

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
ხელნაწერის უფლებით

სოფიკო კვინიკაძე

მაღალი მექანიკური მახასიათებლების მქონე ბიოდეგრადირებადი  
კომპოზიტები ამინომჟავური პოლიმერების საფუძველზე

სადოქტორო პროგრამა - ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია  
შიფრი - 0711

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად  
წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი  
2023 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტში

სსიპ გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტის, ფეთქებადი მასალების ექსპერტიზის, აფეთქებისგან დამცავი სტრუქტურების და მაღალტექნოლოგიური კომპოზიტების განყოფილების პოლიმერული კომპოზიტების და მაღალტექნოლოგიური მასალების ლაბორატორიაში

ხელმძღვანელები: აკადემიკოსი რამაზ ქაცარავა  
პროფესორი ნიკოლოზ ჩიხრაძე

რეცენზენტები: -----  
-----

დაცვა შედგება \_\_\_\_\_ წლის „\_\_\_\_\_“, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ საათზე საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის კოლეგიის სხდომაზე,  
კორპუსი \_\_\_\_\_, აუდიტორია \_\_\_\_\_  
მისამართი: 0160, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში,  
ხოლო ავტორეფერატისა-ფაკულტეტის ვებგვერდზე

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი -----

## ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა და გამოყენების სფერო. პოლიმერულმა მასალებმა შეაღწიეს ადამიანის ცხოვრებისა და საქმიანობის პრაქტიკულად ყველა სფეროში. ადამიანები უხსოვარი დროიდან იყენებდნენ ბუნებრივი წარმოშობის პოლიმერებს - ცილებს (აბრეშუმი, შალი და სხვ.), პოლისაქარიდებს (ცელულოზა, სახამებელი და სხვ.). მოგვიანებით ბუნებრივ კაუჩუკს. ჩამოთვლილი მასალები არის საკმაოდ ძვირი, რესურსები კი შეზღუდული. ამიტომ ძნელია არ დავეთანხმოთ გავრცელებულ აზრს, რომელიც სინთეზურ პოლიმერებს განიხილავს თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნოლოგიის უძვირფასეს საჩუქრად და სიკეთედ კაცობრიობისათვის. სინთეზური პოლიმერები ინტენსიურად გამოიყენება ადამიანის საქმიანობის პრაქტიკულად ყველა სფეროში. დღეს ამ „კეთილი“ მასალების მდგრადობა ქიმიური თუ ბიოლოგიური დაშლის (დეგრადაციის) მიმართ, განიხილება სერიოზულ საფრთხედ გარემოსათვის. მდგრადი პოლიმერული ნარჩენები მიუღებელი ხდება ეკოლოგიური თვალსაზრისით (დღეისათვის მსოფლიოში დაგროვებულია 9,2 მილიარდი ტონა პლასტიკური მასა, აქედან თითქმის 7 მილიარდი ტონა უკვე ნარჩენია). ამიტომ განვითარების თანამედროვე ეტაპზე, პოლიმერების ქიმიისა და ტექნოლოგიისათვის მნიშვნელოვან გამოწვევად იქცა ისეთი მასალების შექმნა, რომლებიც დეგრადირდებიან და „გაქრებიან“ დაკისრებული ფუნქციის შესრულების შემდეგ, იქნება ეს მედიცინა, ინჟინერია თუ ადამიანის საქმიანობის სხვა სფერო.

დეგრადირებად პოლიმერებს შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ისეთები, რომლების განიცდიან დაშლას უვნებელ (ბიოთავსებად) ფრაგმენტებად ბიოლოგიური გარემოს (ცოცხალი ორგანიზმები, გარემოში არსებული ბაქტერიები) ზემოქმედებით - მათ ბიოდეგრადირებად პოლიმერებს (BP) უწოდებენ. BP-ს მნიშვნელოვანი წვლილი შეაქვთ ეკონომიკის მდგრად განვითარებაში, რამეთუ მათ ახასიათებთ გამოყენების ფართო სპექტრი და გარემოზე ნულოვანი ან მინიმალური ზემოქმედება. ამ ეკოლოგიურად მეგობრული მასალების (eco-friendly materials) ბაზარი სწრაფად ფართოვდება, წელიწადში საშუალოდ 20-25%-ით.

წარმოდგენილი სადოქტორო სამუშაო ორი ძირითადი ნაწილისგან შედგება: (1) პოლიმერული კომპოზიტებისათვის ჰიბრიდული მატრიცის დამზადება ეკომეგობრული მასალების მისაღებად და (2) ახალი სტრუქტურის მქონე ამინომჟავური მონომერებისა და მათ საფუძველზე პოლიმერების სინთეზი და კვლევა. კვლევის პირველი ნაწილის მიზანია იაფი, ცივადგამყარებადი, ფართო გამოყენების, ბიოდეგრადირებადი პოლიმერული მატრიცის მიღება, რომელიც საშუალებას შექმნის მარტივი ტექნოლოგიით მომზადდეს სხვადავა შემადგენლობის კომპოზიტი, რომელსაც ექნება ფართო გამოყენება განსაკუთრებით საინჟინრო სფეროში, დროებითი დანიშნულების ნაკეთობების სახით. კვლევის მეორე ნაწილი ეძღვნება ახალი სტრუქტურის, ამინომჟავური მონომერებისა და მათ საფუძველზე ბიოდეგრადირებადი პოლიმერების სინთეზსა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევას.

ბიოდეგრადირებადი პოლიმერების - ფსევდოპროტეინების (PP) ოჯახი ძირითადად შემუშავდა აკად. რ. ქაცარავასა და თანამშრომლების მრავალწლიანი სისტემატური კვლევების შედეგად. ფიზიოლოგიური წარმოშობის  $\alpha$ -ამინომჟავებთან ერთად, ფსევდოპროტეინები აგებულია ისეთი არატოქსიკური საშენი ბლოკებისაგან, როგორებიცაა ალიფატური დიოლები, დიკარბომჟავები, ნახშირმჟავა, რაც განაპირობებს როგორც მათი, ასევე მათი დაშლის პროდუქტების მაღალ ბიოთავსებადობას. PP-ები მიიღება საკვანძო მონომერების - დიამინოდიესტერების (DADE) ურთიერთქმედებით (პოლიკონდენსაციით) სხვადასხვა ბისელექტროფილთან. სინთეზის სიმარტივე,  $\alpha$ -ამინომჟავების და დიოლების მრავალფეროვნება, ხელმისაწვდომობა და სიიაფე, DADE-ს მაღალი გამოსავლები (90-95%), გასუფთავება წყლიდან გადაკრისტალებით, ეკოლოგიურად არასასურველი ტოქსიკური ნარჩენების არარსებობა, განაპირობებს DADE-ს სიიაფეს და მიღების მაღალტექნოლოგიურობას. ეს, თავის მხრივ, განაპირობებს ფსევდოპროტეინების დაბალ ფასსა და ფართო ასორტიმენტს, მათ პერსპექტულობას როგორც სამედიცინო, ასევე საინჟინრო საქმეში გამოყენებისთვის. უკანასკნელი სფეროსთვის განსაკუთრებით პერსპექტულია პოლიესტერშარდოვანული კლასის ფსევდოპროტეინები - PP-PEU.

