

СОРБЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ИЗОЛЯЦИИ ЛАКОТКАНИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ГРИБА *Aspergillus niger*

© 2020 г. И. Г. Калинина^{1*}, В. Б. Иванов¹, С. А. Семенов¹, В. В. Казарин¹, О. А. Жданова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: i_kalinina1950@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019;
после доработки 04.12.2019;
принята в печать 20.01.2020

Установлено, что обратимое снижение электрического сопротивления изоляции лакоткани при воздействии микроскопического гриба *Aspergillus niger* обусловлено возрастанием электропроводности материала в результате сорбции в его объеме продуцируемых микроорганизмом электропроводящих веществ. Предложены кинетические модели снижения электрического сопротивления изоляции в условиях роста на ней микроскопического гриба. Модели могут быть использованы для разработки методики определения стойкости изоляционных материалов к воздействию микробиологического фактора.

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

DOI: 10.31857/S0207401X20110060

ВВЕДЕНИЕ

Изменение свойств полимеров при контакте с микроскопическими грибами обычно связывают с воздействием специфических жидких сред, состоящих из химических веществ, продуцируемых микроорганизмами в процессе метаболизма (органические кислоты, ферменты, соли и др.) [1–3]. Воздействие грибов, так же как и традиционных агрессивных сред, может обуславливаться различными физическими и химическими процессами [4]. В работе [5] нами показано, что снижение электрического сопротивления изоляции (R) пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ-пластиката) в условиях роста на его поверхности микроскопического гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) обусловлено возрастанием электропроводности материала вследствие адсорбции на нем токопроводящих веществ (метаболитов), выделяемых микроорганизмом в процессе жизнедеятельности. При таком характере воздействия значимый эффект снижения величины R наблюдался только при проведении замеров контролируемого параметра без удаления биомассы, а значит, и адсорбционно-активных метаболитов с поверхности материала. Для очищенных образцов влияния микроорганизма на величину R не обнаруживается. Среднее значение электрического сопротивления изоляции таких образцов близко к исходному (определенному до проведения испытаний). Вместе с тем отмечено

что воздействие микроскопического гриба способствовало повышению дисперсии величины R , т.е. снижало стабильность диэлектрических свойств ПВХ-пластиката. Установлено, что изменение этой статистической характеристики носит обратимый характер. Дисперсии величин R исходных образцов и образцов после воздействия микроорганизма, последующей очистки и кондиционирования различаются незначительно.

Такие обратимые изменения, наблюдаемые после удаления биомассы, позволяют предположить, что они связаны прежде всего с пластифицирующим действием токопроводящих метаболитов, диффундировавших в объем материала. Цели работы – подтверждение этой гипотезы и выявление кинетических закономерностей такого сорбционного воздействия метаболитов *A. niger* на диэлектрические свойства изоляционного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали двухслойную композиционную полимерную изоляцию провода БПВЛ (токопроводящая жила медная, состоящая из более чем 100 мягких луженых проволок). В экспериментах использовали образцы провода сечением 10 мм² и длиной 400 мм. Наружный слой изоляции – лакотканевая оплетка, внутренний слой – ПВХ-пла-

стикат марки И-40-13 (ГОСТ 5960-72). Лакотканевая оплетка представляет собой хлопчатобумажную нитяную основу, пропитанную этилцеллюлозным лаком ЭЦ-959 (ТУ-6-10-691-74). Согласно используемой методике измерения электрического сопротивления изоляции провода БПВЛ [5], эффект от воздействия микроорганизма будет определяться, прежде всего, изменением диэлектрических свойств наружного изоляционного слоя — лакотканевой оплетки, на которой происходит рост гриба. При этом, как показали предварительные эксперименты, стандартное водопоглощение лакоткани (2%) на порядок превосходит эту характеристику для ПВХ-пластиката (0.2%). В связи с этим, предположительно, количество перенесенных в объем лакоткани метаболитов должно существенно превышать имеющее место для ПВХ, и, следовательно, он может играть значимую роль в изменении диэлектрических свойств.

