TIBBIYOT MAQSADLARI UCHUN MO‘LJALLANGAN POLIMERLARNING STRUKTURA-DINAMIK PARAMETRLARIGA TASHQI TA’SIRLAR.

Abdullayev Otabek Husenovich
Iqtisodiyot va pedagogika universiteti NTM t.f.f.d.Pd v.b professor
Baratov Ilxom O‘ktamovich
Toshkent kimyo-texnologiya instituti mustaqil-tadqiqotchisi
Kuen Keehyun
Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori
Xusenov Arslonnazar Shernazarovich
Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori
E-mail: sytk@tkti.uz
Tel:998909182564

Annotatsiya. Zondli EPR-spektroskopiya, differensial skanerlovchi kalorimetriya (DSK), katta burchakli rentgenostrukturaviy tahlil (RSA) hamda ultrabinafsha (UF) spektroskopiya usullari yordamida 3-gidroksibutirat va 3-gidroksivaleratning sopolimeri (PGBV) hamda uning segmentlangan poliefiruretan (SPÈU) bilan aralashma kompozitsiyalarining molekulyar dinamikasi, strukturasi, diffuzion va mexanik xossalari, ozon bilan oksidlanish qobiliyati o‘rganildi. Aniqlandiki, PGBV/SPÈU aralashma kompozitsiyalariga suvning cheklangan muddat (3–5 soat) davomida 40 °C haroratda ta’sir etishi zondning aylanish dinamikasiga (EPR ma’lumotlari bo‘yicha) va PGBV ning kristallik darajasiga (DSK ma’lumotlari bo‘yicha) sezilarli ta’sir ko‘rsatmaydi. Biroq suv-harorat ta’siri 70 °C da olib borilganda tizimda zondning molekulyar harakatchanligi ortishi kuzatiladi. RSA va DSK ma’lumotlariga ko‘ra, bu sharoitda PGBV ning kristallik darajasi hamda kristallit zichligi oshadi.

Kalit so‘zlar: biodegradatsiyalanuvchi kompozitsiyalar, kristallik darajasi, zondli EPR usuli, DSK, RSA, ozon, suv, korrelyatsiya vaqti, xlorgeksidin, poliefiruretan, diffuziya, molekulyar harakatchanlik.

Аннотация. Методами зондового анализа ЭПР-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) ирентгено структурного анализа (РСА) в больших углах, а также УФ-спектроскопии исследовали молекулярную динамику, структуру, диффузионные, механические свойства, способность к озонномуокислению сополимера 3-гидроксибутирата с 3-гидроксивалератом (ПГБВ) и его смесевых композиций с сегментированным полиуретаном (СПЭУ). Показано, что ограниченное по времени (3, 5 ч) воздействие воды на смесевые композиции ПГБВ/СПЭУ при 40°С не оказывает заметного влияния на динамику вращения зонда (ЭПР) и кристалличность ПГБВ (ДСК). Однако водно-

ISSN 3030-3907

температурное воздействие при 70°C сопровождается ростом молекулярной подвижности зонда в системе. По данным РСА и ДСК, кристалличность ПГБВ и плотность кристалллитов при этом возрастают.

Ключевые слова: биодеградируемые композиции, кристалличность, зондовый метод ЭПР, ДСК, РСА, озон, вода, времякорреляции, хлоргексидин, полиэфируретан, диффузия, молекулярная подвижность.

Abstract. Methods for probe analysis of EPR-spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and the X-ray analysis (XRD) at high angles, as well as UV-spectroscopy examined the molecular dynamics, structure, diffusion, mechanical properties, ozone oxidation ofcopolymer of3-hydroxybutyrate and 3-gidroksivaleratom (PGBV) and compositions with a segmented polyurethane (SPEU. Shows that the limited time (3, 5 h) effect ofwater on mixed composition of PGBV/SPÈU at 40° C does not significantly effect the dynamics ofrotating probe (EPR) and crystallinity PGBV (DSC). However, the water-temperature effects with 70° C is accompanied by increasing the molecular mobility of the probe in the system. According to DSC the crystallinity ofPGBV and density ofcrystals is increasing.