ნაშრომი მოიცავს დიოლების საფუძველზე (1,4-ციკლოჰექსანდიოლი, 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლი და 1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლი) ახალი, საკვანძო მონომერების - დიამინო-დიესტერების სინთეზს მათი უშუალო თერმული კონდენსაციით  $\alpha$ -ამინომჟავებთან მდულარე ორგანული გამხსნელის არეში პოლიუოლსულფომჟავას თანაობისას. ესტერული ბმების შემცველობა DADE-ს მოლეკულაში განაპირობებს მათ საფუძველზე მიღებული პოლიმერების ბიოდეგრადაციის უნარს.  $\alpha$ -ამინომჟავებად გამოვიყენეთ პროფ. რ. ქაცარავასა და აკრონის უნივერსიტეტის მკვლევართა მიერ გამოყენებული ლეიცინი (L) და ფენილალანინი (F), რათა ახალი პოლიმერების თვისებები შეგვედარებინა ადრე აღწერილთან.

ნაშრომის სამეცნიერო ღირებულებაა ახალი, ჯერ არ აღწერილი, ხისტი მოლეკულური სკელეტის (ჩონჩხის) მქონე DADE მონომერების სინთეზი. დიდი ალბათობით მათ საფუძველზე მიღებული სხვადასხვა კლასის PP-ებს - არა მარტო PEU (რომლებიც ჩვენი კვლევის ობიექტს წარმოადგენენ), არამედ PEA და PEUR კლასის პოლიმერების, ექნებათ გამოყენების მაღალი პოტენციალი ადამიანის საქმიანობის არაერთ სფეროში, როგორებიცაა მედიცინა და ვეტერინარია, სოფლის მეურნეობა, კვების მრეწველობა, შესაფუთი და საინჟინრო მასალები და სხვა.

**ნაშრომის მიზანი და ძირითადი ამოცანები.** როგორც ზემოთ აღვნიშნე, წარმოდგენილი კვლევა ორი ძირითადი ნაწილისაგან შედგება: (1) პოლიმერული კომპოზიტებისათვის ჰიბრიდული მატრიცის დამზადება ეკომეგობრული მასალების მისაღებად და (2) ახალი სტრუქტურის მქონე ამინომჟავური მონომერებისა და მათ საფუძველზე პოლიმერების სინთეზი და კვლევა. სამუშაოს მიზნები და ამოცანებიც ორ ნაწილად დაიყო.

კვლევის პირველი ნაწილი მოიცავდა შემდეგ ამოცანებს:

**ამოცანა 1:** ცივადგამყარებადი, ფართომასშტაბიანი წარმოების პოლიმერის მოძიება არსებულ ბაზარზე (არადეგრადირებადი პოლიმერული მატრიცა) და ხარისხის კონტროლი გამოყენებამდე.

**ამოცანა 2:** კომერციულად ხელმისაწვდომი ბიდეგრადირებადი კომპონენტის მოძიება და ხარისხის კონტროლი გამოყენებამდე.

**ამოცანა 3:** ეკომეგობრული პოლიმერული მატრიცის შექმნა, ზემოთხსენებული ბიოდეგრადირებადი კომპონენტის შეყვანით არადეგრადირებად ძირითად პოლიმერში. შესაბამისი ტექნოლოგიის შემუშავება.

**ამოცანა 4:** მიღებული ეკომეგობრული მატრიცის ბიოდეგრადაციის კვლევა.

**ამოცანა 5:** მიღებული ეკომეგობრული მატრიცის მექანიკური მახასიათებლების შესწავლა.

კვლევის მეორე ნაწილი მიზნად ისახავდა ექვსი საკვანძო მონომერის - დიამინო-დიესტერების (DADE) სინთეზს (რომლებიც მიიღება ტოლუოლსულფომჟავას (T) მარილების სახით, ამიტომ შემდგომში აღვნიშნავთ როგორც TDADE) და მათ საფუძველზე ფსევდოპროტეინების - PP-PEU მიღებას. კვლევა მოიცავს შემდეგ ამოცანებსა და ეტაპებს:

**ამოცანა 1:** ექვსი TDADE მონომერის სინთეზი ციკლური დიოლების (CHD, CHDM, DAS-ის) და L და F საფუძველზე, მათი გასუფთავება პოლიკონდენსაციურ კონდიციამდე.

ამოცანა მოიცავს 6 ეტაპს:

**ეტაპები 1.1:** TDADE მონომერის სინთეზი L-ის საფუძველზე. მიიღება ბის-L-ლეიცინ-1,4-ციკლოჰექსანდიოლ-დი-პ-ტოლუოლსულფონატი(L-CHD), გასუფთავება.

**ეტაპები 1.2:** TDADE მონომერის სინთეზი L-ის საფუძველზე. მიიღება ბის-L-ლეიცინ-1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლ-დი-პ-ტოლუოლსულფონატი(L-CHDM), გასუფთავება.

**ეტაპები 1.3:** TDADE მონომერის სინთეზი L-ის საფუძველზე. მიიღება ბის-L-ლეიცინ-1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლ-დი-პ-ტოლუოლსულფონატი (L-DAS), გასუფთავება.

**ეტაპები 1.4:** TDADE მონომერის სინთეზი F-ის საფუძველზე. მიიღება ბის-L-ფენილალანინ-1,4-ციკლოჰექსანდიოლ-დი-პ-ტოლუოლსულფონატი (F-CHD), გასუფთავება.

**ეტაპები 1.5:** TDADE მონომერის სინთეზი F-ის საფუძველზე. მიიღება ბის-L-ფენილალანინ-1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლ-დი-პ-ტოლუოლსულფონატი(F-CHDM), გასუფთავება.

**ეტაპები 1.6:** TDADE მონომერის სინთეზი F-ის საფუძველზე. მიიღება ბის-L-ფენილალანინ-1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლ-დი-პ-ტოლუოლსულფონატი(F-DAS), გასუფთავება.

**ამოცანა 2:** ექვსი ახალი PP-PEU სინთეზი TDADE მონომერების პოლიკონდენსაციით ტრიფოსგენტან, მიღებული პოლიმერების გამოყოფა სარეაქციო ხსნარიდან და გასუფთავება.

ამოცანა მოიცავს 6 ეტაპს:

**ეტაპები 2.1 - PP-PEU-ების სინთეზი TDADE-დან - L-CHD.**

**ეტაპები 2.2 - PP-PEU-ების სინთეზი TDADE-დან - L-CHDM.**

**ეტაპები 2.3 - PP-PEU-ების სინთეზი TDADE-დან - L-DAS.**

**ეტაპები 2.4 - PP-PEU-ების სინთეზი TDADE-დან - F-CHD.**

**ეტაპები 2.5 - PP-PEU-ების სინთეზი TDADE-დან -F-CHDM.**

**ეტაპები 2.6 - PP-PEU-ების სინთეზი TDADE-დან -F-DAS.**

**ამოცანა 3 -** მიღებული პროდუქტების დახასიათება - მონომერების და პოლიმერების ინფრაწითელი და ბმრ სპექტრებით, პოლიმერების - მოლეკულური მასებით და თერმული მახასიათებლებით.