В качестве тест-микроорганизма применяли микроскопический гриб *A. niger* (штамм ВКМФ-2039), являющийся одним из наиболее распространенных и активных биодеструкторов полимерных материалов. Испытания проведены по методике, учитывающей основные требования государственного стандарта по определению стойкости материалов и изделий к воздействию плесневых грибов [6]. Образцы, предварительно очищенные 30%-ным этиловым спиртом от внешних загрязнений, инокулировали водной суспензией спор гриба и выдерживали в условиях, оптимальных для его развития (температура — $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительная влажность более — 90%). Параллельно, в таких же условиях, что и в случае зараженных *A. niger* образцов, испытывали контрольные (не зараженные грибом) образцы.

Периодически снимали часть образцов с испытаний, очищали их и определяли сопротивление изоляции R (Ом). Измерения проводили сразу после очистки, а затем — после сушки образцов. Поверхность провода очищали сначала смоченной раствором этилового спирта, а затем сухой мягкой хлопчатобумажной тканью. Сушку осуществляли при выдержке в условиях лаборатории в течение 72 ч. Более продолжительная сушка не приводит к изменению величины R . Согласно [6], микроскопический гриб для испытаний выращивали на агаризованной среде Чапека—Докса при температуре $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 14 сут. Для заражения образцов использовали водную суспензию, содержащую $\sim(1-2) \cdot 10^6$ спор в 1 мл. Концентрацию спор определяли микроскопическим методом с помощью оптического микроскопа, снабженного счетной камерой Горяева. На поверхность образцов суспензию наносили капельным методом (~ 0.2 мл суспензии на 1 см^2 поверхности). После заражения образцы выдерживали до высыхания капель (~ 60 мин) и помещали в камеру, где поддержива-

ли температуру $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительную влажность более 95%. Продолжительность испытаний — 25 сут. По данным работы [7] в этот период величина биомассы *A. niger* на лакоткани достигает своего максимального значения.

В течение всего срока испытаний периодически измеряли величину R (Ом) образцов. Измерения проводили тераомметром Е6-13А. В качестве измерительного электрода использовали латунный хомут шириной 70 мм с толщиной стенок 0.5 мм и диаметром 8.8 мм, что на 1.2 мм меньше наружного диаметра провода, в результате чего обеспечивается плотное прилегание к нему электрода. К закрепленному хомути присоединяли щуп (наконечник “земля”) измерительного прибора. Второй щуп прибора присоединяли 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 последней изоляции у оголенной жилы и закрепленным на ней латунным хомутом, подсоединенным к прибору. Замеры осуществляли в двух-трех точках по всей длине образца посредством передвижения латунного электрода. Определяли математическое ожидание, и полученные значения сопротивления изоляции образца пересчитывали на 1 пог. м длины провода (далее все значения электросопротивления изоляции приведены в пересчете на 1 м провода). Для одного определения величины R испытывали не менее пяти образцов. Разброс экспериментальных результатов не превышал 15%. Его характеризовали отношением среднего квадратичного отклонения к математическому ожиданию. Обработку экспериментальных данных, включая их аппроксимацию математическими моделями, проводили при помощи программы STATISTICA 6.1. Величина сопротивления изоляции провода до испытаний (исходная) составляет $R_0 = 1.26 \cdot 10^{10}$ 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 [7] экспериментальную кинетическую кривую роста величины биомассы гриба *A. niger* (штамм ВКМ F-2039) на лакотканевой оплетке проводов. Условия культивирования гриба на материале в работе [7] и в данном исследовании были одинаковыми.

На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения электрического сопротивления изоляции (R), измеренного сразу после очистки образцов от биомассы *A. niger*, и сопротивления соответствующих контрольных образцов (R_k), а также кинетические кривые изменения биомассы гриба.

тическая кривая роста биомассы (m) гриба на лакотканевой оплетке провода, аппроксимированная логистическим уравнением [7]. Кинетические зависимости величин R и R_k представлены в виде соединенных средних значений электрического сопротивления изоляции с доверительным интервалом, определенным при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

Установлено, что при используемом режиме выполнения замеров снижение R очищенной лакотканевой оплетки происходит в течение всего времени ее контакта с микроорганизмом. При этом эффект от воздействия гриба на диэлектрическую характеристику электроизоляции обнаруживается только после определенного времени (t_1) инкубирования образцов, равного ~ 80 ч, что близко к продолжительности фазы адаптации микроорганизма к материалу (т.е. фазы, когда рост биомассы гриба еще не обнаруживается). В период времени ($t-t_1$) экспериментальные зависимости $R(t)$ для зараженных грибными клетками и контрольных образцов совпадают. Установлено также, что сушка очищенных, подвергавшихся воздействию гриба и контрольных образцов приводит к восстановлению величин их электрического сопротивления до исходного, наблюдаемого до испытаний значения.

