

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗОЛЯЦИИ
ИЗ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В УСЛОВИЯХ
РОСТА МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА *ASPERGILLUS NIGER***

© 2019 г. И. Г. Калинина^{1*}, К. З. Гумаргалиева¹, С. А. Семёнов², В. В. Казарин¹, О. А. Жданова¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: i_kalinina1950@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2018;
после доработки 08.08.2018;
принята в печать 20.08.2018

Показано, что снижение электрического сопротивления изоляции пластифицированного поливинилхлорида в условиях роста на нем микроскопического гриба *Aspergillus niger* обусловлено возрастанием электропроводности материала вследствие адсорбции на нем веществ, выделяемых микроорганизмом в процессе жизнедеятельности. Предложено уравнение, связывающее изменение этой диэлектрической характеристики с интенсивностью роста биомассы гриба на материале. Уравнение может быть использовано для прогнозирования микробиологической повреждаемости изоляции электропроводов в условиях их эксплуатации.

Ключевые слова: диэлектрические характеристики, полимерные материалы, микроскопические грибы.

DOI: 10.1134/S0207401X19020080

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] нами показано, что влияние микроскопического гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) на прочность полиметилметакрилата связано с взаимодействием полимера со специфическими жидкими средами, состоящими из химических веществ, продуцируемых микроорганизмом в процессе жизнедеятельности (метаболитов: органические кислоты, ферменты, соли и др.). Снижение прочности обусловлено уменьшением энергии формирования новой поверхности за счет процесса адсорбции метаболитов материалом, находящимся под воздействием механического напряжения.

Ранее в работах [3–7] показано, что изменение химического состава поливинилхлорида под воздействием культур бактерий и грибов практически отсутствует. В основном рост микроорганизмов и наблюдаемое при этом изменение свойств материала связаны с потреблением ими низкомолекулярных компонентов в качестве источника питания. При этом процессы изменения свойств наблюдаются при достаточно длительном контакте биологического агента с материалом. В работе [8] влияние биомассы *A. niger* на диэлектрические характеристики пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) удалось обнаружить только при более чем трехмесячном их контакте.

При этом количество биомассы гриба на поверхности ПВХ увеличивается в основном только в течение первого месяца испытаний.

В данной работе изучено изменение электрического сопротивления изоляции из поливинилхлоридного пластика в период роста на нем биомассы *A. niger*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ПВХ марки И-40-13 (ГОСТ 5960-72) электроизоляции провода БПВЛ (ТУ 16.505.911-76). Провод представляет собой медную токопроводящую жилу (состоящую из более чем 100 мягких луженых проволок) с ПВХ изоляцией и лакотканевой оплеткой. В экспериментах использовали образцы провода сечением 10 мм² и длиной 400 мм с предварительно удаленной лакотканевой оплеткой.

В качестве тест-микроорганизма применяли микроскопический гриб *A. niger* (штамм ВКМ F-2039), являющийся одним из наиболее распространенных и активных биодеструкторов полимерных материалов.

Испытания проводили в соответствии со стандартизированной методикой определения стойкости материалов и изделий к воздействию микроскопических грибов [9]. Образцы, предварительно очи-

щенные (30% этиловым спиртом) от внешних загрязнений, инокулировали водной суспензией спор грибов и выдерживали в условиях, оптимальных для их (грибов) развития. Периодически определяли сопротивление изоляции R (Ом) ПВХ-пластиката. Его измерение проводили до удаления с образцов образовавшейся на них биомассы микроорганизмов и после ее удаления. В последнем случае образцы тщательно протирали мягкой хлопчатобумажной тканью, смоченной раствором этилового спирта. Параллельно в аналогичных условиях испытывали контрольные (не зараженные грибом) образцы.