**ეტაპი 3.1 - 3.2** მიღებული ნივთიერებების სტრუქტურების ინფრაწითელი და <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრების კვლევა.

**ეტაპი 3.3 -** სინთეზირებული ახალი პოლიმერების მოლეკულურ-მასური მახასიათებლების განსაზღვრა გელ-შელწვევადი (GPC) მეთოდით.

**ეტაპი 3.4 -** სინთეზირებული ახალი მონომერებისა და პოლიმერების თერმული მახასიათებლების განსაზღვრა დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრის (DSC) მეთოდით.

**ამოცანა 4 -** მიღებული პოლიმერების მექანიკური თვისებების კვლევა.

**ეტაპი 4.1 -** სინთეზირებული ახალი პოლიმერების მექანიკურ მახასიათებლების (იუნგის მოდულის) განსაზღვრა გაჭიმვის მეთოდის (Tensile Tester) გამოყენებით.

**კვლევის ობიექტი.** კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ახალი, ჩვენ მიერ მიღებული, ეკო-მეგობრული, მასალები, მონომერები და პოლიმერები. კვლევის პირველი ნაწილი გულისხმობდა ბიოდეგრადირებადი პოლიმერული მასალის (მატრიცის) მიღებას, რომელსაც ექნება გაუმჯობესებული მექანიკური მახასიათებლები (პოლიესტერის ცივადგამყარებად პოლიმერთან შედარებით,

რომელიც აქამდეც ინტენსიურად გამოიყენებოდა კვლევებში). კვლევის ფარგლებში მიღებული პოლიმერული მატრიცა სსიპ გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტში ინტენსიურად გამოიყენება ეკო-მეგობრული კომპოზიტების დასამზადებლად და ამ მიმართულებით ტარდება ფართომასშტაბიანი კვლევები.

კვლევის მეორე ნაწილი მოიცავს ახალი მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზს. მიღებულ იქნა მაღალი სიმტკიცის მქონე (PEU-L-CHDM-ის იუნგის მოდული  $\approx 9,15$  GPa) ბიოდეგრადირებადი პოლიმერული მასალები - პოლიესტერ-შარდოვანული კლასის ფსევდოპროტეინები (PP-PEU), პრაქტიკული გამოყენების მაღალი პოტენციალით როგორც ქირურგიაში, ასევე საინჟინრო საქმესა თუ ტექნოლოგიებში.

**კვლევის საგანი.** დასახული მიზნების მისაღწევად და დასმული ამოცანების გადასაწყვეტად დამუშავებულია როგორც ქართველ, ასევე უცხოელ მეცნიერთა შრომები და ათვისებულია კვლევის პროცესში საჭირო ძირითადი მეთოდები. ჩატარებულია კვლევითი და ექსპერიმენტული სამუშაოები როგორც საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის მატერიალურ-ტექნიკურ ბაზაზე, ასევე სსიპ გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტის, ფეთქებადი მასალების ექსპერტიზის, აფეთქებისგან დამცავი სტრუქტურების და მაღალტექნოლოგიური კომპოზიტების განყოფილების, პოლიმერული კომპოზიტების და მაღალტექნოლოგიური მასალების ლაბორატორიაში.

**კვლევის მეთოდები.** მონომერები დავასინთეზეთ ამინომჟავებისა და დიოლების თერმული კონდენსაციით მდულარე ორგანული გამხსნელის არეში ადრე აღწერილი მეთოდის შესაბამისად (პროფ. რ. ქაცარავას კვლევები). პოლიმერების სინთეზისათვის გამოვიყენეთ ინტერფაზური პოლიკონდენსაციის მეთოდი - ფსევდოპროტეინ პოლიესტერშარდოვანები (PP-PEU) დავასინთეზეთ TDAD-მონომერების პოლიკონდენსაციით ტრიფოსფენთან. კვლევის ფარგლებში მიღებული თითოეული მონომერისათვის, სტრუქტურის დადასტურების მიზნით, გადავიღეთ ინფრაწითელი სპექტრები (IR), ხუთი მათგანის შემთხვევაში (L-CHD, L-CHDM, L-DAS, F-CHD, F-CHDM) ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსული (NMR) სპექტრები ( $^1\text{H}$  პროტონზე). ამ მიზნით გამოვიყენეთ შემდეგი ხელსაწყოები: 660 FTIR Configurable Agilent 660/670/680 Series FTIR (0,5-26  $\mu\text{m}$ ) და Bruker Ascend 400 MHz NMR.



წარმოდგენილი კვლევის ფარგლებში, პოლიმერების დეგრადაცია შევისწავლეთ სპექტროფოტომეტრული მეთოდით. ექსპერიმენტი გულისხმობს ორგანიკისგან თავისუფალ წყალში გადასული, პოლიმერული ნიმუშის დეგრადაციის შედეგად მიღებული, ორგანული ნახშირბადის განსაზღვრას სპექტროფოტომეტრის მეშვეობით (TOC მეთოდი). ბიოდეგრადაცია ასევე შევისწავლეთ გრავიმეტრული მეთოდით. შევარჩიეთ 3 სხვადასხვა საკვლევი არე - წყალხნარი (pH=2), სოკოს კომპოსტი და ნიადაგი (შემცველობა - ტორფი - 40%, აგროპერლიტი - 30 %, ქოქოსის სუბსტრატი - 20 %. ნიადაგი დამუშავდა თხევადი ბიოჰუმუსით - 100 მლ.). ამ არეებში მოვათავსეთ ლაბორატორიაში დამზადებული პოლიმერული ნიმუშები (დიამეტრი 60 მმ, სისქე - 4 მმ), რომლებიც სხვადასხვა კონცენტრაციით შეიცავდა ბიოდეგრადირებად კომპონენტს. დაკვირვება მიმდინარეობდა თითოეულ მათგანზე.

პოლიმერული ნიმუშების მექანიკური მახასიათებლების (სიმტკიცე გაჭიმვისას და კუმშვისას) განსაზღვრისათვის გამოვიყენეთ MARK-10 [ESM 303] ძაბვა-დეფორმაციის მრუდის მაჩვენებელი ხელსაწყო და განვსაზღვრეთ მიღებული პოლიმერების იუნგის მოდული. მექანიკური მახასიათებლების შესწავლის პროცესში გამოვიყენეთ ISO სტანდარტული მეთოდი (ISO 2818:2018 Plastics – Preparation of test specimens by machining).

