УДК 53.093:67.017:678.01

ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОГО И КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© О. В. Старцев¹, Е. А. Варченко¹, А. А. Ольхов^{2,3}, М. А. Гольдштрах³, А. Л. Иорданский³

Статья поступила 29 мая 2015 г.

Методика исследования морфологии поверхностных слоев биополимерных материалов для прогнозирования динамики их деструкции под воздействием биологических сред и климатических факторов апробирована с использованием методов микромеханического анализа поверхности, динамического механического анализа (ДМА) и оптической 3D-микроскопии. Исследовали биополимер бактериального происхождения — полигидроксибутират (ПГБ), для чего изготавливали пластины ПГБ методом горячего прессования. Установлено, что сочетание используемых методов анализа поверхности образцов эффективно для оценки состояния поверхностных слоев биополимерных материалов в процессе их деградации при воздействии климатических и природных факторов. Выявлено, что в процессе роста бактерий на поверхности ПГБ активизируется молекулярное движение в кристаллитах и межкристаллитных областях полимера. Наблюдаемый эффект — следствие пластификации ПГБ водой (на первом этапе) и процессами гидролиза (на втором).

Ключевые слова: полигидроксибутират; микромеханический анализ; динамический механический анализ; оптическая 3D-микроскопия; климатическое старение; биодеструкция.

Разработка новых функциональных материалов с заданным уровнем эксплуатационных характеристик невозможна без методик контроля структурных и динамических параметров.

Для оценки стойкости материалов к фотохимической деструкции, окислительному старению, воздействию озона и биологической деградации испольструктурно-динамические, зуют физико-механические и физико-химические методы [1-7], позволяющие исследовать изменения в структуре материалов на надмолекулярном и молекулярном уровнях в процессе воздействия того или иного внешнего фактора. Однако при этом трудно проанализировать изменения в структуре поверхностных и приповерхностных слоев полимерного образца на начальной стадии деструкции, тогда как именно изменение морфологии поверхностного слоя свидетельствует о стойкости полимерного материала к действию того или иного агрессивного химического или климатического фактора [8].

Цель работы — апробация методики контроля и анализа морфологии поверхностных слоев биополимерного материала в процессе деструкции.

Для оценки состояния поверхностных слоев полимерного материала в процессе климатического и биологического воздействий использовали методы динамического, статического, микромеханического и 3D структурного (микроскопического) анализов.

Исследовали биополимер бактериального происхождения немецкой фирмы Biomer — полигидроксибутират (ПГБ) — молекулярной массой 325 кДа и плотностью 1,25 г/см³, для чего методом прессования изготавливали пластины ПГБ при температуре 185 °С и давлении 4,5 МПа в течение 1 мин (после прессования толщина составляла 1 мм, размер — 50 × 80 мм) с последующим охлаждением их на воздухе. Затем пластины разрезали на прямоугольные образцы размером 7 × 50 мм, которые высушивали в течение 24 ч при 60 °С.

Взятые для биологических испытаний образцы выдерживали в течение 14 и 21 суток при 30 °С в чашках Петри в трех биологических средах (по 3 образца в каждой среде), состоящих из питательного агара, засеянного микроорганизмами *Bacillus megaterriит* (*BAC*), микроорганизмами рода *Rhodococcus* (*B2* + + 2A2), и без бактерий (фон). После испытаний поверхность образцов очищали этиловым спиртом и кондиционировали в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого их использовали для дальнейших исследований.

Микромеханические характеристики приповерхностных слоев (твердость и модуль упругости индентации) определяли на универсальном твердомере Zwick ZHU0.2/Z2.5 с индентором Виккерса [9, 10]. Для изучения надмолекулярной структуры использо-

¹ Всероссийский НИИ авиационных материалов, Москва, Россия; e-mail: admin@viam.ru

² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия; e-mail: aolkhov72@yandex.ru

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия.