Полученные результаты могут быть объяснены на основании сорбционной гипотезы. Так, в начальный период испытаний, когда эффект воздействия микроорганизма еще не обнаруживается, снижение R связано, по-видимому, с поглощением (сорбцией) материалом атмосферной влаги [8, 9].

Рост биомассы, как известно, сопровождается появлением и увеличением концентрации метаболитов, в том числе токопроводящих [10, 11]. Следствием этого, согласно развиваемым представлениям, является диффузионный процесс, приводящий к постепенному их накоплению в объеме и пластификации лакоткани, что, начиная с момента времени t_1 , и приводит к возрастанию ее токопроводности и, соответственно, снижению электрического сопротивления (в сравнении с наблюдаемым в контрольном опыте). Такое снижение R продолжается непрерывно в течение всего времени накопления метаболитов, т.е. роста колонии микроорганизма на лакотканевой оплетке. Восстановление диэлектрических свойств лакоткани до исходного уровня после сушки образцов связано, по-видимому, с десорбцией метаболитов (или воды, в случае контрольных образцов) из материала, происходящей при отсутствии между ними химического взаимодействия.

Общеизвестно, что перенос жидких сред в материале описывается диффузионными уравнениями Фика. Известные решения этих дифференциальных уравнений [12–14] использовались нами для подтверждения гипотезы о сорбционном

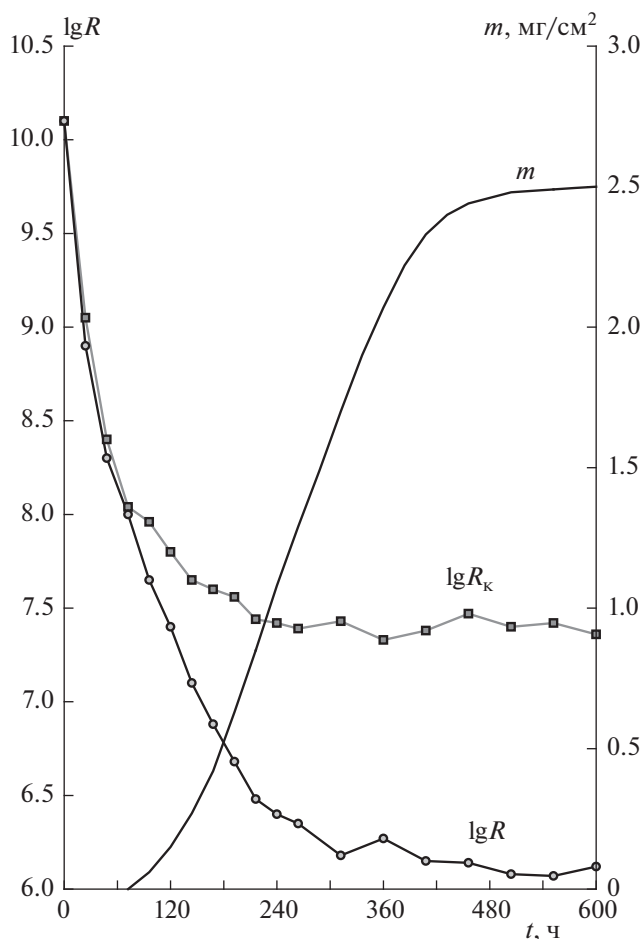


Рис. 1. Кинетические кривые изменения электрического сопротивления изоляции (R) лакотканевой оплетки провода при культивировании на образцах микроскопического гриба и сопротивления соответствующих контрольных образцов (R_k), а также кинетическая кривая роста на ней биомассы (m) *A. niger* (измерения величин R и R_k проводились сразу после очистки образцов, без их сушки).

характере изменений диэлектрических свойств лакоткани под воздействием метаболитов развивающегося на ней микроскопического гриба и получения аналитической модели кинетики этого процесса.