მიღებული მონომერებისათვის სავარაუდო ბიოლოგიური აქტიურობა შევაფასეთ PASS პროგრამის მეშვეობით. PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) წარმოადგენს პროგრამულ პროდუქტს, რომელსაც ჩვენ ვიყენებთ ახლად მიღებული ნივთიერებების სავარაუდო ბიოლოგიური აქტიურობისა და ტოქსიკურობის შესაფასებლად. ქიმიურ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტიურობის სპექტრი სხვადასხვა სახის ბიოლოგიური აქტიურობის ნაკრებს წარმოადგენს, რომელიც მოცემული ნაერთის სხვადასხვა ბიოლოგიურ ობიექტთან ურთიერთობის შედეგს ასახავს. PASS უზრუნველყოფს ორგანული ნაერთის სტრუქტურის საფუძველზე მრავალი სახის ბიოლოგიური აქტიურობის (3678 სახის) ერთდროულ შეფასებას პროგნოზირების საშუალო სიზუსტით 95%-ით. 1000 ნაერთის ბიოლოგიური აქტიურობის სპექტრის გათვლას, 2,4 ჰგ სიხშირის პროცესორზე, მხოლოდ 10 წამი სჭირდება. ეს მსხვილი ლოკალური და კომერციული, მონაცემთა ბაზებში არსებული, ნაერთების ბიოლოგიური აქტიურობის სპექტრის

პროგნოზირებისათვის PASS-ის ეფექტურად გამოყენების საშუალებას იძლევა. Pa (probability „tobeactive“) და Pi (probability „tobeinactive“) აფასებს იმის ალბათობას, რომ საკვლევი ნაერთი მიეკუთვნება აქტიური/ არააქტიური ნაერთების ქვეკლასს (მსგავსია მოლეკულების სტრუქტურის, რომლებიც ყველაზე ტიპურია PASS-ის ბიბლიოთეკის შესაბამის „აქტიური/არააქტიური“ ქვესიმრავლეში. ახალი ნივთიერების ბიოლოგიური აქტივობის პროგნოზირებული სპექტრის შესაბამისად, მისი ტესტირება შეიძლება ორგანიზებულ იქნას აქტივობის სხვადასხვა სახისათვის (Pa-Pi) სხვაობის შემცირების კვალობაზე. ამ შემთხვევაში, ახალი ნაერთის უსაფრთხოება და ეფექტურობა უფრო კომპლექსურად იქნება დახასიათებული. მეთოდი დაგვეხმარა კვლევის ფარგლებში მიღებული მონომერების სტრუქტურის კვლევის საფუძველზე, სავარაუდო ბიოლოგიური აქტიურობა განგვესაზღვრა.

GUSAR-ის პროგრამის გამოყენებით შევაფასეთ ლეიცილისა და 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლის ბაზაზე მიღებული პოლიმერის, ჰიდროლიზის ხარჯზე ჯაჭვის გახლეჩვით მიღებული, შუალედური პროდუქტების მწვავე ტოქსიკურობა ვირთაგვებში. GUSAR-ის პროგრამა, PASS პროგრამის მსგავსად, ინახავს მონაცემთა ბაზას, რომელთანაც ადარებს შეყვანილ ყოველ ახალ სტრუქტურას და წერს ტოქსიკურობის გარკვეულ მაჩვენებლებს. ორგანიზმში პოლიმერის დეგრადაციის პროდუქტების შეყვანის ოთხი გზაა განხილული: შეყვანის ინტრაპერიტონეალური გზა, შეყვანის ინტრავენური გზა, პერორალური მიღების გზა და შეყვანის კანქვეშა გზა. პროგრამა აჩვენებს LD50-ის მნიშვნელობას, რომელიც არის ის სასიკვდილო დოზა, რომელიც იწვევს საცდელი ცოცხალი ორგანიზმების 50%-ით დაღუპვას.

**ნაშრომის მეცნიერულ სიახლეს წარმოადგენს** ეკომეგობრული, ბიოდეგრადირებადი პოლიმერული მატრიცა, რომელიც 15%-ით გაუმჯობესებულ მაჩვენებლებს იძლევა აქამდე არსებულთან შედარებით (პოლიესტერული ფისოვანი მატრიცა, რომელიც არ განიცდის დეგრადაციას). ასევე მეცნიერული სიახლეა ეკომეგობრული ტექნოლოგიით, ახალი, ჯერ არ აღწერილი, ხისტი მოლეკულური სკელეტის (ჩონჩხის) მქონე TDADE მონომერების სინთეზი, რომელთაც პროგრამული კვლევის საფუძველზე (PASS პროგრამა) მაღალი ალბათობით ახასიათებთ გარკვეული ბიოლოგიური აქტიურობა, თუმცა ეს უკანასკნელი საჭიროებს სიღრმისეულ კვლევას. კვლევის ფარგლებში მიღებულ იქნა, ჯამში 6

ახალი მონომერი და მათ საფუძველზე 6 ახალი პოლიესტერშარდოვანული კლასის პოლიმერი. თითოეული ნივთიერების შემთხვევაში სტრუქტურა დადასტურებულია ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული სპექტრების კვლევით. შესწავლილია მიღებული პოლიმერების მოლეკულურ-მასური მახასიათებლები გელ-ქლომატოგრაფიული მეთოდით დიმეთილფორმამიდში. ნაჩვენებია რომ ყველა მიღებული პოლიმერი ხასიათდება აფსკვარმომქმნელი უნარით. აფსკების საფუძველზე შესწავლილია მექანიკური მახასიათებლები (იუნგის მოდული). კვლევის ფარგლებში, ყველაზე მნიშვნელოვან მეცნიერულ სიახლედ მივიჩნევთ 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლისა და ლეიცინის საფუძველზე მიღებული PEU (PEU L-CHDM), რომლის იუნგის მოდულია 9.15 GPA, რაც მნიშვნელოვნად აღემატება, ადრე, 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე მიღებული პოლიშარდოვანების მახასიათებლებს.

**დებულებების, დასკვნებისა და პრაქტიკული რეკომენდაციების სარწმუნოება.** მიღებული შედეგების, დებულებებისა და დასკვნების სარწმუნოება დასტურდება ნაშრომში მოყვანილი ნახაზებით, სქემებით, დიაგრამებითა და ცხრილებით. თითოეული ნივთიერების სტრუქტურა დადასტურებულია IR და NMR სპექტრების მეშვეობით, მექანიკური მახასიათებლის (სიმტკიცის მნიშვნელობა გაჭიმვისას) კვლევის შედეგები მოცემულია ხელსაწყოს მიერ მოწოდებული მრუდის სახით. სხვა შედეგები მოცემულია დიაგრამებსა და ცხრილებში.

**ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება.** დასინთეზირებულ პოლიმერებს შორის მახასიათებლებით, ფასითა და ტოქსიკურობის მაჩვენებლით გამოირჩევა PEU-L-CHDM, რომლის გამოყენების შესაძლო არეალია ინჟინერია და სამედიცინო სფერო (ძვლის ქირურგია). იმისთვის რომ განვიხილოთ მასალის გამოყენება, განსაკუთრებით სამედიცინო სფეროში, აუცილებელია ფართომასშტაბიანი კვლევების ჩატარება როგორც ვირთაგვებზე, ასევე ადამიანებზე. ამ ეტაპისათვის ჩავატარეთ GUSAR-ის პროგრამის მეშვეობით პოლიმერის დეგრადაციის პროდუქტების მწვავე ტოქსიკურობის კვლევა ვირთაგვებში. შედეგებზე დაყრდნობით შეიძლება ითქვას, რომ პოლიმერების დეგრადაციის პროდუქტები არატოქსიკურია და არ უქმნის საშიშროებას ცოცხალ ორგანიზმს.