Keywords: biodegradable composition, crystallinity probe EPR, DSC, XRD, ozone, water, the correlation time, chlor-hexidine,polyester urethane, diffusion,. molecular mobility.

Kirish

Tibbiyot va tibbiy texnika uchun mo‘ljallangan bioelastomerlarni o‘rganish zamonaviy polimer materialshunosligining nihoyatda istiqbolli yo‘nalishlaridan biri hisoblanadi [1–3]. Barcha bioelastomerlarni ikki toifaga ajratish mumkin:

1. biodegradatsiyalanuvchi polimer tizimlar — polilaktidlar, poligidroksialkanatlar, poli(ε-kaprolaktam) va shu kabilar asosida yaratilgan [4,5];
2. uzoq muddatli qo‘llaniladigan tizimlar, ya’ni organizmning hayotiy faoliyatini ta’minlash yoki davolash uchun mo‘ljallangan polimerlar [6,7].

Avvalgi tadqiqotlarda bioyo‘qoluvchi poli(3-gidroksibutirat) (PGB) asosidagi kompozitlarning fizik-kimyoviy va transport xossalari o‘rganilgan bo‘lib, ular dori moddalarini manzilli yetkazib berish uchun mo‘ljallangan bioyo‘qoluvchi elastomer matritsalar sifatida taklif etilgan [8,9]. Biroq sof PGB mexanik xossalarining cheklanganligi va nisbatan yuqori narxi tufayli uning amaliy qo‘llanish doirasi tor. Shu sababli hozirda PGB asosidagi aralashma kompozitsiyalar — masalan, poliefiruretan (SPÈU), xitozan va boshqa polimerlar bilan qo‘shilgan shakllari — katta ilmiy va amaliy qiziqish uyg‘otmoqda. Ular tibbiy maqsadlarda biomateriallar sifatida keng qo‘llaniladi (sun’iy yurak elementlari, sun’iy qon tomirlari, kateterlar, dori moddalarini tashuvchi matritsalar va boshqalar). Bir necha turdagi polimerlarni aralashtirish natijasida dastlabki

ISSN 3030-3907

komponentlarda mavjud bo‘lmagan yangi fizik-kimyoviy xossalar paydo bo‘lishi mumkin. Ayniqsa, PGB/SPÈU aralashmalari mexanik xossalari bilan ajralib turadi — uzilishdagi cho‘zilish va qattiqlik darajasi yaxshilangan. Biroq PGBV va SPÈU asosidagi aralashma kompozitsiyalarning agressiv muhitlardagi xatti-harakati hozircha yetarlicha o‘rganilmagan.Shu bois, mazkur ishda biz PGBV/SPÈU aralashmalarining suvli muhitda harorat ta’siri, shuningdek ozonli oksidlanish ta’sirida yuz beruvchi struktura-dinamik o‘zgarishlarini turli polimer komponentlar nisbati sharoitida o‘rgandik.

Tadqiqot ob’ektlari va usullari

Tadqiqot ob’ekti sifatida biodegradatsiyalanuvchi tabiiy sopolimer — gidroksibutirat va gidroksivalerat sopolimeri (PGBV) hamda segmentlangan poliefiruretan (SPÈU) asosidagi aralashma kompozitsiyalar tanlandi. PGBV uchun quyidagi parametrlar aniqlangan Mw = $2{,}4 \cdot 10^5$, Mn = $1{,}5 \cdot 10^5$, zichlik ρ = 1,25 g/sm³.Polimer komponentlar nisbati quyidagi ketma-ketlikda tayyorlandi: PGBV/SPÈU: 100/0, 40/60, 50/50, 60/40, 0/100 massaviy foizlarda. Aralashma plyonkalarini tayyorlash usullari oldingi ishda batafsil bayon qilingan [10].Molekulyar harakatchanlik paramagnit zond usuli yordamida o‘rganildi. Zond sifatida barqaror nitroksil radikal — 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) ishlatildi. Radikal plyonkalarga bug‘ holatida 25 °C haroratda 10 mol/l konsentratsiyagacha singdirildi.EPR spektrlari to‘yinish holatisiz ro‘yxatga olindi, bu mikrotolqin maydon quvvatiga nisbatan signal intensivligi orqali tekshirildi.Zondning aylanish korrelyatsiya vaqti (τ) EPR spektrlaridan aniqlanib, quyidagi formula asosida hisoblab chiqildi [11]:

Namunalarning ozonli oksidlanishi ozon-kislorod aralashmasi yordamida amalga oshirildi, bunda ozon konsentratsiyasi 5×10^{-3} mol/l edi. Oksidlanish darajasi IK-spektroskopiya usuli orqali «Bruker IFS 48» asbobida 1650–1800 sm^{-1} oralig‘idagi karbonil guruhining yutilish polosasi optik zichligining o‘zgarishiga, shuningdek, 3200–3500 sm^{-1} oralig‘idagi NH tebranishlariga asoslanib aniqlangan.Antiseptikning polimerdan ajralish kinetikasi modifikatsiyalangan polimer plyonkasi fragmentlarini distillangan suvda yuvish yo‘li bilan o‘rganildi, bunda yuvindidan antiseptik miqdori UF-spektroskopiya yordamida aniqlangan. Antiseptik (xlorheksidin, XG) ning polimerdan ajralishi 37 °C da olib borilgan. Optik zichlik SPECORD spektrofotometrida 232 nm to‘lqin uzunligida o‘lchangan. XG ning poliuretan tarkibidan ajralish jarayoni davomida harorat 37 °C darajada barqaror saqlangan. Optik zichlik o‘zgarishi to‘xtagan vaqtda tajriba yakunlangan. O‘lchashdagi xatolik 5 % ni tashkil etgan.Namunalar differensial-skanerlovchi kalorimetriya (DSK) usuli yordamida «Netzsch» firmasining DSC 204 F1 asbobida argon (Ar) inert muhitida, 10 °C/min qizdirish tezligida tadqiq qilingan. O‘lchashning o‘rtacha statistik xatosi 2 % ni tashkil etgan.

ISSN 3030-3907

Rentgeno-strukturaviy tahlil (RSA) tahlili «Bruker Advance D8» difraktometri yordamida (CuKα nurlanishi) yorug‘lik o‘tkazuvchi rejimda o‘tkazilgan. Kristall panjara parametrlari Bragg–Vulf tenglamasidan olingan tegishli tekisliklararo masofalardan aniqlangan:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Bu yerda n — aks etish tartibi, λ = 1.5408 Å — tushayotgan rentgen nurlanishi to‘lqin uzunligi, 2θ — difraksiya burchagi.Kristallografik hkl yo‘nalishidagi o‘rtacha samarali kristallit o‘lchami L mos rentgen refleksining chiziqning integral yarim kengligi Δ(2θ) bo‘yicha Selyakov–Sherrer formulasi yordamida aniqlangan:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

Bu yerda I(2θ) va Imax — mos ravishda ma’lum 2θ burchagida chiziq intensivligi va maksimal intensivlik. Difraktometrik yozuvda surat refleks profili bilan chegaralangan maydonni, maxraj esa uning maksimal ordinatasini ifodalaydi.