Принимали, что изменение электрического сопротивления изоляции прямопропорционально средней концентрации метаболитов микроорганизма в материале (C_m):

$$R_0 - R = \beta_R C_m, \quad (1)$$

где R_0 и R — электрическое сопротивление изоляции в момент начала ее контакта со средой (с метаболитами микроорганизма) и в момент времени t соответственно; β_R — коэффициент пропорциональности.

Используя упрощенные решения уравнения Фика [9, 10], описывающие изменение концентрации вещества в объеме тела в зависимости от времени, и переходя с помощью выражения (1) от концентрации метаболитов к величине R , для малых времен воздействия среды (метаболитов микроорганизма), т.е. на начальной стадии процесса ее диффузии в материал, получим

$$\frac{R_0 - R}{R_0 - R_\infty} = \frac{2}{r} \left(\frac{D_{ef} t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где R_∞ – минимальное (равновесное) значение электрического сопротивления изоляции R , достигаемое при воздействии среды (микроорганизма); D_{ef} – эффективный коэффициент диффузии среды (метаболитов) в материал; r – половина толщины образца.

Для больших времен воздействия среды (метаболитов), т.е. на завершающей стадии процесса диффузии,

$$\frac{R - R_\infty}{R_0 - R_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi}{4r^2} D_{ef} t\right). \quad (3)$$

С помощью программы STATISTICA 6.1 проведена кусочно-линейная аппроксимация экспериментальных данных в координатных плоскостях линеаризованных выражений (2) и (3). Расчеты показали, что экспериментальные данные на начальном и завершающем участках кривой зависимости $R = \varphi(t)$ при $t > t_1$ успешно аппроксимируются моделями выражениями (2) и (3). Соответствие кинетических моделей, описываемых выражениями (2) и (3), экспериментальным данным соответственно на начальном и завершающем участках кинетической кривой изменения R характеризуются высокой степенью достоверности. Величины индексов корреляции составляют 0.94 и 0.96 соответственно. При этом эффективные коэффициенты диффузии D_{ef} , вычисленные (для начального и завершающего участков кинетической кривой) по уравнениям (2) и (3), различаются незначительно: их значения равны соответственно $0.38 \cdot 10^{-12}$ м²/с и $0.41 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Это является важным признаком применимости диффузионных законов Фика для описания исследуемого процесса [9, 10], что подтверждает сорбционно-диффузионный механизм влияния метаболитов гриба на диэлектрические свойства лакоткани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что снижение электрического сопротивления изоляции лакоткани при воздействии микроскопического гриба *Aspergillus niger* может носить обратимый характер. Изменение этой диэлектрической характеристики обусловлено пла-

стификацией материала в результате сорбции в его объеме продуцируемых микроорганизмом электропроводящих веществ.

Предложены кинетические модели снижения величины электрического сопротивления изоляции лакоткани при росте на ней микроскопического гриба, основанные на представлениях о переносе жидких сред в материалах и диффузионных уравнениях Фика. Модели могут быть использованы для разработки методики определения стойкости изоляционных материалов к воздействию микробиологического фактора.

Работа выполнена в рамках финансирования госзадания ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН № ГЗ-0082-2019-0008 (АААА-А20-120030590042-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов / Под общ. ред. проф. Трифионовой Т.А. Владимир: Владим. гос. ун-тет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014.
2. Webb J.S., van der Mei H.C., Nixon M., Eastwood I.M., Handley P.S. // Appl. Environ. Microbiol. 1999. P. 3575.
3. Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biodegradation and Durability of Materials under the Effect of Microorganisms. Utrecht, Boston: VSP, 2003.
4. Иванов В.Б., Солина Е.В., Староверова О.В. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. №11. С. 72.
5. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. №3. С. 70.
6. 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/>
7. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. // Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: Изд-во НОТ, 2008. С. 100.
8. Рихтера М., Бартакова Б. Тропикализация электрооборудования. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1962.
9. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1986.
10. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 54.
11. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А., Казарин В.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 78.
12. Баррер Р. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. / Под ред. Тазулахова Б.Д. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
13. Степанов Р.Д., Шленский О.Ф. Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. М.: Машиностроение, 1981.
14. Кулиш Е.И., Туктарова И.Ф., Чернова В.В., Захаров В.П., Колесов С.В. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 35.