**ნაშრომის აპრობაცია.** სადისერტაციო სამუშაოს ძირითადი დებულებები და შედეგები მისი დამუშავების სხვადასხვა ეტაპებზე მოხსენებულ და განხილულ იქნა

როგორც სსიპ გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტის სამეცნიერო წრის სხდომებზე, ასევე სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციებზე: 1) IMS 2021 4th International Conference Modern Technologies And Methods Of Inorganic Materials Science, Tbilisi, Georgia. 2) 21st International Multidisciplinary Scientific GeoConference, Bulgaria. 3) 7th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, Tbilisi, Georgia. 4) 3rd International Symposium, Tbilisi, Georgia, American Chemical Society Georgian Student Chapter & American Chemical Society Georgia International Chapter. ასევე გამოქვეყნებულია 4 სტატია. კონფერენციებისა და სტატიების შესახებ დეტალური ინფორმაცია მოცემულია ქვემოთ.

**სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა.** სადისერტაციო ნაშრომი, გაფორმების ინსტრუქციის შესაბამისად, მოიცავს 124 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორისაა სატიტულო და ხელმოწერის გვერდები, რეზიუმე ორ ენაზე (ქართული და ინგლისური), შინაარსი, შესავალი, ლიტერატურის მიმოხილვა, ექსპერიმენტული კვლევა, შედეგები და მათი განსჯა, დასკვნა. ექსპერიმენტული კვლევა მოიცავს ცხრა ქვეთავს, ხოლო შედეგების განსჯა მოცემულია სამ ძირითად ქვეთავში. ნაშრომი ასევე მოიცავს ცხრილების (9), სქემების (40), ნახაზების (14), სურათებისა (5) და დიაგრამების (2) ნუსხას. ნაშრომს თან ერთვის ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა.

### **სადისერტაციო ნაშრომის შინაარსი**

შესავალში წარმოდგენილია სადისერტაციო თემის აქტუალობა, ჩამოყალიბებულია ნაშრომის მიზანი, კვლევის მეთოდები და მოკლედაა მიმოხილული კვლევის ფარგლებში მიღწეული შედეგები.

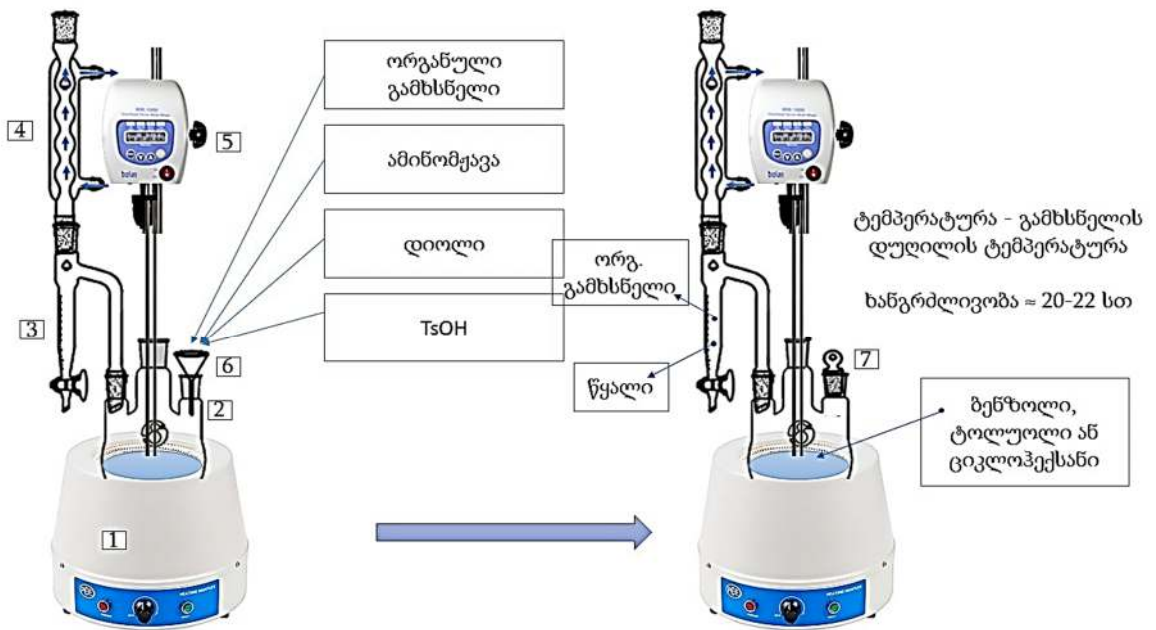
სადისერტაციო ნაშრომის პირველი თავი ეძღვნება ლიტერატურული წყაროების ანალიზს, რომელიც შეეხება ბუნებრივი წარმოშობის ამინომჟავურ პოლიმერებს, მათ ძირითად კლასებსა და სინთეზის მეთოდებს. დეტალურადაა აღწერილი საკვანძო ბის-ნუკლეოფილური და ბის-ელექტროფილური მონომერების სინთეზის სპეციფიკა. პირველი თავის ბოლოს მოცემულია კვლევის მიზნები და ამოცანები: კვლევა 2 ძირითადი ნაწილისაგან შედგება. პირველი მოიცავს ხუთ ამოცანას, ხოლო მეორე ნაწილი - ოთხ ამოცანასა და ჯამში ჩვიდმეტ ეტაპს.

მეორე თავში მოცემულია ინფორმაცია კვლევის ფარგლებში გამოყენებული მატერიალურ-ტექნიკური ბაზისა და მეთოდების შესახებ. ნაშრომის ექსპერიმენტული ნაწილი, ძირითადად შესრულდა სსიპ გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტის, ფეთქებადი მასალების ექსპერტიზის, აფეთქებისგან დამცავი სტრუქტურების და მაღალტექნოლოგიური კომპოზიტების განყოფილების, პოლიმერული კომპოზიტების და მაღალტექნოლოგიური მასალების ლაბორატორიაში. გამოყენებულია ორგანული სინთეზის ლაბორატორიის სრული აღჭურვილობა. თითოეული რეაგენტი, რომელიც მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზისათვის იყო საჭირო, Sigma-Aldrich-იდან შევისყიდეთ. წარმოდგენილი კვევითი სამუშაო განხორციელდა შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით, PHDF-21-184 სადოქტორო გრანტის ფარგლებში.

