

УДК 577.19+57.042.2+579.22

РОЛЬ ИОНОВ МЕДИ В ПОВЫШЕНИИ ГРИБОСТОЙКОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Г. Ю. Яковлева^{а, *}, Е. А. Кацюруба^а, Е. С. Фуфыгина^а,
М. П. Данилаев^б, О. Н. Ильинская^а

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

^бКазанский национальный исследовательский Технический университет им. Туполева-КАИ, Казань, 420011 Россия

*e-mail: yakovleva_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2023 г.

После исправления 03.11.2023 г.

Принята к опубликованию 04.11.2023 г.

Устойчивость полимерных композиционных материалов к биоповреждениям является на сегодня одной из актуальных задач. Включение оксида меди в полимерный композит на основе эпоксидной смолы ЭД-20 улучшает его биоцидные свойства. Установлено, что в условиях минерального и органического загрязнения площадь поражения образцов полимерных композитов микромицетами уменьшалась с увеличением концентрации дисперсных частиц Cu_2O в композите. Площадь поражения образцов, наполненных капсулированными полилактидом частицами, была в 1.5 раза меньше, чем у композитов, наполненных некапсулированными частицами. Cu_2O оказывал токсическое действие на доминирующий штамм *Aspergillus niger*, снижая среднюю радиальную скорость роста на агаризованной среде Чапека–Докса и концентрацию биомассы при росте микромицета в жидкой среде по сравнению с вариантом без Cu_2O .

Ключевые слова: биodeградация, полимерный композит, капсулированные частицы, оксид меди, *Aspergillus niger*

DOI: 10.31857/S0026365624020254

Использование изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в экстремальных условиях повышенной температуры, влажности, наличия солей в атмосфере резко снижает эксплуатационные характеристики композитов (Omazic et al., 2019; Wu et al., 2020). Микроорганизмы-деструкторы вносят значительный вклад в этот процесс за счет разрастания по поверхности материала (механический путь), а также выделения агрессивных метаболитов (диссимиляционный путь) (Gu, 2007; Sanchez-Silva, Rosowsky, 2008). Продуцируемые микроорганизмами органические кислоты могут приводить к изменению структурных и функциональных характеристик материалов (Stroganov et al., 2009; Wei et al., 2018; Yakovleva et al., 2018).

Несмотря на то, что биокоррозия полимерных материалов достаточно хорошо изучена, проблема обеспечения биоцидного эффекта и одновременного повышения прочностных характеристик ПКМ, в частности, эпоксидных и полиэфирных смол, остается открытой. Одним из способов повышения стойкости полимерных композитов является использование токсичных для микроорганизмов дисперсных, в том числе субмикронных частиц наполнителя (например, частиц серебра,

нитрата серебра, оксида меди, хромата ртути и др.) (Terer et al., 2020; Kausar, 2020). Обеспечить адгезию дисперсных частиц к матричному полимеру помогает формирование на их поверхности промежуточной оболочки из биodeградируемых полимеров, что приводит к повышению механических характеристик ПКМ за счет выбора материала и толщины оболочки (Çetkin et al., 2023; Ergün et al., 2022). Снижение подвижности макромолекул матричного полимера повышает модуль упругости, твердость и предел прочности ПКМ (Bogomolova et al., 2017; Akhmadeev et al., 2020). Полилактид, как капсулирующий частицы материал, может не только улучшить механические характеристики ПКМ (Данилаев и соавт., 2023), но и служить источником питания для микроорганизмов. Синтезируемые микроорганизмами ферменты и органические кислоты в результате взаимодействия с материалом оболочки способствуют высвобождению дисперсных частиц оксида меди (I) с образованием токсичных ионов меди (Kadammatil et al., 2018; Naz et al., 2023). Этот процесс происходит локально в местах поражения ПКМ микроорганизмами и приводит к гибели последних.

Целью настоящей работы является сравнительная оценка действия некапсулированных и капсулированных полилактидом частиц оксида меди на грибостойкость полимерных композитных материалов.