Natijalar va ularning muhokamasi

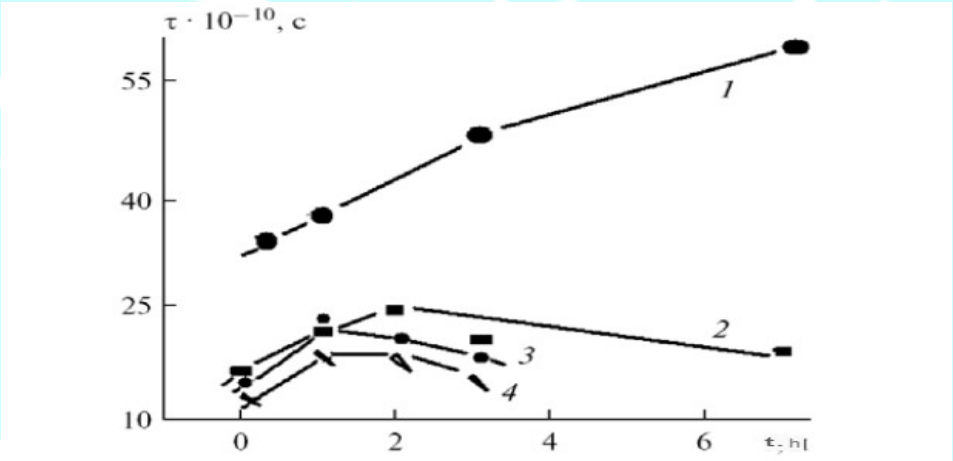
Suvli va ozonli ta’sir sharoitida PGBV va uning smesaviy kompozitsiyalarida molekulyar harakatchanlik

TEMPO radikalini PGBV/SPƏU smesaviy kompozitsiyalarining plyonkalariga kiritishning turli usullari uning aylanish harakatchanligida sezilarli farqlarni keltirib chiqardi. 1-rasmda bug‘ fazasidan sorbsiya yo‘li bilan (1) hamda polimer eritmasiga bevosita kiritish yo‘li bilan olingan plyonkaviy namunalar uchun zondning korrelyatsiya vaqtlari qiymatlari keltirilgan. PGBV/SPÉU aralashmalari uchun radikal bug‘ fazasidan kiritilganda, u asosan SPÉU ning elastik sohalarida va PGBV ning amorf sohalarida to‘planadi, biroq PGBV ning qattiqroq sohalariga deyarli kira olmaydi. Shuni ta’kidlash lozimki, dastlabki polimerlar — PGBV va SPÉU — uchun sorbsiyalangan radikalning harakatchanligi o‘zaro uch baravar farq qiladi, holbuki eritmadan kiritilgan zondning harakatchanligi bu polimerlar uchun deyarli bir tartibga (7,5 baravar) farqlanadi. Kutilganidek, yuqori kristallik darajasiga ega bo‘lgan PGBVda zondning aylanish tezligi SPÉU dagiga nisbatan ancha past bo‘ladi.Shunday qilib, PGBV/SPÉU plyonkalariga radikalni umumiy erituvchi — tetra-gidrofuran orqali kiritish usuli yanada informatsion ahamiyatga ega, chunki bu holatda zondning aylanish dinamikasi polimer tizimining tuzilma tashkiliga nisbatan sezuvchanroq bo‘ladi.

Bizning tadqiqot maqsadimizdan kelib chiqib, radikalning molekulyar harakatchanligiga ozonli oksidlanish ta’sirini ko‘rib chiqamiz. 2-rasmda (1-egri chiziq) keltirilgan ma’lumotlarga ko‘ra, sof PGBVda barcha ozon ta’sir etish vaqtlarida korrelyatsiya parametri τ chiziqli tarzda ortadi. Biroq smesaviy