Согласно работе [9] микроскопический гриб для испытаний выращивали на агаризованной среде Чапека–Докса при температуре 30 °С в течение 14 сут. Для заражения образцов использовали водную суспензию, содержащую $\sim(1 \div 2) \cdot 10^6$ спор в 1 мл воды. Концентрацию спор определяли микроскопическим методом с помощью оптического микроскопа, снабженного счётной камерой Горяева. На поверхность образцов суспензию наносили капельным методом (~ 0.2 мл суспензии на 1 см² поверхности). После заражения образцы выдерживали до высыхания капель (~ 20 мин) и помещали в камеру, где поддерживали температуру $+(29 \pm 2)$ °С и относительную влажность более 95%. Продолжительность испытаний – 25 сут. По данным работы [10] в этот период времени величина биомассы m (мг/см²) *A.niger* на ПВХ-пластикате достигает своего максимального значения. В течение всего срока испытаний периодически измеряли величину R ПВХ-пластиката. Измерение электрического сопротивления изоляции проводили тераомметром Еб-13А. В качестве измерительного электрода использовали латунный хомут с толщиной стенок 0.5 мм и диаметром на 1.2 мм меньшим наружного диаметра изолированного провода для плотного прилегания электрода к проводу. К закреплённому хомуту присоединялся шуп (наконечник “земля”) измерительного прибора. Второй шуп прибора присоединялся к оголенной жиле тестируемого образца провода. Измерения проводили при постоянном напряжении 1000 В на 60-й секунде после приложения напряжения. Выполнялось трехкратное измерение значений сопротивления изоляции при определенном расстоянии между обрезом изоляции у оголенной жилы и закреплённым на изоляции латунным хомутом, подсоединённым к прибору. Замеры осуществляли в 2–3 точках по всей длине образца (передвижением латунного электрода). Определяли математическое ожидание и полученные значения сопротивления изоляции образца пересчитывали на один погонный метр провода. Далее все значения электрического сопротивления приведены в пересчете на один метр провода. Для одного определения величины R испытывали не менее пяти образцов. Разброс эксперимен-

тальных результатов не превышал 15%. Его характеризовали отношением среднего квадратичного отклонения к математическому ожиданию. Величина сопротивления ПВХ-изоляции провода до испытаний (исходная) составляет $R_0 = 7.1 \cdot 10^{11}$ Ом. По техническим условиям удельное сопротивление должно быть не менее $1.0 \cdot 10^7$ Ом. Следовательно, используемые в экспериментах провода работоспособны и удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям.

При анализе результатов использовали полученную нами в работе [10] экспериментальную кинетическую кривую роста величины сухой удельной биомассы гриба *A.niger* (штамм ВКМ F-2039) на ПВХ марки И-40-13 (m , мг/см²). Условия культивирования гриба на материале полностью соответствовали указанным выше.

Измерения электрического сопротивления изоляции образцов, очищенных от биомассы (R), и контрольных образцов (R_k) показали, что в течение всего времени испытаний, величины R и R_k отличаются незначительно (отношение $R/R_k \sim 1$) и близки к исходному (определённому до постановки на испытания) значению R_0 . Снижение величины R ПВХ-пластиката при развитии на нем микроскопического гриба наблюдается только при сохранении их контакта, когда измерение диэлектрической характеристики проводили без удаления биомассы с поверхности полимера. Таким образом, установленное изменение электрического сопротивления изоляции носит обратимый характер. Обнаружено, что менее чем через 20 ч инкубации происходит его снижение на два порядка (до величины $6.3 \cdot 10^9$ Ом) по сравнению с исходным значением $7.1 \cdot 10^{11}$ Ом. При этом степень снижения R образцов, находящихся под воздействием микроорганизмов, практически не отличается от аналогичной характеристики контрольных образцов. Затем в течение 180 ч электрическое сопротивление изоляции остается стабильным по величине. Можно заключить, что рассмотренное изменение R не связано с жизнедеятельностью микроорганизма, но обусловлено, вероятно, воздействием на материал влаги атмосферного воздуха (как указано выше, эксперименты проводили при 100%-ной относительной влажности) [11]. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости снижения величин R и R_k от продолжительности инкубации образцов. Зависимости представлены в виде соединённых средних значений сопротивления изоляции с доверительным интервалом, определённым при уровне значимости $\alpha = 0.05$. На этом же рисунке приведена кинетическая зависимость роста биомассы *A.niger* на ПВХ, аппроксимированная логистическим уравнением [10].