მეორე თავში ასევე განხილულია ბიოდეგრადირებადი მატრიცის დამზადების მეთოდი, ყალიბების დამზადების მეთოდი, ბიოდეგრადაციის კვლევის მეთოდები (ბიოდეგრადაციის კვლევა გრავიმეტრული მეთოდით, ბიოდეგრადაციის კვლევა TOC ანალიზის მეთოდით). ასევე მოცემულია ტოზილ-დიამინო-დიესტერების (TDADE) მონომერებისა და მათ საფუძველზე მიღებული პოლიმერების სინთეზის მეთოდები.

მონომერები დავასინთეზეთ ამინომჟავებისა და დიოლების თერმული კონდენსაციით მდულარე ორგანული გამხსნელის არეში. სინთეზებში გამოყენებულ იქნა ორი ამინომჟავა და სამი ციკლური დიოლი: ამინომჟავები - ლეიცინი (L), ფენილალანინი (F). ციკლური დიოლები - 1,4-ციკლოჰექსანდიოლი (CHM), 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლი (CHDM) და 1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლი (DAS).

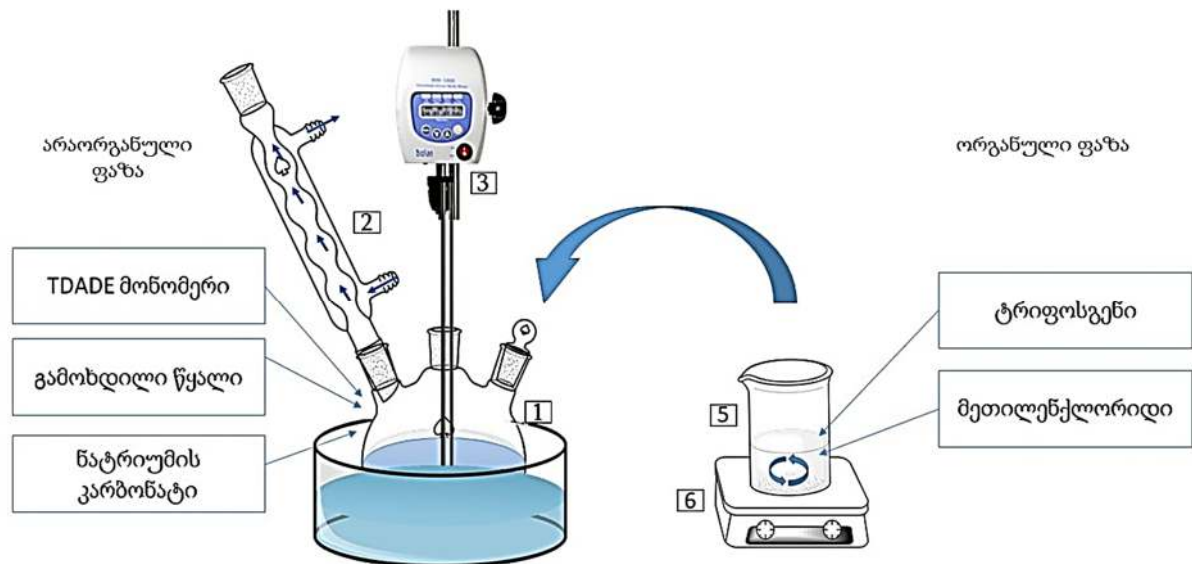
დიამინო-დიესტერის მონომერები (DADE) მიღებულ იქნა დი-ჰ-ტოლუოლ-სულფომჟავას მარილების (TDADE) სახით ამინომჟავებისა და დიოლების თერმული კონდენსაციით. მონომერების სინთეზის ლაბორატორიული დანადგარი მოცემულია სურათზე-1.



სურათი 1. მონომერების სინთეზის ლაბორატორიული დანადგარი

ფსევდოპროტეინ პოლიესტერმარდოვანა (PP-PEU) დავასინთეზებთ TDADE-მონომერების პოლიკონდენსაციით ტრიფოსფენთან ინტერფაზური მეთოდით. პოლიმერების სინთეზის ლაბორატორიული დანადგარი მოცემულია სურათზე 2.

ინტერფაზური პოლიკონდენსაციის მეთოდი უკეთესია მსგავსი ტიპის პილიმერების ფართომამუშაობიანი წარმოებისათვის, რაგან სწრაფი, მარტივი და იაფია აქტივირებულ პოლიკონდენსაციასთან შედარებით. ინტერფაზური პოლიკონდენსაცია ხორციელდება ოთახის ტემპერატურაზე ორფაზიან სისტემაში - ჰიდროფობური ორგანული გამხსნელი/წყალი არაორგანული მარილების (ძირითადად ნატრიუმის კარბონატის) გამოყენებით პარატოლუოლსულფომჟავასა და მარილმჟავას მიმღებად.



**სურათი 2. PP-PEU ინტერფაზური პოლიკონდენსაციით სინთეზის ლაბორატორიული დანადგარი**

ორგანულ ფაზებს შორის უპირატესობა უნდა მიენიჭოს გამხსნელებს, რომლებიც ხსნიან მიღებულ ფსევდოპროტეინებს. ასეთი გამხსნელებია ქლოროფორმი ან დიქლორმეთანი. ეს უკანასკნელი სასურველია შედარებით დაბალი ტოქსიკურობის გამო. ფსევდოპროტეინების სინთეზის დასრულების შემდეგ მიღებული წყლის ფაზა შეიცავს ეკოლოგიური თვალსაზრისით უსაფრთხო არაორგანულ მარილებს (ნატრიუმის ქლორიდი და კარბონატები) და ნატრიუმის პარა-ტოლუოლსულფონატს. ფსევდოპროტეინების სინთეზის პროცესი, რომელიც მოიცავს როგორც ტოზილ-დიამინო-დიესტერის მონომერის მომზადებას და პოლიმერის სინთეზს ინტერფაზური პოლიკონდენსაციის საშუალებით, ეკოლოგიურად უსაფრთხო და არატოქსიკურია.

მეორე თავში ასევე მოცემულია ბიოლოგიური აქტიურობის შეფასების, პოლიმერული ფირების დამზადებისა და მექანიკური თვისებების შესწავლის მეთოდები.

მესამე თავში წარმოდგენილია ექსპერიმენტული შედეგები და მათი განსჯა.

## ექსპერიმენტული შედეგები და მათი განსჯა

წარმოდგენილი სადოქტორო სამუშაო, როგორც აღვნიშნე, ორი ძირითადი ნაწილისგან შედგება: (1) პოლიმერული კომპოზიტებისათვის ჰიბრიდული მატრიცის დამზადება ეკომეგობრული მასალების მისაღებად და (2) ახალი სტრუქტურის მქონე ამინომჟავური მონომერებისა და მათ საფუძველზე პოლიმერების სინთეზი და კვლევა. დღეისათვის აქტიურად გამოიყენება გაკერვადი (გამყარებადი) პოლიესტერული ფისი მრავალი ტიპის კომპოზიციური მასალის დასამზადებლად. ამ ფისის საფუძველზე მიღებული ნაკეთობები ძნელად განიცდიან დეგრადაციას და მათი ნარჩენები გარემოს აბინძურებენ. ბოლო პერიოდში აქტუალური გახდა ეკომეგობრული კომპოზიტების მიღება/კვლევის საკითხი, რომელიც ითვალისწინებს ბიოდეგრადირებადი მატრიცის შექმნას.