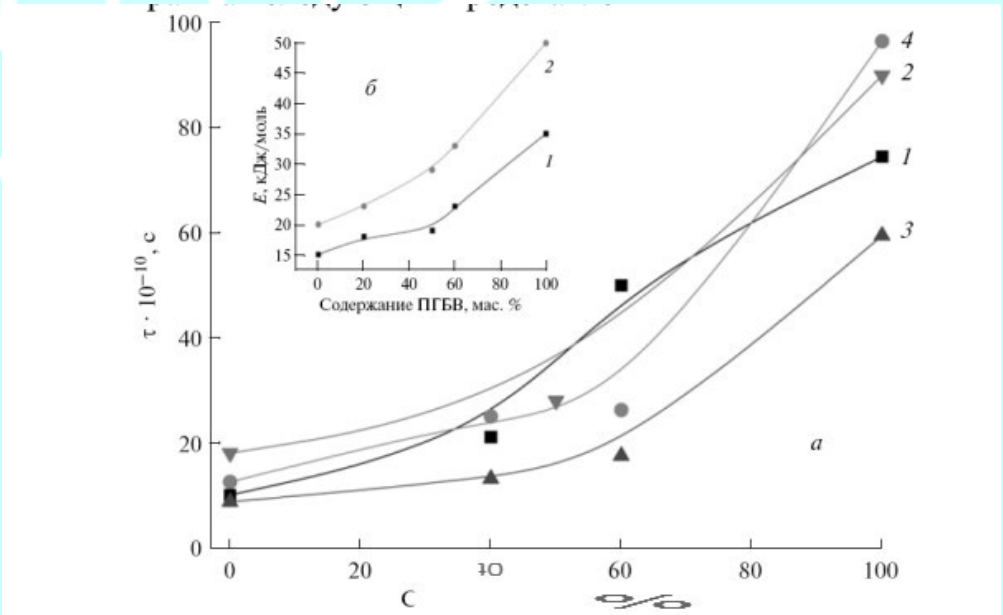
ISSN 3030-3907

kompozitsiyalarda τ qiymati faqat oksidlanishning dastlabki bosqichida ortadi, keyinchalik esa uning qiymati kamayishni boshlaydi va maksimum nuqtasini hosil qiladi.



2-rasm – PGBV (1), PGBV/SPÉU = 60/40 % (2), PGBV/SPÉU = 40/60 % (3) va SPÉU (4) tizimlarida korrelyatsiya vaqtining ozon ta'siri davomiyligiga bog'liqligi.

Radikalni eritmadan kiritish jarayonida, ozon ta'sirining ma'lum bir vaqti (2 soat)da aylanish harakatchanligining o'zgarishi kuzatildi (3-rasm, 4-egri chiziq). Bug' fazasidan (2-rasm) va eritmadan (3-rasm) kiritilgan radikalning ozon ta'siri ostida harakatchanligining sekinlashuvi quyidagi tasavvurlar asosida izohlash mumkin.



3-rasm – a) Kompozitsiya tarkibiga bog'liq holda korrelyatsiya vaqtining o'zgarishi: (1) – dastlabki kompozitsiya; (2) – 40°S da gidrolizlangan; (3) – 70°S da gidrolizlangan; (4) – 2 soat davomida ozon ta'siriga uchragan namunalar. b) – Dastlabki kompozitsiyalar (1) va ozonli oksidlanishga uchragan kompozitsiyalarning (2) aktivatsiya energiyasi.

ISSN 3030-3907

Oksidlanish jarayonining boshlang‘ich bosqichida zanjirning destruktsiyasi hali yetarlicha rivojlanmagan bo‘ladi, ammo hosil bo‘lgan kislorod saqlovchi guruhlar molekulalararo vodorod bog‘lanishlarini shakllantiradi. Bu esa zanjirlarning qattiqlashishiga va natijada korrelyatsiya vaqti τ ning ortishiga olib keladi. Shunga o‘xshash hodisalar ilgari kristall polipropilen (PP) va polietilen (PE)larda ham kuzatilgan [13,14].Ozon ta’sirining yuqori darajalarida, zanjirlarning faol uzilishi ustunlik qila boshlaganda, molekulyar harakatchanlik oshadi. Toza PGBVda esa molekulyar harakatchanlik barcha oksidlanish vaqtlarida pasayib boradi. Buni, birinchidan, PGBVning orakristallit sohalarida zanjirlarning to‘g‘rilangan ulushi yuqori bo‘lgani va oksidlanishdan so‘ng bu zanjirlarning qo‘shimcha yo‘nalish olishga moyilligidan izohlash mumkin. Natijada zanjirning to‘g‘rilik darajasini ifodalovchi parametr [15]