вали динамический механический анализ (ДМА) в интервале температур 25 – 175 °С по методике крутильного маятника [11]. Состояние (профиль) поверхности исследовали методом оптической 3D-микроскопии с помощью микроскопа Olympus с лазерной сканирующей системой LEXT. Его измерительная система позволяет фиксировать, архивировать и обрабатывать трехмерное изображение поверхности объекта с разрешением по горизонтали 120 и по вертикали 10 нм.

Исследования микромеханических свойств важны для экспресс-анализа биологической и климатической стойкости полимерных материалов, так как позволяют оценить процессы докристаллизации, аморфизации, охрупчивания и деградации на ранних этапах старения. По таким параметрам, как твердость или модуль упругости, можно судить, например, об охрупчивании поверхности полимера под действием УФ-излучения [12 – 16] и облучения потоком γ-частиц [17, 18].

Определение микромеханических свойств для анализа структуры поверхностных слоев биополимерных образцов в соответствии с методикой, изложенной в [19, 20], обладает такими преимуществами, как высокая точность и хорошая воспроизводимость благодаря отсутствию погрешности определения размеров отпечатка, вносимой оператором, высокая автоматизация процесса измерений, возможность измерения дополнительных характеристик поверхности материала (например, модуля упругости).

На рис. 1 показана типичная диаграмма нагрузки – разгрузки ПГБ в исходном состоянии.

При малых нагрузках, которые, как отмечалось ранее [21], целесообразно использовать для исследования процессов климатического разрушения, вероятны большие разбросы в определяемых показателях. Поэтому для обоснования оптимальной глубины индентации выполнили большое количество параллельных измерений (по 160) при максимальной глубине 20, 30 и 40 мкм.

При различной глубине погружения индентора среднее значение твердости индентации образцов ПГБ менялось незначительно (не боле 6 %), а разброс значений параметра достигал максимума для 20 мкм и был сопоставим для 30 и 40 мкм (табл. 1).

Аналогичную картину наблюдали для модуля упругости индентации (см. табл. 1). Показатель имел существенно больший разброс, что было обусловлено пластичностью полимера вследствие наличия ~20 – 25 % аморфной фазы. Это подтверждается так-



Рис. 1. Диаграмма нагрузки — разгрузки (1 и 2 соответственно) ПГБ в исходном состоянии по методу микрометрической индентации

же тем, что на этапе разгрузки отсутствовал явно выраженный линейный участок (см рис. 1).

Внедрение индентора на максимальную глубину 30-40 мкм обеспечивало более точные измерения твердости и модуля упругости индентации по сравнению с испытаниями при глубине погружения 20 мкм. Тем не менее после климатического старения микромеханические свойства в поверхностном слое (до 20 мкм) важны для исследования, так как деградация полимера начинается с поверхности. Для дополнительного повышения достоверности определяемых показателей после воздействия агрессивных климатических и биологических факторов количество параллельных нагружений следует увеличить в 2–3 раза [21].

Из литературы известно, что в кристаллизующихся полимерных материалах, полученных методами экструзии, литья под давлением, прессования и формования пленок из растворов, надмолекулярная структура в поверхностных слоях (от 0,5 до 10 мкм в зависимости от толщины образца) сильно отличается от структуры полимера в объеме [8]. Поверхностные слои аморфизованы или имеют дефектную мелкокристаллическую структуру. При этом изменяются температуры релаксационных переходов и сегментальная подвижность участков полимерных цепей в межкристаллитных пространствах и узлах механических зацеплений макромолекул [8, 22].

Температурные переходы в образцах кристаллического ПГБ в исходном состоянии и после биологических испытаний определяли методом ДМА, показавшим свою эффективность при исследовании физических свойств частично кристаллических полимеров.