### პოლიმერული კომპოზიციური მატრიცის მიღება

კვლევის პირველ საფეხურს წარმოადგენს პოლიმერული კომპოზიციური, ჰიბრიდული მატრიცის შექმნა და მათი თვისებების შესწავლა. კვლევის საწყის ეტაპზე შევარჩიეთ 2 ტიპის პოლიმერი. პირველი, როგორც ძირითადი მატრიცა პოლიესტერი (PE) (არადეგრადირებადი კომპონენტი), მეორე, როგორც ბიოდეგრადირებადი დანამატი პოლიესტერმარდოვანა (PEU) (იწარმოება შპს “Polymer Solutions“-ის მიერ). ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ბიოდეგრადირებადი კომპონენტის შეყვანა არაბიოდეგრადირებად პოლიმერულ მატრიცაში, იწვევს მიღებული ჰიბრიდული პოლიმერისთვის დეგრადაციის უნარის მინიჭებას. ჩვენი კვლევის ფარგლებშიც სწორეს ეს გამოცდილება იქნა გათვალისწინებული.

ბიოდეგრადირებადი კომპონენტი მყარ მდგომარეობაში, ფირისებური ნიმუშის სახით მოგვეწოდა მწარმოებლისგან (Polymer Solutions, LLC), რომელიც საჭიროებდა ხსნარის მდგომარეობაში გადაყვანას ფისოვან PE-ის მატრიცასთან შესარევად (ჰომოგენური ნარევის მოსამზადებლად). ამ მიზნით შევამოწმეთ ხსნადობა. შეირჩა ქლოროფორმი და აცეტონი, თუმცა საბოლოო არჩევანი ნაკლებტოქსიკურობის გამო აცეტონზე გაკეთდა. წინასწარ განისაზღვრა პოლიმერულ მასალაში შემავალი თითოეული კომპონენტის პროცენტული შემცველობა (იხ. ცხრილი 1).



**ცხრილი 1. პოლიმერული მარტიცის კომპონენტების პროცენტული განაწილება 5 სხვადასხვა ტიპის ნიმუშში**

	ნიმუში 1	ნიმუში 2	ნიმუში 3	ნიმუში 4	ნიმუში 5
<b>PEU</b>	2%	10%	25%	50%	75%
<b>PE</b>	98%	90%	75%	50%	25%
<b>აცეტონი</b>	13 მლ	20მლ	27მლ	57მლ	80მლ

ცხრილში ნაჩვენებია ორი პოლიმერის პროცენტული შემცველობა ნარევეში. ასევე ნაჩვენებია გამხსნელის - აცეტონის დახარჯული რაოდენობა თითოეული ნიმუშის დასამზადებლად. რაც მეტია გამხსნელის რაოდენობა, მით მეტია ნაკეთობის გამყარებისთვის საჭირო დრო. აცეტონში გახსნილ PEU-სა და PE-ის ნარევეს ემატებოდა MEKP (მეთილ ეთილ კეტონ პეროქსიდი) და კოხალტის მარილები (რადიკალური რეაქციის პრომოტორი), რათა PE შეკერილ სტრუქტურაში გადავიდეს და ნაკეთობა გამყარდეს. ბოლო ეტაპზე პოლიმერული ხსნარი თავსდება სილიკონის ყალიბებში და გამხსნელი (აცეტონი) ორთქლდება დაბალი სიჩქარით ოთახის ტემპერატურაზე. მიიღება დისკოს ფორმის ნიმუშები. თითოეული ნიმუში დამზადდა საწყის ეტაპზე 5-5 ცალი შემდგომი პარალელური კვლევებისათვის.

კვლევისთვის შეირჩა ბიოდეგრადაციის შესასწავლად 2 მეთოდი: გრავიმეტრია (ნიმუშის წონის კლება) და საერთო ნახშირბადის შემცველობა Total Organic Carbon, TOC.

შეირჩა 3 სხვადასხვა საკვლევი არე - წყალხსნარი (pH=2), სოკოს კომპოსტი და ნიადაგი. ამ არეებში მოვათავსეთ ლაბორატორიაში დამზადებული პოლიმერული ნიმუშები (დიამეტრი 60 მმ, სისქე - 4 მმ), რომლებიც სხვადასხვა კონცენტრაციით შეიცავდა ბიოდეგრადირებად კომპონენტს (ცხრილი 1). კვლევა მიმდინარეობდა 3 თვის განმავლობაში და შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში - 2.

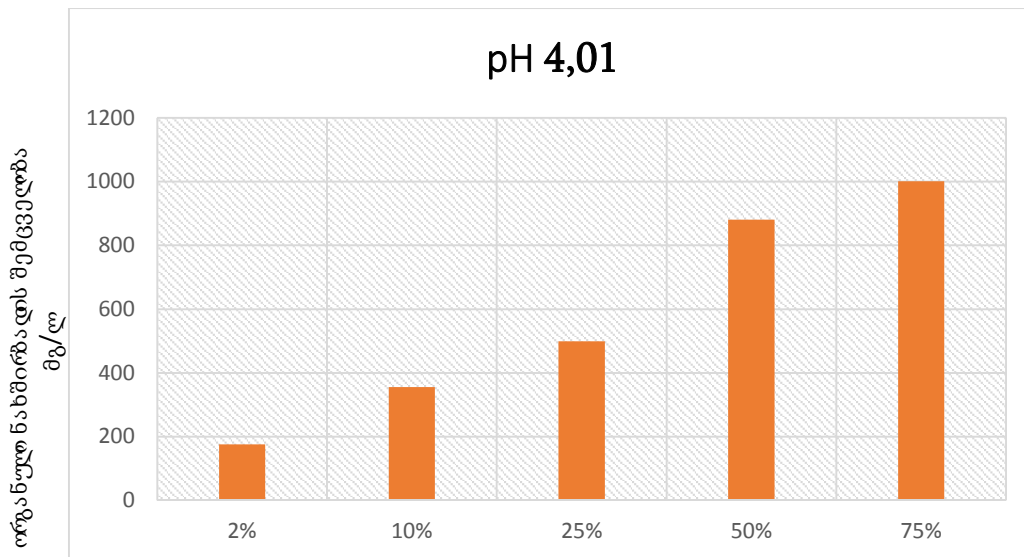
**ცხრილი 2. პოლიმერული ნიმუშების ბიოდეგრადაციის კვლევის შედეგები სხვადასხვა საკვლევ არეში**

მასის დანაკარგი pH =2 (წყალხსნარი)					
ნიმუში	ნარევი 1	ნარევი 2	ნარევი 3	ნარევი 4	ნარევი 5