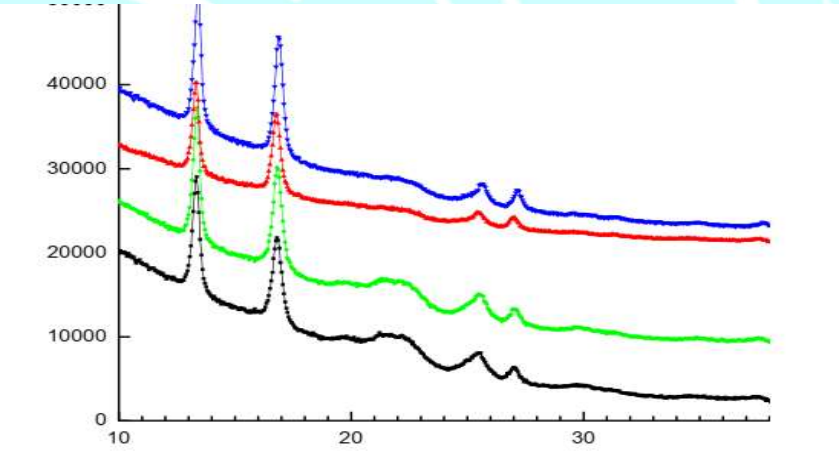
B = h/L ortadi, bu yerda *h* – zanjir uchlari orasidagi masofa, *L* – makromolekulaning kontur uzunligi, *k* – segmentlar soni. Har bir polimer uchun **B*** ning o‘ziga xos qiymati mavjud bo‘lib, undan yuqori holatda zanjirlar to‘g‘rilanishga, undan pastda esa bukilishga intiladi. Ikkinchidan, yuqori zichlikdagi qadoqlanish va past harakatchanlik tufayli zanjirlarning bukilishi sterik jihatdan qiyinlashadi, bu esa ozonli oksidlanishning barcha bosqichlarida molekulyar harakatchanlikning sekinlashishiga olib keladi.Olingan natijalarga ko‘ra, muhim xulosa shundan iboratki: ozonli oksidlanish PGBV strukturasiga SPÉU strukturasi bilan solishtirganda kuchliroq ta’sir ko‘rsatadi. Buning sababi, ehtimol, PGBV biopolimerida kristall va amorf sohalar chegarasida shakllanadigan kuchlanish holatidagi (to‘g‘rilangan) zanjirlar ulushining yuqoriligi bilan bog‘liqdir.

Ozonli oksidlanish va suv-harorat ta’siridan so‘ng kompozitsiyalarning rentgenostrukturaviy tadqiqi

Rentgenostrukturaviy tahlil usuli yordamida o‘rganilgan PGBV namunalarining nisbatan yuqori darajadagi kristallik tuzilishga ega ekani aniqlandi. 25°S da olingan PGBV plyonkalarining difraktogrammalarida kamida beshta tor refleks kuzatildi, ular ortorombik kristall panjara tuzilmasiga mos keladi. Ushbu panjara parametrlari quyidagicha: a = 5,74 Å, b = 13,24 Å, c = 5,98 Å (6-rasmga qarang). Bu qiymatlar adabiyotlarda keltirilgan PGB uchun ma’lum bo‘lgan ma’lumotlarga juda yaqin: a = 5,76 Å, b = 13,20 Å, c = 5,96 Å [23,24].a, b va c parametrlari orasidagi kichik tafovut (o‘rtacha standart og‘ish ±0,005) PGBV molekulasid a 3-gidroksivalerat somonomerining (~5 mol.%) mavjudligi bilan izohlanadi, bu esa elementar panjara o‘lchamlarining biroz o‘zgarishiga olib keladi [23].Namu nalarga ozon yoki suv bug‘lari bilan ishlov berish natijasida ularning namolekulyar tuzilishida muayyan o‘zgarishlar kuzatildi — ya’ni namunalarning kristallik darajasi oshdi, kristallit o‘lchamlari sezilarli ravishda kattalashdi,