Температурные зависимости динамических модулей сдвига G' и потерь G'' чувствительны к релакса-

Таблица 1. Микромеханические показатели пластин ПГБ в исходном состоянии при различной глубине проникновения инд
--

Памалатат	Максимальная глубина проникновения индентора, мкм			
показатель	20	30	40	
Среднее значение твердости индентации, МПа	236	234	222	
Стандартное отклонение твердости индентации, МПа	22	12	14	
Среднее значение модуля упругости индентации, ГПа	3,9	4,2	4,0	
Стандартное отклонение модуля упругости индентации, ГПа	1,0	0,7	0,7	



Рис. 2. Зависимости G' (1) и G'' (2) от температуры для образцов ПГБ в исходном состоянии и после: *a* — термостатирования при 60 °С в течение 1 ч; *б* – *c* — выдержки в средах *BAC*, *B*2 + 2*A*2 и фон соответственно

ционным и фазовым переходам и проявлению молекулярной подвижности. Анализ G' и G'' необходим при исследовании механизмов старения материала.

С помощью крутильного маятника [23] в интервале температур 25 - 175 °С измеряли *G* ′ и *G* ′′ образцов *BAC*, B2 + 2A2 и фон.

Для определения температуры релаксационных переходов температурную зависимость динамического модуля сдвига G' преобразовывают в зависимость температурной производной динамического модуля сдвига dG'/dT [11]. При этом экстремум на кривой производной dG'/dT соответствует температуре перехода. Физический смысл состоит в том, что в точке минимума кривой dG'/dT скорость перехода, соответствующего локальному или сегментальному типу молекулярной подвижности, максимальна.

На рис. 2 представлены зависимости G' и G'' от температуры для образцов ПГБ в исходном состоянии и после бактериального воздействия.



Рис. 3. Зависимости от температуры dG'/dT образцов ПГБ в исходном состоянии и после бактериального воздействия в средах BAC (a) и B2 + 2A2 (b)

Температурный переход, наблюдавшийся в исходных образцах при 50 °C, после термообработки при 60 °C в течение 1 ч сместился на 10 – 20 °C в область более высоких температур. Можно предположить, что это — следствие молекулярной подвижности в аморфных межкристаллитных областях ПГБ. В работе [24] было определено, что стеклование аморфной фазы ПГБ лежит в интервале 6 – 70 °C в зависимости от структуры полимера.

На рис. 3 представлены температурные зависимости dG'/dT для образцов ПГБ после выдержки в бактериальных средах *BAC* и *B2* + 2*A2*.

По температурным зависимостям G'' (см. рис. 2) видно, что в интервале 30 – 120 °С наблюдается несколько релаксационных процессов (это характерно для различных молекулярных движений в складках кристаллитов) [25]. Возможно, что при термообработке происходит рекристаллизация (степень кристалличности возрастает), из-за чего увеличивается динамический модуль сдвига. Небольшой рост кристалличности может быть обусловлен процессами докристаллизации макромолекул в межкристаллитных областях при повышении температуры [26].

Результаты ДМА-измерений (см. рис. 2, 3) показывают, что после выдрежки образцов ПГБ в биологических средах ощутимо возрастают высота G''-максимумов и глубина минимумов на кривых dG'/dT, что свидетельствует об активизации молекулярного движения в кристаллитах полимера и межкристаллитных областях.

По нашему мнению, эффект докристаллизации следствие пластификации ПГБ водой (на первом этапе) и процессов гидролиза (на втором), протекающих из-за умеренной гидрофильности ПГБ и катализируемой кислородом воздуха и продуктами жизнедеятельности бактерий гидролитической деструкции гетероатомной группы в основной молекулярной цепи полимера [27, 28]. В результате подвижность в кристаллитах и межкристаллических областях растет.

Для дальнейших исследований климатического старения и биологической деструкции в искусственной и натурной средах определяли идентичность структуры поверхности отпрессованных пластин ПГБ. Для этого состояние (профиль) поверхности (шероховатость) анализировали методом оптической 3D-микроскопии.

Для статистической обработки выбрали пять произвольных пластин, на каждой из которых получили по шесть микрофотографий. Измерения проводили на одной из сторон образца. Каждая микрофотография это матрица размером 1024 строк на 768 колонок. На рис. 4 представлены изображения профилей поверхностей образцов в направлении вдоль строк и колонок и соответствующие им распределения изменчивости (размаха) показателя шероховатости.