В работе использовали образцы полимерного материала (эпоксидный полимер ЭД-20) цилиндрической формы диаметром 9 ± 1 мм и высотой 50 ± 2 мм. В эпоксидный полимер вводили частицы Cu_2O с концентрацией 0.05 ± 0.01 , 0.16 ± 0.02 , 0.33 ± 0.03 , 0.50 ± 0.05 , 0.67 ± 0.07 , 0.83 ± 0.09 и $1.10 \pm 0.10\%$ от массы матричного полимера, как в некапсулированной, так и капсулированной полилактидом формах. В качестве контроля использовали эпоксидный полимер, не содержащий частиц Cu_2O . Образцы выдерживали в течение 6 мес. на микологических стендах на станциях Хоа Лак и Дам Бау (база Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центров). Оценку грибостойкости образцов проводили в условиях, имитирующих минеральное и органическое загрязнение. Для этого полученные образцы опрыскивали стерильной средой Чапека–Докса следующего состава (г/л): NaNO_3 —2.0; KH_2PO_4 —1.0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0.5; KCl —0.5; FeSO_4 —0.01; сахароза—30.0; агар-агар—20.0. Испытание проводили в стерильных контейнерах при температуре 30°C и относительной влажности воздуха более 90%. Продолжительность испытаний составляла 28 сут с промежуточным регулярным осмотром. Для притока воздуха каждые 7 сут крышку камеры приоткрывали на 3–5 мин. Площадь поражения образцов микромицетами рассчитывали по фотографиям с использованием программы ImageJ версия 1.53 и выражали в процентах от общей площади поверхности образца.

Оценку действия различных концентраций Cu_2O на рост *A. niger*, выделенного с образцов полимерных композиций, проводили как в жидкой, так и в агаризованной среде Чапека–Докса. Оксид меди в некапсулированной и капсулированной полилактидом форме вносили в среды в конечной концентрации 2.0, 5.5 и 9.0 г/л, что соответствовало массовой концентрации 0.16, 0.55 и 0.83% Cu_2O в образцах полимерных композитов. В качестве контроля использовали среду, не содержащую оксид меди. Для оценки роста микромицета на плотную питательную среду в центр чашки Петри вносили по 0.01 мл водной суспензии спор *A. niger* (титр 10^5 – 10^6 спор/мл). Инкубирование проводили при температуре 30°C в течение 14 сут. О росте микромицетов судили по увеличению диаметра колонии, измеренном в восьми взаимно перпендикулярных направлениях. Радиальную скорость роста рассчитывали по формуле: $k_r = (r_{n+1} - r_n) / (t_{n+1} - t_n)$, где k_r — радиальная скорость роста, мм/ч; r_i — радиус колоний в момент времени t_i ; r_{i+1} — радиус колоний в момент времени t_{i+1} . Среднюю радиальную скорость роста (K_r) рассчитывали

как среднее значение величин радиальной скорости роста за все время культивирования. Для оценки роста в жидкой среде *A. niger* в 20 мл среды вносили 0.2 мл водной суспензии спор микромицета (титр 10^5 – 10^6 спор/мл) и культивировали 7 сут при 30°C с принудительной аэрацией на шейкере-инкубаторе BS-3011 при 200 об./мин. Концентрацию биомассы определяли по сырому весу. Математическую обработку данных проводили в стандартной компьютерной программе Excel 7.0.