ISSN 3030-3907

shuningdek gidroliz jarayonida ularning kristallik tuzilmasi takomillashdi. Bu o‘zgarishlar asosiy kristall panjara oralig‘i masofalari d_{020} va d_{110} ning kamayishi orqali namoyon bo‘ladi.



6-rasm – Boshlang‘ich namunalar (1), shuningdek 2 soat (2), 5 soat (3) davomida ozon bilan va suv bug‘lari bilan (4) ishlov berilgan namunalar rentgen nurlari sochilishining difraktogrammalari

Bundan tashqari, kristall reflekslarning integral intensivligi va umumiy integral intensivlik orasidagi nisbat quyidagicha aniqlangan: boshlang‘ich namunalar uchun – 0,66, ozon bilan ikki va besh soat davomida ishlov berilgan namunalar uchun mos ravishda 0,72 va 0,93, suv bilan ishlov berilgan namunalar uchun esa 0,84 ni tashkil etadi. Shuningdek, kristallitlar zichligi ozon bilan ishlov berishda biroz kamaygani, suv bilan ishlov berishda esa 1% ga oshgani qayd etilgan. Shunday qilib, ozon bilan ishlov berish amorf fazaning qisman eroziyasiga, natijada kuzatiladigan kristallik darajaning ortishiga olib keladi. Suv-haroratli ishlov berish esa molekulyar zanjirlarning harakatchanligini sezilarli darajada oshirib, materialning kristallik tuzilmasining takomillashishiga sabab bo‘ladi. Kristallit o‘lchamlari va ularga mos kristall panjara parametrlari 2-jadvalda keltirilgan. Rentgen nurlari sochilishining difraktogrammalari 6-rasmda aks ettirilgan.Mazkur ishda birinchi marta suv muhitida harorat ta’siri hamda ozonli oksidlanishning turli polimer komponentlar nisbati bilan tayyorlangan PGBV–SPÉU (poligidroksibutirat–sopolietilenuretan) aralashma kompozitsiyalarining strukturaviy-dinamik xususiyatlariga ta’siri o‘rganildi. Olingan natijalar shuni ko‘rsatadiki, ozonli oksidlanish PGBV tuzilmasiga SPÉU ga nisbatan kuchliroq ta’sir ko‘rsatadi. Buning sababi, ehtimol, biopolimerning kristall–amorf chegarasida hosil bo‘lgan zo‘riqqan zanjirlarning yuqori ulushi bilan bog‘liq. Ta’sir davomiyligiga qarab, ushbu sohalar kristall sohalarga birikib, polimer matritsasining qattiqligini oshirishi mumkin.Biroq, ozon ta’sirining ortishi bilan, ya’ni zanjirlar va molekulalararo (shu jumladan, vodorod) bog‘larning faol uzilishi ustunlik qilganda, ularning harakatchanligi ortadi, natijada zond aylanish chastotasi ham oshadi.70°C haroratda 3,5 soat davomida suv muhitida ushlab turish esa

ISSN 3030-3907

PGBV va aralashma kompozitsiyalariga turlicha ta’sir ko‘rsatadi. PGBV holatida biopolimer kristall fazasining barqarorligini saqlab qoladi – DSK ma’lumotlariga ko‘ra u o‘zgarmaydi, ammo rentgen tahlili shuni ko‘rsatadiki, suv-harorat ta’siri natijasida namunalar kristallik darajasi oshadi, kristallik tuzilma takomillashadi va kristallit o‘lchamlari sezilarli darajada kattalashadi.