Объединив все шесть измерений в один массив, получили общее распределение для каждого образца. Также рассчитали коэффициенты аппроксимации этих распределений функцией Гаусса по формуле

$$Range = y_{max} - y_{min}, \tag{1}$$

где y_{max} и y_{min} — максимальная и минимальная высота профиля.

Функцию Гаусса использовали в виде

$$f(x) = \frac{A}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left[-2\left(\frac{x - x_c}{\omega}\right)^2\right],$$
 (2)

где *А* — высота пика; *x_c*, ω — центр и полуширина пика.

В табл. 2 приведены статистические данные, полученные в результате обработки профилограмм по формуле (2) (d*A*, d x_c , d ω — стандартные ошибки в определении высоты, центра и полуширины пика).

Видно, что с достаточной точностью все исследованные пластины можно считать эквивалентными. Центр пика распределения для параллельных образцов смещался на 1,3 – 3,6 мкм, полуширина пика варьировалась в пределах 1,0 – 2,5 мкм.

Таким образом, сочетая методы микрометрического анализа поверхности, ДМА и оптической 3D-микроскопии, можно эффективно исследовать состояние поверхностных слоев биополимерных материалов в процессе их деградации при воздействии



Рис. 4. Профили поверхностей образцов ПГБ в исходном состоянии, их линейная аппроксимация (*a*, *b*, *d*, *ж*, *u*) и общее распределение изменчивости (размаха) показателя шероховатости (*b*, *c*, *e*, *s*, *κ*)

климатических и биологических факторов. Максимальная глубина внедрения индентора 30 – 40 мкм обеспечивает более точные измерения микромеханических характеристик ПГБ (твердость и модуль упругости индентации) по сравнению с испытаниями при глубине погружения 20 мкм.

В процессе роста бактерий на поверхности ПГБ-образцов наблюдали активизацию молекулярно-

Парахотр	Ofnessy No 1	Образон № 2	Ofnorous No 2	Ofneseu No 4	Ofnanou Na 5
Параметр	Oopasei i i	Oopasei ine 2	Oopased nº 5	Oopasei 11º 4	Oopasei ing 5
A	2738 - 2849	925 - 1217	2325 - 2641	1184 - 2233	414 - 608
x_c	2,71 - 2,83	1,27 – 1,73	1,81 - 3,14	3,64 - 3,90	1,56 - 1,94
W	2,59 - 5,29	0,87 - 1,46	1,11 – 2,53	2,48 - 2,66	0,90 - 0,94
dA	107 - 253	34 - 60	90 - 127	33 - 110	19 - 23
dx_c	0,05 - 0,28	0,01 - 0,05	0,02 - 0,08	0,04 - 0,07	0,02 - 0,03
dω	0,12 - 0,54	0,03 - 0,12	$0,\!04-0,\!17$	0,08 - 0,15	$0,\!04-0,\!05$

Таблица 2. Статистические данные обработки профилограмм

го движения в кристаллитах и межкристаллитных областях полимера. Подобный эффект — следствие пластификации ПГБ водой (на первом этапе) и процессов гидролиза (на втором).

