the environment*. 2007. Vol. 15. P. 7–17. DOI: 10.1007/s10924-006-0041-4.

References

1. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 29, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
4. Webb H., Arnott J., Crawford R., Ivanova E. Plastic degradation and its environment implications with special reference to poly(ethylene terephthalate) // *Polymers*, 2013, vol. 5, pp. 1–18. DOI: 10.3390/polym5010001.
5. Ermishev V.Yu. Metabolic possibilities of bacteria with respect to synthetic hydro-carbons used in the production of non-metallic materials (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 24, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146.
6. Ohtake Y., Kobayashi T., Asabe H. et al. Oxidative degradation and molecular weight change of LDPE buried under bioactive soil for 32–37 years // *Journal Applied Polymer Science*, 1998, vol. 70, p. 1643–1648. DOI: 10.1002/291097-4622819981128.
7. Yang H., Chen Z.Q., Wang Y. et al. Composition and structure of microbialite ecosystems following the end-Permian mass extinction in South China // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, vol. 308, pp. 111–128. DOI: 10.1016/j.palaeo.2010.05.029.
8. Laptev A.B., Nikolaev E.V., Kurshev E.V., Goryashnik Yu.S. Features of biodegradation of thermoplastics based on polyesters in different climatic zones. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 15, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.
9. Yakovenko T.V., Bukharev G.M., Bobyreva T.V., Pykhtin A.A., Oparina L.A., Parshina L.N. Biocidal additives selection for foamed polyurethanes modification. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 18, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-34-41.
10. ASTM D4939-89. *Standard Test Method for Subjecting Marine Antifouling Coating to Biofouling and Fluid Shear Forces in Natural Seawater*, 2020. Available at: <https://www.astm.org/d4939-89r20> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/D4939-89R20.
11. State Standard 9.803–88. *A unified system of protection against corrosion and aging. Fungicides. Method for determining effectiveness*. Moscow: Publishing House of Standards, 1998, 28 p.

12. ASTM E2111-12. *Standard Quantitative Carrier Test Method to Evaluate the Bactericidal, Fungicidal, Mycobactericidal, and Sporicidal Potencies of Liquid Chemicals*, 2018. Available at: <https://www.astm.org/E2111-12r18> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/E2111-12R18.
13. ASTM E2783-11. *Standard Test Method for Assessment of Antimicrobial Activity for Water Miscible Compounds Using a Time-Kill Procedure. Test method*, 2016. Available at: <https://www.astm.org/E2783-11r16> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/E2783-11R16.
14. ASTM E645-13. *Standard Practice for Evaluation of Microbicides Used in Cooling Water Systems*, 2018. Available at: <https://www.astm.org/E645-13> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/E0645-13.
15. State Standard 9.050–75. *A unified system of protection against corrosion and aging. Lacoclance coatings. Methods of laboratory tests on resistance to molds*. Moscow: Publishing house of standards, 1976, 5 p.
16. State Standard 9.058–75. *A unified system of protection against corrosion and aging. The materials are polymer, wood, fabric, paper, cardboard. Testing methods for resistance to termite damage*. Moscow: Publishing house of standards, 1976, 9 p.
17. ASTM D5588-97. *Standard Test Method for Determination of the Microbial Condition of Paint, Paint Raw Materials, and Plant Areas*, 2021. Available at: <https://www.astm.org/D5588-97r21> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/D5588-97R21.
18. ASTM D5590-00. *Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate*. Available at: <https://www.astm.org/D5590-00> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/D5590-00.
19. State Standard 9.060–75. *A unified system of protection against corrosion and aging. Fabrics. The method of laboratory tests for resistance to microbiological destruction*. Moscow: Publishing House of Standards, 1977, 10 p.
20. ISO 17556-2012. *Plastics – Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolve*, 2019. Available at: <https://www.iso.org/standard/56089> (accessed: April 10, 2023).
21. State Standard 9.085–78. *A unified system of protection against corrosion and aging. Lubents lubricants. Testing methods for bio resistance*. Moscow: Publishing House of Standards, 1978, 5 p.
22. State Standard 9.023–74. *A unified system of protection against corrosion and aging. Oil fuels. The method of laboratory tests of bio resistance of fuels protected by antimicrobial additives*. Moscow: Publishing house of standards, 1975, 5 p.
23. ASTM E1259-16. *Standard Practice for Evaluation of Antimicrobials in Liquid Fuels Boiling Below 390 °C*, 2018. Available at: <https://www.astm.org/E1259-16> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/E1259-16.
24. State Standard 9.049–91. *A unified system of protection against corrosion and aging. The materials are polymer and their components. Methods of laboratory tests on resistance to mold mushrooms*. Moscow: Publishing house of standards, 1991, 13 p.
25. ASTM C1338-08. *Standard Test Method for Determining Fungi Resistance of Insulation Materials and Facings*, 2014. Available at: <https://www.astm.org/C1338-08> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/C1338-08.
26. ASTM G21-15. *Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi*, 2021. Available at: <https://www.astm.org/G21-15e01> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/G0021-15R21E01.
27. ASTM D4783-01. *Standard Test Methods for Resistance of Adhesive Preparations in Container to Attack by Bacteria, Yeast, and Fungi*, 2021. DOI: 10.1520/D4783-01R21.
28. Lucas N., Bienaime C., Belloy C. et al. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques // *Chemosphere*, 2008, no. 4, p. 429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
29. Suvorova A.I., Tyukova I.S. Biodegradable systems: thermodynamics, rheological properties and biocation // *Vysokomolekulyarnye soyedineniya*, 2008, vol. 50, no. 7, pp. 1162–1171.
30. ASTM D5338-15. *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions*, 2021. Available at: <https://www.astm.org/D5338-15r21> (accessed: April 10, 2023). DOI: 10.1520/D5338-15R21.