При оценке влияния Cu_2O на грибостойкость образцов полимерных композитов уже на 3 сут инкубирования отмечали наличие мицелия и конидиеносцев как на поверхности контрольного (без частиц Cu_2O) образца, так и на образцах с концентрацией Cu_2O 0.05 и 0.16%. Площадь обрастания образцов с капсулированными частицами была визуально меньше. По культуральным и морфологическим признакам, выросшие на поверхности образцов микромицеты были отнесены к *A. niger*. На образцах с концентрацией Cu_2O 0.05–0.33% на 7 сут инкубирования, вне зависимости от вариантов внесения частиц, наряду с *A. niger* был отмечен рост

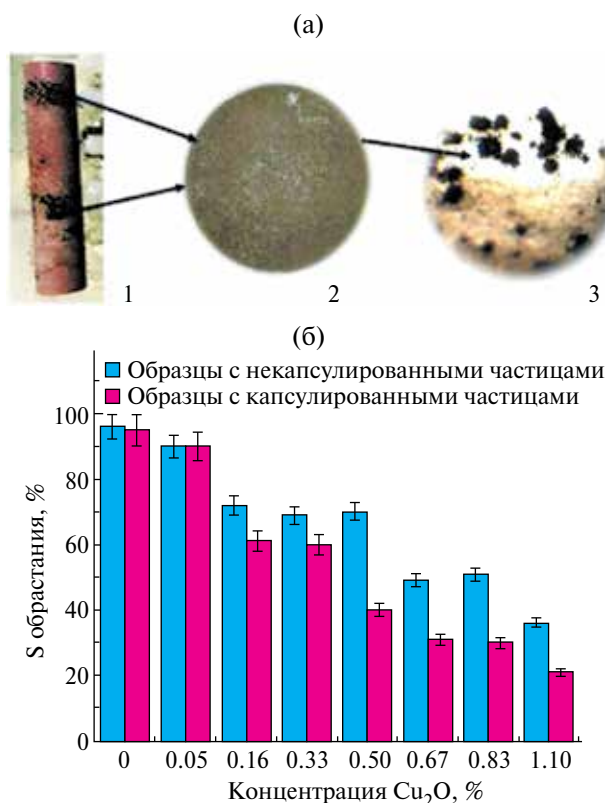


Рис. 1. Влияние некапсулированных и капсулированных частиц Cu_2O на рост микромицетов на поверхности образцов полимерных композитов: а — *A. niger*, выделенный с поверхности композита с некапсулированными частицами в концентрации 1.10% (1 — рост на поверхности композита; 2 — рост на поверхности агаризованной среды Чапека–Докса; 3 — микроскопия, $\times 64$); б — площадь обрастания поверхности на 28 сут инкубирования.

других микромицетов родов *Aspergillus* и *Penicillium*. Однако при дальнейшем инкубировании рост последних был полностью подавлен *A. niger*, что, вероятно, связано с его меньшей чувствительностью к Cu_2O (рис. 1а). На 28 сут инкубирования фиксировали обрастание всех исследуемых образцов. При этом площадь обрастания образцов с концентрацией Cu_2O 0.05% как капсулированными полилактидом, так и некапсулированными, достоверно не отличалась от контрольного образца (рис. 1б).

Внесение оксида меди в концентрации 0.16 и 0.33% привело к уменьшению площади обрастания в 1.4 раза для не заключенного в капсулу Cu_2O и в 1.6 раза для капсулированного Cu_2O по сравнению с контрольным вариантом. При концентрации Cu_2O 1.10% площадь обрастания образцов с некапсулированным Cu_2O была в 2.8 раза, а с капсулированным Cu_2O – в 4.7 раза меньше контроля. Таким образом, площадь поражения образцов микромицетами уменьшалась с увеличением концентрации дисперсных частиц. При этом для образцов, наполненных капсулированными частицами, такое уменьшение было более значительным.

Внесение оксида меди не привело к изменению морфологии колоний и не повлияло на процесс спороношения *A. niger*, а лишь замедлило рост микромицета на поверхности питательной среды. Добавление Cu_2O в концентрации 2.0 и 5.5 г/л вне зависимости от формы привело к заметному снижению средней радиальной скорости роста *A. niger*, выделенного с образцов полимерных композиций. Так при концентрации Cu_2O 2.0 г/л скорость роста снизилась в среднем в 2.6 ± 0.1 раза, при концентрации 5.5 г/л — в 2.9 ± 0.1 раза по сравнению с вариантом без Cu_2O (рис. 2а).