Xulosa

Ushbu natijalar majmuasi suvning PGBV molekulalariga plastifikatsiyalovchi ta’siri bilan izohlanadi. Buning natijasida oraliq fazadagi segmentlar harakatchanligi ortadi, relaksatsion jarayonlar tezlashadi, kristallitlarning yaqin joylashgan polimer segmentlari hisobiga o‘sishi yuz beradi va kristall sohalarning sifati yaxshilanadi.Keltirilgan natijalar amaliy jihatdan ham muhim ahamiyatga ega. Chunki PGBV va SPÉU asosida tibbiy kompozitsiyalar yaratishda, ularning barqarorligi nuqtai nazaridan aralashmada biopolimerning ustun komponent sifatida ishtirok etishi lozim. Bu esa suv-haroratli ta’sirning fizik-kimyoviy va ekspluatatsion xususiyatlarga minimal darajada ta’sir etishini ta’minlaydi.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI:

1. Anderson, J.M., Shive, M.S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. Adv. Drug Deliv. Rev., 2012, 64, 72–82.
2. Gunatillake, P.A., Adhikari, R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. Eur. Cell Mater., 2003, 5, 1–16.
3. Vert, M., Li, S.M., Garreau, H. Bioresorbable and biodegradable polymers. J. Mater. Sci. Mater. Med., 1992, 3, 432–446.
4. Middleton, J.C., Tipton, A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. Biomaterials, 2000, 21, 2335–2346.
5. Laycock, B., Halley, P., et al. Polymers for biodegradable medical devices. Prog. Polym. Sci., 2017, 71, 144–180.
6. Koller, M., et al. Polyhydroxyalkanoates: Overview of biomedical applications. Int. J. Biol. Macromol., 2013, 59, 111–121.
7. Chen, G.Q., Wu, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as biomaterials. Biomaterials, 2005, 26, 6565–6578.
8. Masood, F., et al. Polyhydroxybutyrate (PHB) and its copolymers: Biomedical applications. J. Biomater. Sci., 2009, 20, 367–390.
9. Philip, S., Keshavarz, T., Roy, I. Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with biomedical applications. Biomacromolecules, 2007, 8, 720–730.
10. Xu, Q., et al. Preparation and characterization of PHB-based composite films. J. Appl. Polym. Sci., 2010, 116, 1044–1053.
11. Joo, H., et al. EPR spectroscopy for monitoring molecular mobility in polymers. Macromolecules, 2011, 44, 789–798.

ISSN 3030-3907

12. Berliner, L.J., Spin Labeling: Theory and Applications. Academic Press, 1976.
13. Wunderlich, B., Thermal Analysis of Polymeric Materials. Springer, 2005.
14. Höcker, H., Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Polymer Research. Springer, 1997.
15. Cullity, B.D., Stock, S.R., Elements of X-ray Diffraction. Prentice Hall, 2001.
16. Klug, H.P., Alexander, L.E., X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley, 1974.
17. Yamane, H., et al. Effect of ozone treatment on polymer crystallinity. Polymer Degrad. Stab., 2004, 86, 395–401.
18. Kim, D., et al. Hydrothermal effects on PHB-based composites. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 124, 789–798.
19. Zhang, X., et al. Structural dynamics of PGBV/PSEU blends studied by EPR. Macromol. Chem. Phys., 2015, 216, 2235–2245.
20. Li, Q., et al. Influence of water and temperature on polymer crystallinity. Polymers, 2016, 8, 130.
21. Kato, Y., et al. UV-spectroscopy for monitoring antiseptic release from polymer films. J. Pharm. Sci., 2009, 98, 2507–2515.
22. Kovalchuk, V.I., et al. Structural modifications in PHB copolymers by ozone oxidation. Polym. Sci. Ser. A, 2011, 53, 120–130.
23. Doi, Y., Biopolymers: Polyhydroxyalkanoates. Wiley, 1990.

ISSN 3030-3907