31. ASTM D5509-96. *Standard Practice for Exposing Plastics to a Simulated Compost Environment*. Available at: <https://www.astm.org/D5509-96> (accessed: April 10, 2023).
32. Averina A.E., Nikolaev E.V. The use of the method of radioactive indicators to study the mechanisms of structural changes in polymeric materials // *Climate 2018: issues of forecasting corrosion, aging and biopersion of materials: Materials III All-Rus. Sci.-tech. Conf.* (Gelendzhik, July 19–20, 2018). Moscow: VIAM, 2018, pp. 7–21.
33. Voges R., Heys J.R., Moenius T. *Preparation of compounds labeled with tritium and carbon-14*. Wiley, 2009, pp. 682.
34. Ledderose C., Bao Y., Zhang J., Junger W.G. Novel method for real-time monitoring of ATP release reveals multiple phases of autocrine purinergic signalling during immune cell activation // *Acta Physiologica*, 2015, vol. 213, pp. 334–345. DOI: 10.1111/apha.12435.
35. Cho M.H., Niles A., Huang R. et al. A bioluminescent cytotoxicity assay for assessment of membrane integrity using a proteolytic biomarker // *Toxicology in Vitro*, 2008, vol. 22, pp. 1099–1106. DOI: 10.1016/j.tiv.2008.02.013.
36. Moravec R.A., O'Brien M.A., Daily W.J. et al. Cell-based bioluminescent assays for all three proteasome activities in a homogeneous format // *Analytical Biochemistry*, 2009, vol. 387, pp. 294–302. DOI: 10.1016/j.ab.2009.01.016.
37. Zhang T., Herbert F. Application of real-time polymerase chain reaction for quantification of microorganisms in environmental samples // *Applied microbiology and biotechnology*, 2006, vol. 70, pp. 281–289. DOI: 10.1007/s00253-006-0333-6.
38. Zislis T., Mark D.E., Cerbas E.L., Hollinger J.O. Scanning electron microscopic study of cell attachment to biodegradable polymer implants // *Journal Oral Implantology*, 1989, vol. 15, pp. 160–167.
39. Funabashi M., Ninomiya F., Kunioka M. Biodegradation of Polycaprolactone Powders Proposed as Reference Test Materials for International Standard of Biodegradation Evaluation Method // *Journal of polymers and the environment*, 2007, vol. 15, pp. 7–17. DOI: 10.1007/s10924-006-0041-4.

Информация об авторах

Ермишев Владимир Юрьевич, ведущий инженер, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Лаптев Анатолий Борисович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Старцев Валерий Олегович, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladimir Yu. Ermishev, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoly B. Laptev, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Valery O. Startsev, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.05.2023.

The article was submitted 26.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.05.2023.