Оксид в некапсулированной форме в концентрации 9.0 г/л привел к снижению средней скорости роста в 8.5 ± 0.1 раза, в капсулированной — в 4.8 ± 0.3 раза. При росте колоний *A. niger* на среде с добавлением Cu_2O отмечали изменение цвета среды с красноватого на бледно-голубой (рис. 2б), что, вероятно, связано с синтезом органических кислот в процессе роста *A. niger* (Yakovleva et al., 2018), под действием которых оксид меди переходит в гидроксид.

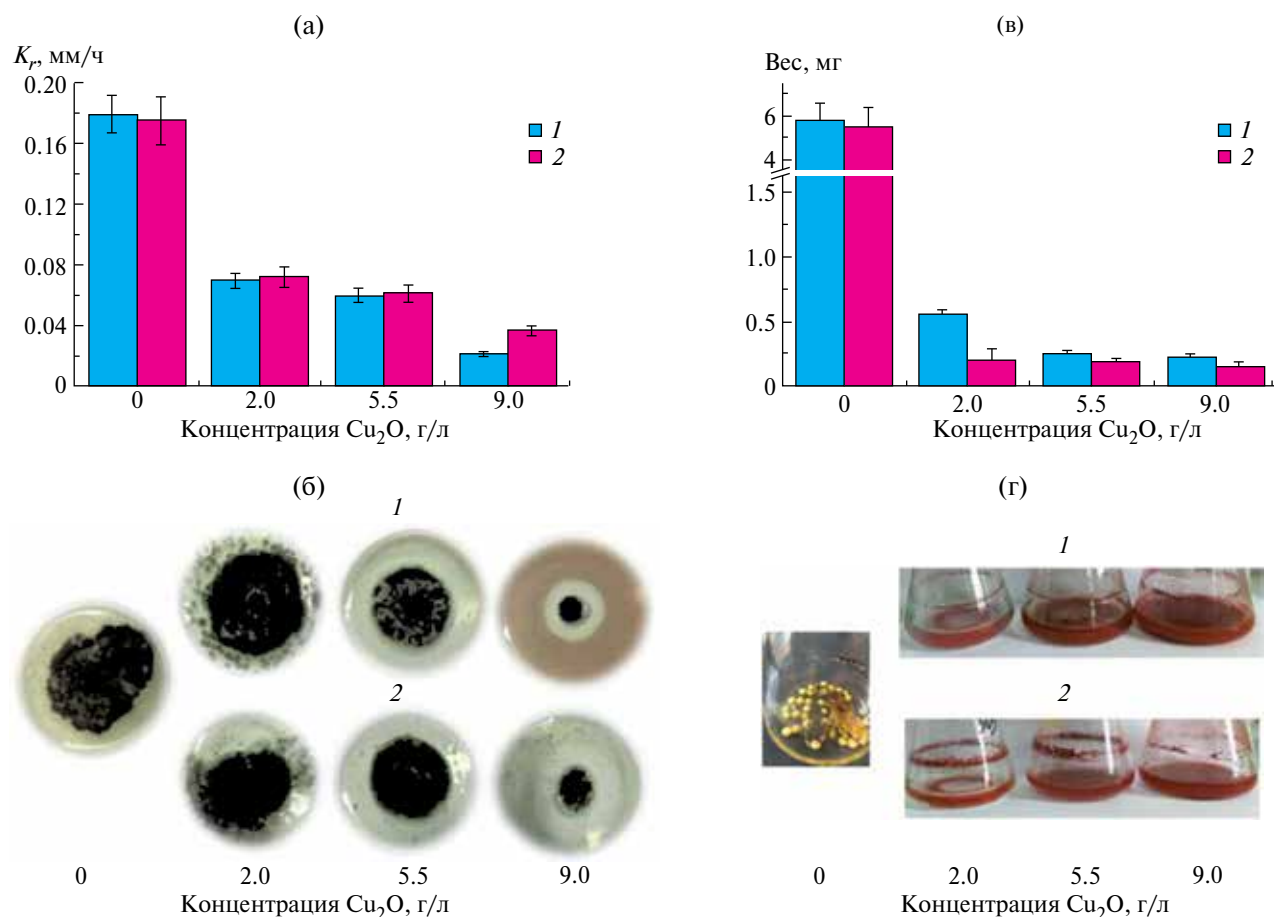


Рис. 2. Токсическое действие некапсулированных (1) и капсулированных (2) частиц Cu_2O в отношении *A. niger*: а — средняя радиальная скорость роста на агаризованной среде Чапека–Докса; б — рост *A. niger* на агаризованной среде Чапека–Докса с различными концентрациями Cu_2O ; в — величина биомассы при росте микромицета в жидкой среде Чапека–Докса; г — рост *A. niger* в жидкой среде Чапека–Докса с различными концентрациями Cu_2O .

Внесение Cu_2O в жидкую среду Чапека–Докса в концентрации 2.0, 5.5 и 9.0 г/л в некапсулированной полилактидом форме привело к уменьшению выхода биомассы *A. niger* в 10, 23 и 25 раз, в капсулированной форме — в 27, 31 и 37 раз, соответственно, по сравнению с контрольным вариантом (рис. 2в). Следует отметить, что при отсутствии оксида меди уже на 5 сут культивирования в среде начинали образовываться стромы, характерные для роста *A. niger* в жидкой среде, и небольшое количество конидиеносцев (рис. 2г). В средах даже с низкими концентрациями Cu_2O ни стромы, ни конидиеносцы не были зафиксированы на протяжении 7 сут культивирования, хотя при концентрации оксида меди 2.0 г/л, особенно при его внесении его в некапсулированной форме, наблюдали незначительное помутнение среды. При культивировании *A. niger* на среде Чапека–Докса без Cu_2O pH среды снизился с 7.0 до 3.0, в то время как внесение оксида меди в концентрации 2.0 г/л снизило pH до 4.5, а более высокие концентрации — до 5.5. Это незначительное снижение pH среды отчасти также свидетельствует об угнетении роста *A. niger*.

