

ВЛИЯНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

И.Г. Калинина, С.А. Семенов, В.Б. Иванов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), ул. Косыгина, 4, г. Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: i_kalinina1950@mail.ru, ivb@chph.ras.ru

Установлено, что изменение электропроводности изоляции из материалов различной химической природы и физической структуры (поливинилхлоридного пластика и лакокраски) при кратковременном воздействии плесневого гриба имеет S-образный характер. Однозначная корреляция периода индукции, стадии быстрого увеличения и времени достижения квазистационарного уровня электропроводности с периодом индукции, стадией быстрого роста, временем достижения предельного количества биомассы на поверхности материала обусловлена сорбцией изоляцией продуктов метаболизма плесневого гриба. Изменение электропроводности при небольших временах воздействия микроорганизмов (~ 1 месяц) обратимо. Удаление микроорганизмов с поверхности приводит к снижению электропроводности до первоначального уровня. При более длительном их воздействии (~ 1 год) изменение электропроводности может стать необратимым в результате биохимического разложения компонентов изоляции, в частности – диалкилфталатов – пластификаторов поливинилхлорида. Особенности процессов изменения электропроводности обусловлены продолжительностью развития микроорганизмов, природой материалов и их компонентов. Развитие микроорганизмов зависит, прежде всего, от температурно-влажностных условий. Для материалов с высоким водопоглощением (лакокраска) наиболее важным внешним фактором является температура, а с низким водопоглощением (поливинилхлорид) – относительная влажность воздуха.

Ключевые слова: полимеры, электропроводность, кинетика, микроскопические грибы

INFLUENCE OF MICROORGANISMS ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MATERIALS UNDER EXTREME CONDITIONS

I.G. Kalinina, S.A. Semenov, V.B. Ivanov

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (FRC CP RAS), Kosygin Street, 4, Moscow, Russia, 119991
E-mail: i_kalinina1950@mail.ru, ivb@chph.ras.ru

It has been established that the variation in the conductance of insulation from materials of various chemical nature and physical structure (polyvinyl chloride plastic compound and varnished cambric) with a short-term exposure to a mold fungus has an S-shaped character. The unambiguous correlation of the induction period, the stage of rapid increase and the time to reach the quasi-stationary level of conductance with the induction period, the stage of rapid growth, the time to reach the maximum amount of biomass on the surface of the material is due to the sorption by isolation of the metabolic products of the mold fungus. The variation in conductance at short times of exposure to microorganisms (~ 1 month) is reversible. Removal of microorganisms from the surface leads to a decrease in conductance to its original level. With their longer exposure (~ 1 year), the change in conductance may become irreversible as a result of the biochemical decomposition of insulation components, in particular, dialkyl phthalates - polyvinyl chloride plasticizers. Features of the processes of changes in conductance are due to the duration

of the growth of microorganisms, the nature of materials and their components. The growth of microorganisms depends primarily on temperature and humidity conditions. For materials with high water absorption (varnished cambric), the most important external factor is temperature, and for materials with low water absorption (polyvinyl chloride) - relative humidity.

Key words: polymers, conductance, kinetics, mold fungi

Для цитирования:

Калинина И.Г., Семенов С.А., Иванов В.Б. Влияние микроорганизмов на электропроводность композиционных материалов в экстремальных условиях. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 9–12. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.2.

For citation:

Kalinina I.G., Semenov S.A., Ivanov V.B. Influence of microorganisms on the electrical conductivity of composite materials under extreme conditions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 9–12. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.2.

ВВЕДЕНИЕ

В ряду многочисленных внешних факторов, действие которых способно привести к нежелательному изменению полимерного материала или даже к разрушению изделия, особое место занимают микроорганизмы, в первую очередь плесневые грибы [1, 2]. Доказано, что их воздействию подвержены практически все известные полимеры [3].