Видно, что влияние *A.niger* на электросопротивление изоляции и увеличение биомассы гриба на ПВХ обнаруживаются практически одновременно через ~210–220 ч инкубации образцов, когда, как принято считать, завершается фаза адаптации микроскопического гриба к субстрату (материалу) [12]. Затем рост сопровождается монотонным снижением величины R , которое завершается при прекращении увеличения количества биомассы на изоляции (после ~550 ч испытаний). Обращает на себя внимание тот факт, что изменение R происходит в основном при контакте ПВХ с биомассой в фазе ее, так называемого, экспоненциального роста (в период от 210 до 400 ч). В этой фазе гриб имеет максимальную биосинтетическую активность [12] и, следовательно, наиболее вероятно существенное увеличение количества продуцируемых им агрессивных к изоляции метаболитов, обуславливающих наблюдаемое изменение ее диэлектрических свойств. Известные представления о влиянии агрессивных сред позволяют связать обратимое снижение величины R ПВХ с процессами сорбции метаболитов на поверхности и (или) в объеме материала.

Если предположить, что метаболиты гриба присутствуют в объеме пластиката, маловероятной представляется возможность их десорбции за непродолжительный период времени (не более 2 мин) между удалением биомассы с поверхности образца и измерением сопротивления изоляции. Однако, как показал эксперимент, величина R при таком режиме испытаний восстанавливается до исходного значения. Следовательно, накопление метаболитов в объеме изоляции не происходит или не оказывает заметного влияния на величину R . В этом случае ее изменение является, преимущественно, результатом сорбции агрессивной среды поверхностью материала с образованием на ней адсорбированной или фазовой пленки электропроводящих метаболитов.

Дополнительное доказательство адсорбционной природы снижения величины R получали в результате аппроксимации экспериментальных данных аналитическим выражением, основанным на уравнении мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, связывающим концентрации вещества в растворе и на твердой поверхности. В случае справедливости адсорбционной гипотезы изменение электрического сопротивления должно подчиняться этому уравнению. Для анализа использовали кинетические данные, ограниченные интервалом времени от начала зафиксированного изменения R под влиянием микроскопического гриба до достижения этой характеристикой своего минимального значения (см. рисунок).

На основании результатов многочисленных исследований биосинтетических свойств микроскопических грибов [12] принимали, что величи-

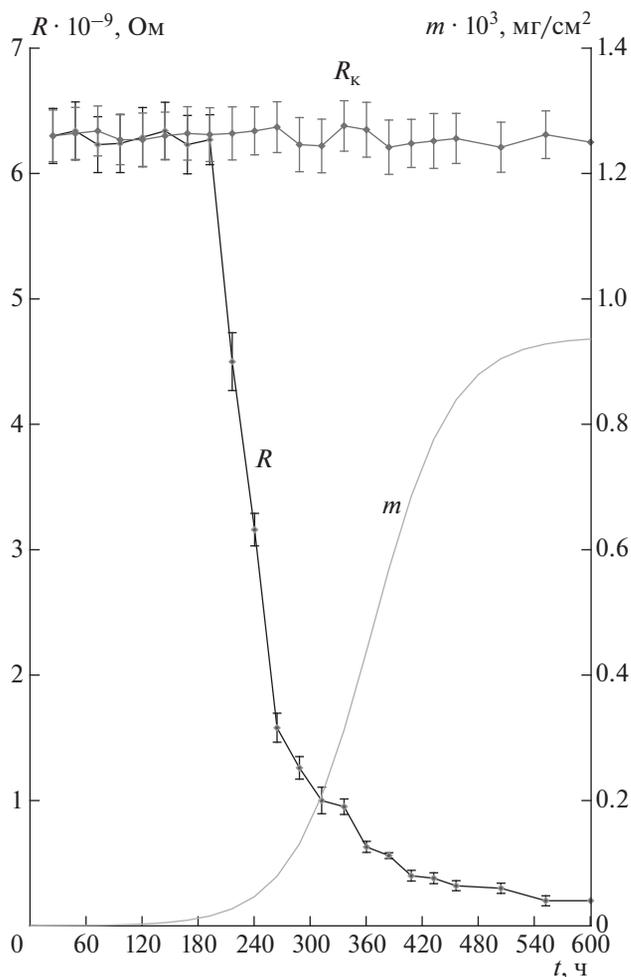


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения электрического сопротивления изоляции (R) зараженных спорами гриба и контрольных образцов ПВХ-пластиката и роста на них биомассы микроскопического гриба *A.niger*.