Следовательно, частицы Cu_2O , независимо от форм их внесения в питательную среду, оказывают токсическое действие на *A. niger*, проявляющееся в замедлении роста микромицета и, возможно, ингибировании синтеза органических кислот.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства КФУ (Приоритет-2030)

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-29-00160.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит результатов исследований с использованием животных в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Данилаев М.П., Дробышев С.В. Карандашов С.А., Клабуков М.А., Куклин В.А. Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2023. Т. 25. № 1. С. 27–36.

Danilaev M.P., Dorogov N.V., Drobyshev S.V., Karandashov S.A., Klabukov M.A., Kuklin V.A. Dispersed copper (I) oxide particles encapsulated by polylactide // Condensed Matter and Interphases. 2023. V. 25. P. 27–36.

Akhmadeev A.A., Bogoslov E.A., Danilaev M.P., Klabukov M.A., Kuklin V.A. Influence of the thickness of a polymer shell applied to surfaces of submicron filler particles on the properties of polymer compositions // Mech. Compos. Mater. 2020. V. 56. P. 241–248.

Bogomolova O.Yu., Biktagirova I.R., Danilaev M.P., Klabukov M.A., Polsky Yu.E., Pillai S., Tsentskevitsky A.A. Effect of adhesion between submicron filler particles and a polymeric matrix on the structure and mechanical properties of epoxy-resin-based compositions // Mech. Compos. Mater. 2017. V. 53. P. 117–122.

Çetkin E., Demir M.E., Ergün R.K. The effect of different fillers, loads, and sliding distance on adhesive wear in woven e-glass fabric composites // Proc. IME E J. Process Mech. Eng. 2023. V. 237. P. 418–429.

Ergün R.K., Adin H. Investigation of effect of nanoparticle reinforcement woven composite materials on fatigue behaviors // Iran J. Sci. Technol. Trans. Mech. Eng. 2022. V. 47. P. 729–740.