ЛИТЕРАТУРА

- Ohsaka T., Ohnuki Y., Oyama N., Katagiri G., Kamisako K. IR absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline / J. Electroanalyt. Chem. Interfac. Electrochem. 1984. Vol. 161. Issue 2. P. 399 405.
- Eversloh T. L., Bergander K., Luftmann H., Steinbüchel A. Identification of a new class of biopolymer: bacterial synthesis of a sulfur-containing polymer with thioester linkages / Microbiology. 2001. Vol. 147. N 1. P. 11 – 19.
- Olkhov A. A., Vlasov S. V., Iordanskii A. L., Zaikov G. E., Lobo V. M. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends / J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. N 6. P. 1471 – 1476.
- Wanga X., Cookb R., Taoc S., Xinga B. Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure and domain spatial arrangement / Chemosphere. 2007. Vol. 66. Issue 8. P. 1476 – 1484.
- Dan A., Ghosh S., Moulik S. P. Physicochemical studies on the biopolymer inulin: A critical evaluation of its self-aggregation, aggregate-morphology, interaction with water, and thermal stability / Biopolymers. 2009. Vol. 91. Issue 9. P. 687 – 699.
- Ol'khov A. A., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. Morphology and mechanical parameters of biocomposite based on LDPE-PHB / J. Balkan Tribol. Assoc. 2014. Vol. 20. N 1. P. 101 – 110.
- Pankova Yu. N., Shchegolikhin A. N., Iordanskii A. L., Zhulkina A. L., Ol'khov A. A., Zaikov G. E. The characterization of novel biodegradable blends based on polyhydroxybutyrate: The role of water transport / J. Mol. Liquids. 2010. Vol. 156. Issue 1. P. 65 – 69.
- Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. — М.: Химия, 1988. — 192 с.
- Старцев О. В., Медведев И. М., Курс М. Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 16 – 19.
- Старцев О. В., Медведев И. М., Поляков В. В., Беляев И. А. Оценка коррозионных поражений алюминиевого сплава методами фрактального анализа и микротвердости / Коррозия: материалы, защита. 2014. № 6. С. 43 – 48.
- Старцев О. В., Каблов Е. Н., Махоньков А. Ю. Закономерности α-перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа / Вестник Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана. Серия «Машиностроение». Специальный выпуск «Перспективные конструкционные материалы и технологии». 2011. С. 104 – 113.
- Zhang Z. Y., Dhakal H. N., Surip S. N., Popov I., Bennett N. Characterisation of roof tile coating degradation using nano-indentation test and surface profilometry / Polymer Degrad. Stabil. 2011. Vol. 96. N 5. P. 833 – 838.
- Bartolomeo P., Irigoyen M., Aragon E., Frizzi M. A., Perrin F. X. Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation / Polymer Degrad. Stabil. 2001. Vol. 72. N 1. P. 63 – 68.
- Skaja A., Fernando D., Croll S. Mechanical property changes and degradation during accelerated weathering of polyester-urethane coatings / JCT Res. 2006. Vol. 3. N 1. P. 41 – 51.

- Yari H., Moradian S., Ramazanzade B., Kashani A., Tahmasebi N. The effect of basecoat pigmentation on mechanical properties of an automotive basecoat/clearcoat system during weathering / Polymer Degrad. Stabil. 2009. Vol. 94. N 8. P. 1281 – 1289.
- Collin S., Bussière P.-O., Therias S. Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate / Polymer Degrad. Stabil. 2012. Vol. 97. N 11. P. 2284 – 2293.
- Dos Santos Alves A. L., Cassiano Nascimento L. F., Suarez J. C. M. Influence of weathering and gamma irradiation on the mechanical and ballistic behavior of UHMWPE composite armor / Polymer Testing. 2005. Vol. 24. N 1. P. 104 – 113.
- Ahmed M. S. et al. Corrosion behaviour of nanocomposite TiSiN coatings on steel substrates / Corrosion Sci. 2011. Vol. 53. N 11. P. 3678 – 3687.
- Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
- Oliver W., Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.
- Старцев О. В., Медведев И. М., Курс М. Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 16 – 19.
- Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. — 260 с.
- 23. Филистович Д. В., Старцев О. В., Суранов А. Я. Автоматизированная установка для динамического механического анализа / Приборы и техника эксперимента. 2003. № 4. С. 163 – 164.
- Barham P. J., Barker P., Organ S. J. Physical properties of poly(hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybutyrate and hydroxyvalerate / Microbiol. Rev. 1992. Vol. 9. Issue 2 – 4. P. 289 – 298.
- Farrancea O. E., Jonesa R. A. L., Hobbsa J. K. The observation of rapid surface growth during the crystallization of polyhydroxybutyrate / Polymer. 2009. Vol. 50. Issue 15. P. 3730 – 3738.
- Organ S. J., Barham P. J. Nucleation, growth and morphology of poly (hydroxybutyrate) and its copolymers / J. Mater. Sci. 1991. Vol. 26. Issue 5. P. 1368 – 1374.
- Merrick J. M., Steger R., Dombroski D. Hydrolysis of native poly-(hydroxybutyrate) granules (PHB), crystalline PHB, and artificial amorphous PHB granules by intracellular and extracellular depolymerases / Int. J. Biol. Macromol. 1999. Vol. 25. Issue 1 – 3. P. 129 – 134.
- Bonartsev A. P., Bonartseva G. A., Artsis M. I., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. Biodegradation and medical application of microbial poly(3-hydroxybutyrate) / Mol. Cryst. Liquid Cryst. 2012. Vol. 555. P. 232 – 262.