Особое место грибов в ряду микроорганизмов, способных ускорять деструкцию полимерных материалов, обусловлено способностью секретировать большой объем внеклеточных ферментов [4]. Благодаря выработке гидрофобина, грибы могут заселять даже гидрофобную поверхность материала и проникать в его массу [5]. Данные о влиянии поверхности полимера на развитие микроскопических грибов, однако, довольно противоречивы, что возможно связано со сложностью этого процесса [6]. Но несомненно, что свойства поверхности имеют очень большое значение для прикрепления спор [7, 8]. Поэтому на этой стадии основное влияние оказывает гидрофильность поверхности, а не ее шероховатость [6]. На стадию роста биомассы влияет и влажность поверхности, и ее шероховатость [9].

Скорость и глубина биодеструкции зависят от состава и количества внеклеточных ферментов, и поэтому могут существенно различаться для многих видов и штаммов микроорганизмов [10–12]. Низкомолекулярные добавки, как правило, увеличивают скорость биодеструкции, так как они легко усваиваются микроорганизмами [13].

Скорость биодеградации зависит также от внешних факторов, и особенно сильно от температуры [14]. Необходимым условием для развития грибов является вода [15]. Кроме обеспечения их

основных жизненных функций, вода может участвовать в каталитическом процессе деструкции материала, особенно в присутствии органических кислот – метаболитов [16].

Образование низкомолекулярных веществ – метаболитов критически важно при эксплуатации электротехнических устройств, так как приводит к увеличению электропроводности изоляции [16, 17], что может привести к нарушению работы техники, а в крайних случаях – и к аварии.

Таким образом, несмотря на достигнутые успехи при исследовании особенностей роста отдельных видов микроскопических грибов, многостадийный характер процесса и зависимость его кинетики от нескольких критически важных факторов не позволяют в настоящее время сформулировать общие кинетические закономерности процесса. Это препятствует разработке подходов к прогнозированию биодеструкции при эксплуатации изделий. Особенно важным представляется анализ корреляций обрастания изоляции и изменения ее электротехнических характеристик.

Цель данной работы – анализ кинетических закономерностей и особенностей развития плесневых грибов и вызванных этим изменений электропроводности различных полимерных композиционных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными объектами исследования служили пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ) марки И4013 (ГОСТ 5960) и лакоткань (ГУ-6-10-691-74), а тест-микроорганизмом – плесневый гриб *Aspergillus niger* ВКМФ-2039. Процедура анализа роста гриба на материалах подробно изложена в статье [18]. Измерение электротехнических характеристик проводили тераомметром Е6-13А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оптимальных условиях (температура 28-29 °С, влажность 98%) на поверхности образцов лакоткани и ПВХ быстро появляются колонии грибов. Начальный период (лаг-фаза), в течение которого изменение массы образцов практически не заметно, формально полностью аналогичен индукционным периодам термической [19] и фотохимической [20] деструкции полимеров, но имеет иную природу: адаптацию спор гриба к материалу. Затем наблюдается быстрый рост биомассы и ее количество постепенно достигает значения, близкого к предельному. Кинетические кривые роста микроорганизмов на поверхности ПВХ и лакоткани отличаются по всем параметрам, но имеют общую S-образную форму.

Рост микроскопических грибов на поверхности ПВХ приводит, как и в случае лакоткани, к увеличению его электропроводности (рис. 1). Наблюдается четкая корреляция изменения электропроводности и роста микроорганизмов.