Gu J.-D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: a review // Int. Biodeterior. Biodegrad. 2007. V. 59. P. 170–179.

Kadammatil A.V., Sajankila S.P., Prabhu S., Rao B.N., Rao B.S.S. Systemic toxicity and teratogenicity of copper oxide nanoparticles and copper sulfate // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. P. 2394–2404.

Kausar A. A review of high performance polymer nanocomposites for packaging applications in electronics and food industries // J. Plast. Film Sheeting. 2020. V. 36. P. 94–112.

Naz S., Gul A., Zia M., Javed R. Synthesis, biomedical applications, and toxicity of CuO nanoparticles // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2023. V. 107. P. 1039–1061.

Omažic A., Oreski G., Halwachs M., Eder G.C., Hirschl C., Neumaier L., Pinter G., Erceg M. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: a literature review // Sol. Energy Mater. Sol. Cell. 2019. V. 192. P. 123–133.

Sanchez-Silva M., Rosowsky D.V. Biodeterioration of construction materials: State of the art and future challenges // J. Mater. Civil Engin. 2008. V. 20. P. 352–365.

Stroganov V.F., Kukoleva D.A., Akhmetshin A.S., Stroganov I.V. Biodeterioration of polymers and polymer composite materials // Polym. Sci. Ser. D. 2009. V. 2. P. 164–166.

Teper P., Sotirova A., Mitova V., Oleszko-Torbus N., Utrata-Wesołek A., Koseva N., Kowalczyk A., Mendrek B. Antimicrobial activity of hybrid nanomaterials based on star and linear polymers of N, N'-dimethylaminoethyl methacrylate with *in situ* produced silver nanoparticles // Materials. 2020. V. 13. Art. 3037.

- Wei S., Jiang Z., Liu H., Zhou D., Sanchez-Silva M. Microbiologically induced deterioration of concrete: a review // Braz. J. Microbiol. 2013. V. 44. P. 1001–1007.
- Wu D., Zhang D., Liu S., Jin Z., Chowwanonthapunya T., Gao J., Li X. Prediction of polycarbonate degradation in natural atmospheric environment of China based on BP-ANN model with screened environmental factors // Chem. Eng. J. 2020. V. 399. Art. 125878.
- Yakovleva G., Sagadeev E., Stroganov V., Kozlova O., Okunev R., Ilinskaya O. Metabolic activity of micromycetes affecting urban concrete constructions // Sci. World J. 2018. V. 2018. Art. 8360287.

SHORT COMMUNICATIONS

Role of Copper Ions in Resistance of Modern Polymer Composite Materials to Fungal Damage

G. Yu. Yakovleva^{1, *}, E. A. Katsyuruba¹, E. S. Fufygina¹, M. P. Danilaev², and O. N. Ilyinskaya¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

²Tupolev Kazan National Technical Research University, Kazan, 420011 Russia

*e-mail: yakovleva_galina@mail.ru

Received October 13, 2023; revised November 3, 2023; accepted November 4, 2023

Abstract—Resistance of polymer composite materials to biodamage is one of the pressing problems of our time. Incorporation of Cu₂O (I) in the composition of a polymer composite based on the ED-20 epoxy resin increases its biocidal properties. Under conditions of mineral and organic contamination, the area of the samples affected by micromycetes was found to decrease with increasing concentration of dispersed particles in the composite. The affected area of the samples filled with the particles encapsulated in polylactide was 1.5 times smaller than that of the composites filled with non-encapsulated particles. Copper oxide had a toxic effect on the *Aspergillus niger* strain dominant on the surface of the samples, causing a decrease in the average radial growth rate on the Czapek-Dox agar medium and in the biomass weight concentration during the growth of micromycetes in a liquid medium compared to the variant without Cu₂O.

Keywords: biodegradation, polymer composite, encapsulated particles, copper oxide, *Aspergillus niger*