REFERENCES

- Ohsaka T., Ohnuki Y., Oyama N., Katagiri G., Kamisako K. IR absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline / J. Electroanalyt. Chem. Interfac. Electrochem. 1984. Vol. 161. Issue 2. P. 399 405.
- Eversloh T. L., Bergander K., Luftmann H., Steinbüchel A. Identification of a new class of biopolymer: bacterial synthesis of a sulfur-containing polymer with thioester linkages / Microbiology. 2001. Vol. 147. N 1. P. 11 19.
- Olkhov A. A., Vlasov S. V., Iordanskii A. L., Zaikov G. E., Lobo V. M. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends / J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. N 6. P. 1471 – 1476.

- Wanga X., Cookb R., Taoc S., Xinga B. Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure and domain spatial arrangement / Chemosphere. 2007. Vol. 66. Issue 8. P. 1476 – 1484.
- Dan A., Ghosh S., Moulik S. P. Physicochemical studies on the biopolymer inulin: A critical evaluation of its self-aggregation, aggregatemorphology, interaction with water, and thermal stability / Biopolymers. 2009. Vol. 91. Issue 9. P. 687 – 699.
- Ol'khov A. A., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. Morphology and mechanical parameters of biocomposite based on LDPE-PHB / J. Balkan Tribol. Assoc. 2014. Vol. 20. N 1. P. 101 – 110.
- Pankova Yu. N., Shchegolikhin A. N., Iordanskii A. L., Zhulkina A. L., Ol'khov A. A., Zaikov G. E. The characterization of novel biodegradable blends based on polyhydroxybutyrate: The role of water transport / J. Mol. Liquids. 2010. Vol. 156. Issue 1. P. 65 – 69.
- Povstugar V. I., Kodolov V. I., Mikhailova S. S. Stroenie i svoistva poverkhnosti polimernykh materialov [The structure and properties of the surface of polymer materials]. — Moscow: Khimiya, 1988. — 192 p. [in Russian].
- Startsev O. V., Medvedev I. M., Kurs M. G. Tverdost' kak indikator korrozii alyuminievykh splavov v morskikh usloviyakh [Hardness as an indicator of corrosion of aluminum alloys in marine conditions] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 3. P. 16 – 19 [in Russian].
- Startsev O. V., Medvedev I. M., Polyakov V. V., Belyaev I. A. Otsenka korrozionnykh porazhenii alyuminievogo splava metodami fraktal'nogo analiza i mikrotverdosti [Evaluation of corrosion damages of aluminum alloy method of fractal analysis and microhardness] / Korroziya Mater. Zashch. 2014. N 6. P. 43 – 48 [in Russian].
- Startsev O. V., Kablov E. N., Makhon'kov A. Yu. Zakonomernosti α-perekhoda époksidnykh svyazuyushchikh kompozitsionnykh materialov po dannym dinamicheskogo mekhanicheskogo analiza [Laws of α-transition epoxy binder composite materials according to dynamic mechanical analysis] / Vestn. MGTU im. N. É. Baumana. Ser. Mashinostr. Spets. Vyp. Perspekt. Konstr. Mater. Tekhnol. 2011. P. 104 – 113 [in Russian].
- Zhang Z. Y., Dhakal H. N., Surip S. N., Popov I., Bennett N. Characterisation of roof tile coating degradation using nano-indentation test and surface profilometry / Polymer Degrad. Stabil. 2011. Vol. 96. N 5. P. 833 – 838.
- Bartolomeo P., Irigoyen M., Aragon E., Frizzi M. A., Perrin F. X. Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation / Polymer Degrad. Stabil. 2001. Vol. 72. N 1. P. 63 – 68.
- Skaja A., Fernando D., Croll S. Mechanical property changes and degradation during accelerated weathering of polyester-urethane coatings / JCT Res. 2006. Vol. 3. N 1. P. 41 – 51.
- 15. Yari H., Moradian S., Ramazanzade B., Kashani A., Tahmasebi N. The effect of basecoat pigmentation on mechanical properties of an auto-