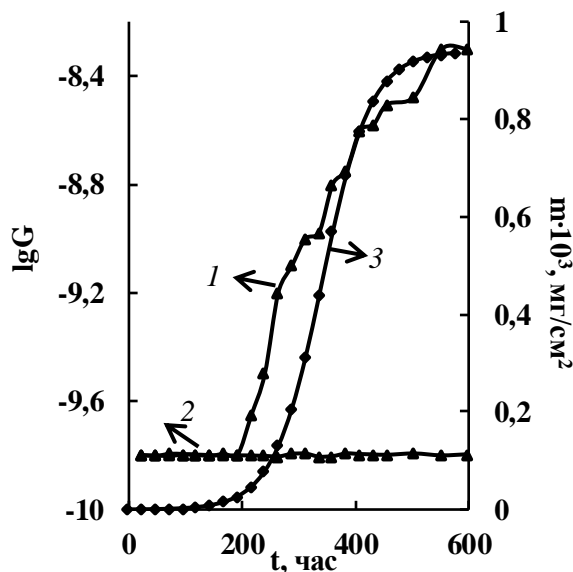


Рис. 1. Корреляция изменения электропроводности (G) ПВХ пластика (1,2) и роста на нем биомассы гриба *Aspergillus niger* (3). Измерение величины G проведено без удаления биомассы с поверхности материала (1) и после очистки образцов от биомассы гриба (2). Температура 29 °С, влажность 98%

При небольшой продолжительности воздействия на материал развивающегося гриба изменение электропроводности носит обратимый характер. Это доказано результатами параллельных измерений электрического сопротивления: до очистки образца от биомассы гриба, сразу после очистки и после кондиционирования очищенных образцов в течение 72 ч. Анализ этих результатов

свидетельствует о сорбционной природе процесса биодеградации диэлектрических свойств, обусловленной поглощением метаболитов гриба поверхностью и (или) в объеме материала.

При длительном воздействии микроорганизмов, когда меняется состав материала, изменения электропроводности имеют необратимый характер. В частности, для пластика ПВХ обнаружено расходование диактилфталата, и одновременно снижение электропроводности (рис. 2). Уменьшение содержания пластификатора происходит и в отсутствие микроорганизмов, однако с меньшей скоростью, поэтому и электропроводность меняется незначительно (рис. 2).

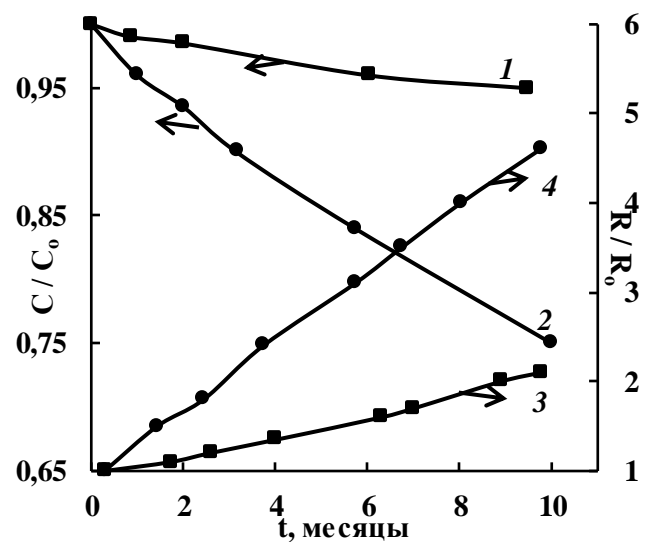


Рис. 2. Расходование пластификатора (1,2) и изменение электропроводности ПВХ пластика (3,4) при контакте материала с *Aspergillus niger* (2,4) и в контрольном опыте (1,3)

На рост микроскопических грибов существенно влияют условия окружающей среды: температура и влажность воздуха. Обнаружено, что при температурах 15-29 °С и относительной влажности 60-100% для лакоткани интенсивность роста грибной колонии зависит, главным образом, от температуры, и в меньшей степени от влажности. Для ПВХ, наоборот, характерно более сильное влияние влажности. Ключ к пониманию природы этих различий - в способности материалов адсорбировать воду. В ПВХ воды почти нет, и для роста грибов необходимо поступление ее из влажного воздуха.

ВЫВОДЫ

Рост микроскопических грибов на поверхности полимерных материалов приводит к S-образному изменению их электропроводности.

Соответствие форм кинетических кривых изменения электропроводности и роста микроорганизмов доказывает участие их метаболитов в процессах переноса заряда.