на концентрации раствора электропроводящих метаболитов, контактирующего с поверхностью материала ($C_{\text{ПМ}}$), прямо пропорциональна биомассе грибной колонии: $C_{\text{ПМ}} = \chi m$ (χ – коэффициент пропорциональности, m – биомасса).

Согласно адсорбционной гипотезе снижение диэлектрических свойств материала должно быть пропорционально поверхности электропроводности, которая, в свою очередь, определяется количеством адсорбированных на материале метаболитов (a_m). Тогда и изменение R должно быть пропорционально величине a_m . Используя уравнение Лэнгмюра для перехода от величины a_m к равновесным концентрациям метаболитов $C_{\text{ПМ}}$ и, выражая эти концентрации с помощью m , получим

$$\frac{m}{(R_k - R)/R_k} = \frac{1}{\chi \alpha_R a_p K} + \frac{m}{\alpha_R a_p},$$

где α_R – постоянный коэффициент, связывающий величину относительного изменения сопротивления изоляции ПВХ-пластиката $(R_k - R)/R_k$; a_p – емкость плотного монослоя молекул адсорбата на поверхности ПВХ; K – константа, характеризующая свойства электропроводящих метаболитов.

Линейную аппроксимацию (в соответствии с указанным уравнением) представленных на рисунке экспериментальных кинетических зависимостей $R(t)$ проводили при помощи программы STATISTICA 6.1. Расчеты показали, что такая аппроксимация обладает достаточно высокой степенью точности (коэффициент детерминации превышает 0.98), что подтверждает гипотезу об адсорбционной природе наблюдаемого снижения сопротивления изоляции ПВХ пластиката. Параметры уравнения имеют следующие значения: $1/\chi a_p \alpha_R K = 0.032 \cdot 10^{-3} \text{ мг/см}^2$; $1/a_p \alpha_R = 1.02$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что снижение электрического сопротивления изоляции ПВХ пластиката в период роста на нем биомассы микроскопического гриба *A.niger* может носить обратимый характер. Снижение сопротивления связано с адсорбцией полимером продуцируемых микроорганизмом электропроводящих веществ.

На основании представлений о мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, предложено уравнение, связывающее изменение величины сопротивления изоляции с интенсивностью роста биомассы гриба на ПВХ-пластикате. Уравнение может быть использовано для разработки методики прогнозиро-

вания технического состояния электропроводов при воздействии микробиологического фактора.

Авторы выражают благодарность ФАНО России (госзадание 0082-2014-0009, АААА-А17-117040610309-0) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: НОТ, 2008. С. 100.
2. Семенов С.А., Иванов С.С. // *Материаловедение*. 1998. № 11. С. 15.
3. Moriyama Ya., Kimura N., Inoue R., Kawaguchi A. // *Intern. Biodeterior. Biodegrad.* 1993. V. 31. P. 231.
4. Webb J.S., Van der Mei H.C., N. Marianne, Eastwood I.M., Handley P.S. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. P. 3575.
5. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. // *Biotechnol. Adv.* 2008. V. 26. P. 246.
6. Latorre I., Hwang S., Sevillano M., Montalvo-Rodriguez R. // *Intern. Biodeterior. Biodegrad.* 2012. V. 69. P. 73.
7. Mackulak T., Takacova A., Gal M., Marton M., Ryba Jo. // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 120. P. 226.
8. Гумаргалиева К.З., Калинина И. Г. Семенов С.А. // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 2. С. 37.
9. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов; <http://www.gostexpert.ru/gost/gost-9.048-89/>
10. Gumargaliev K.Z., Zaikov G.E., Semenov S.A. *Biodegradation and Durability of Materials under the Effect of Microorganisms*. Utrecht: VSP, 2003. 231 с.
11. Вода в полимерах. Пер. с англ. / Под ред. Роуланда С. М.: Мир, 1984.
12. Методы экспериментальной микологии. Справочник / Под ред. Билай В.И. Киев: Наук. думка, 1982.