motive basecoat/clearcoat system during weathering / Polymer Degrad. Stabil. 2009. Vol. 94. N 8. P. 1281 – 1289.

- Collin S., Bussière P.-O., Therias S. Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate / Polymer Degrad. Stabil. 2012. Vol. 97. N 11. P. 2284 – 2293.
- Dos Santos Alves A. L., Cassiano Nascimento L. F., Suarez J. C. M. Influence of weathering and gamma irradiation on the mechanical and ballistic behavior of UHMWPE composite armor / Polymer Testing. 2005. Vol. 24. N 1. P. 104 – 113.
- Ahmed M. S. et al. Corrosion behaviour of nanocomposite TiSiN coatings on steel substrates / Corrosion Sci. 2011. Vol. 53. N 11. P. 3678 – 3687.
- Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
- Oliver W., Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.
- Startsev O. V., Medvedev I. M., Kurs M. G. Tverdost' kak indikator korrozii alyuminievykh splavov v morskikh usloviyakh [Hardness as an indicator of corrosion of aluminum alloys in marine conditions] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 3. P. 16 – 19 [in Russian].
- Lipatov Yu. S. Mezhfaznye yavleniya v polimerakh [Interfacial phenomena in polymers]. Kiev: Naukova dumka, 1980. 260 p. [in Russian].
- Filistovich D. V., Startsev O. V., Suranov A. Ya. Avtomatizirovannaya ustanovka dlya dinamicheskogo mekhanicheskogo analiza [Automated installation for dynamic mechanical analysis] / Pribory Tekhn. Éksper. 2003. N 4. P. 163 – 164 [in Russian].
- Barham P. J., Barker P., Organ S. J. Physical properties of poly(hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybutyrate and hydroxybalerate / Microbiol. Rev. 1992. Vol. 9. Issue 2 – 4. P. 289 – 298.
- Farrancea O. E., Jonesa R. A. L., Hobbsa J. K. The observation of rapid surface growth during the crystallization of polyhydroxybutyrate / Polymer. 2009. Vol. 50. Issue 15. P. 3730 – 3738.
- Organ S. J., Barham P. J. Nucleation, growth and morphology of poly(hydroxybutyrate) and its copolymers / J. Mater. Sci. 1991. Vol. 26. Issue 5. P. 1368 – 1374.
- Merrick J. M., Steger R., Dombroski D. Hydrolysis of native poly-(hydroxybutyrate) granules (PHB), crystalline PHB, and artificial amorphous PHB granules by intracellular and extracellular depolymerases / Int. J. Biol. Macromol. 1999. Vol. 25. Issue 1 – 3. P. 129 – 134.
- Bonartsev A. P., Bonartseva G. A., Artsis M. I., Iordanskii A. L., Zaikov G. E. Biodegradation and medical application of microbial poly(3-hydroxybutyrate) / Mol. Cryst. Liquid Cryst. 2012. Vol. 555. P. 232 – 262.