При длительном воздействии микроорганизмов изменение электропроводности может носить необратимый характер из-за расходования низкомолекулярных компонентов материала.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований РФ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Amobonye A., Bhagwat P., Singh S., Pillai S. *Sci. Total Environ.* 2021. V. 759. N 143536. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143536.
2. Folino A., Karogeorgiou A., Calabro P.S., Komilis D. *Sustainability*. 2020. V. 12. N. 15. P. 6030. DOI: 10.3390/su12156030.
3. Vivil V.K., Martins-Franchetti I.S. M., Attili-Angelis D. *Folia Microbiologica*. 2019. V.64. P. 1–7. DOI: 10.1007/s12223-018-0621-4.
4. Jeyakumar D., Chirsteen J., Doble M. *Bioresour. Technol.* 2013. V. 148. P. 78–85. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.074.
5. Ribitsch D., HerreroAcero E., Przulucka A., Zitzenbacher S., Marold A., Gameraith C., Tschelieβnig R., Jungbauer A., Rennhofer H., Lichtenegger H., Amenitsch H., Bonazza K., Kubicek C.P., Druzhinina I.S., Guebitz G.M. *Appl. Environ. Microbiol.* 2015. V. 81. P. 3586–3592. DOI: 10.1128/AEM.04111-14.
6. Whitehead K.A., Deisenroth T., Preuss A., LiauwCh.M., Ver-ran J. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. V. 82. P. 483–489.
7. Kalinina I.G., Ivanov V.B., Semenov S.A., Kazarin V.V., Zhdanova O.A. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. N. 1. P. 159–162. DOI: 10.31857/S0207401X23020085.
8. Kalinina I.G., Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Kazarin V.V. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 12. N 1. P. 155–157. DOI: 10.1134/S1990793118010189.
9. Chinaglia S., Tosin M., Degli-Innocenti F. *Polym. Degr. Stab.* 2017. V. 147. P. 237–244. DOI: 10.1016/j.polymdegraV.dstab.2017.12.011.
10. Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu, Y., Tabassum T., Jang J.H., Abu-Omar M., Scott S.L., Suh S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 3494–3511. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
11. Ahmed T., Shahid M., Azeem F., Rasul I., Shah A.A., Noman M., Hameed A., Manzoor N., Manzoor I., Muhammad S. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018a. V. 25. P. 7287–7298. DOI: 10.1007/s11356-018-1234-9.
12. Lim B.K.H., Thian E.S. *Sci Total Environ.* 2021. V. 813. N 1-2. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151880.
13. Abdelmoez W., Dahab I., Ragab E.M., Abdelsalam O.A., Mustafa A. *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. P. 1981–1996. DOI: 10.1002/pat.5253.
14. Pishedda A., Tosin M., Degli-Innocenti F. *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 170. 109017. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109017.
15. Bahl S., Dolma J., Jyot Singh J., Sehgal S. *Mater. Today Proc.* 2021. V. 39. P. 31–34. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.096.
16. Zheng W., Yang H., Xuan G., Dai L., Hu Y., Hu S., Feng Y., Hu Sh., Zhong Sh., Li Zh., Gao M., Wang Sh., Feng Yu. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2017. V. 3. N11. P. 2974–2979. DOI: 10.1021/acsbomaterials.6b00294.
17. Mateescu C., Buruntea N., Stancu N. *Romanian Biotechnological Letters*. 2011. V. 16. N4. P. 6364–6368.
18. Kalinina I.G., Ivanov V.B., Semenov S.A., Kazarin V.V., Zhdanova O.A. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 16. N. 1. P. 123–126. DOI: 10.1134/S1990793122010213.
19. Ivanov V.B., Solina E.V., Staroverova O.V., Popova E.I., Lazareva O.L., Belova O.A. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. N 6. P. 978–984. DOI: 10/1134/S1990793117060033.
20. Ivanov V.B., Bitt V.V., Solina E.V., Samoryadov A.V. *Polymers*. 2019. 1579. DOI: 10.3390/polym11101579.

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 09.12.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 09.12.2023*