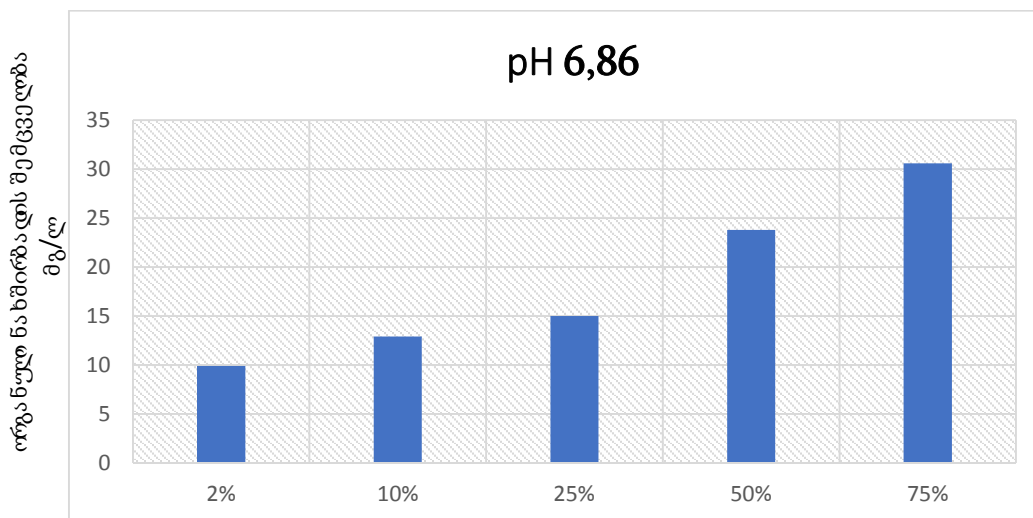
PEU	2%	10%	25%	50%	75%
PE	98%	90%	75%	50%	25%
მასის დანაკარგი	0.03%	0.10%	1.0%	2.0%	4.0%
<b>მასის დანაკარგი სოკოს კომპოსტში (pH = 6,8)</b>					
ნიმუში	ნარევი 1	ნარევი 2	ნარევი 3	ნარევი 4	ნარევი 5
PEU	2%	10%	25%	50%	75%
PE	98%	90%	75%	50%	25%
მასის დანაკარგი	0.015%	0.03%	0.18%	0.29%	0.50%
<b>მასის დანაკარგი ნიადაგში (pH =7,5)</b>					
ნიმუში	ნარევი 1	ნარევი 2	ნარევი 3	ნარევი 4	ნარევი 5
PEU	2%	10%	25%	50%	75%
PE	98%	90%	75%	50%	25%
მასის დანაკარგი	0.0008%	0.0038%	0.08%	0.10%	0.30%

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ნიმუში - 1 (2 % PEU და 98% PE) დეგრადაციას განიცდის და აქვს მასის მცირე დანაკარგი, თუმცა გრავიმეტრული მეთოდი არ ხასიათდება მაღალი სიზუსტით. აქედან გამომდინარე შესაძლებელია ნაჩვენები მასის დანაკარგი განპირობებული იყოს მაგალითად, აწონვის ცდომილებით. ნიმუშების ბიოდეგრადაციის შეფასების მიზნით, შეირჩა ნიმუშების კვლევის კიდევ ერთი მეთოდი საერთო ორგანული ნახშირბადის შეფასება (TOC ანალიზი). ქვემოთ მოცემულ დიაგრამებზე ნაჩვენებია პოლიმერული ფირების (თითოეულის საშუალო მასა  $\approx 2$  გ, დისკოს დიამეტრი - 60 სმ, სისქე - 2 მმ) სხვადასხვა კონცენტრაციის ნიმუშების TOC ანალიზის შედეგები (დიაგრამა 1 და 2).

როგორც შედეგებიდან ჩანს, რომ რაც მეტია ბიოდეგრადირებადი კომპონენტის შემცველობა ნარევიში, მით მეტია ორგანული ნახშირბადის შემცველობა ხსნარში ორივე pH-ზე. ეს მეტყველებს, რომ ბიოდეგრადაციას უპირველესად განიცდის PEU. ამასთან, დესტრუქციის ხარისხი 20-30-ჯერ მაღალია მჟავა არეში (pH=4.01-ზე), რაც შეიძლება აიხსნას PEU-ს დესტრუქციის სავარაუდო მექანიზმით მჟავა არეში. ეს მექანიზმი გულისხმობს პოლიმერული ჯაჭვის შიგამოლეკულურ გახლეჩას მჟავით (პროტონით) კატალიზირებული ჰიდანტონის ციკლის წარმოქმნის ხარჯზე.



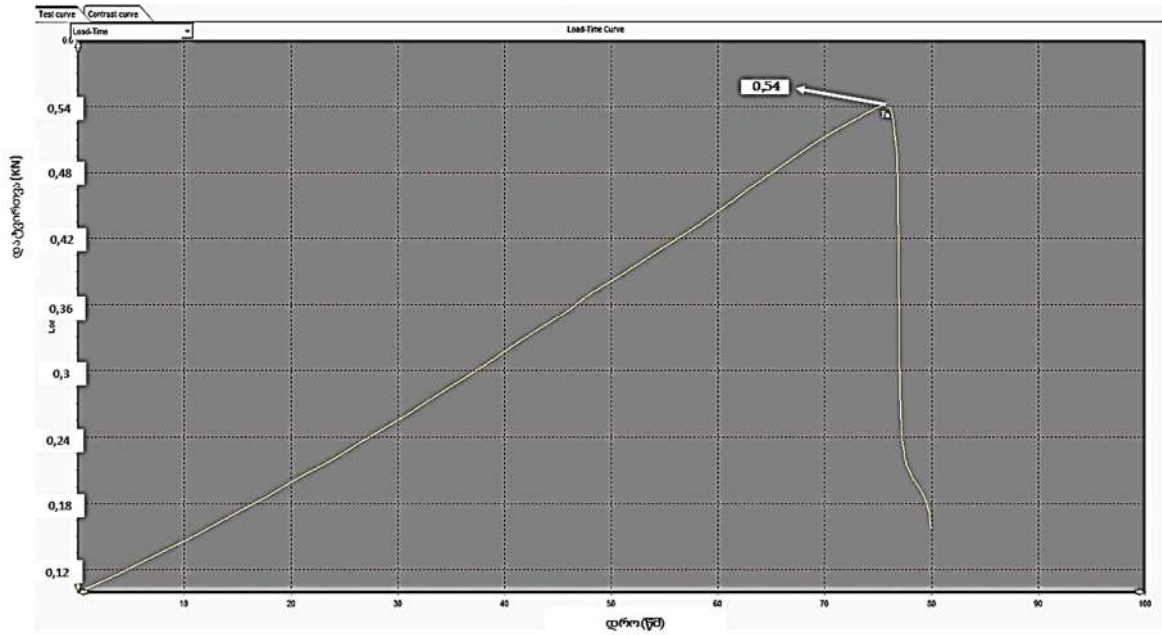
**დიაგრამა 1. სხვადასხვა კონცენტრაციის პოლიმერული მატრიცის TOC ანალიზის (pH=4,01) შედეგი**



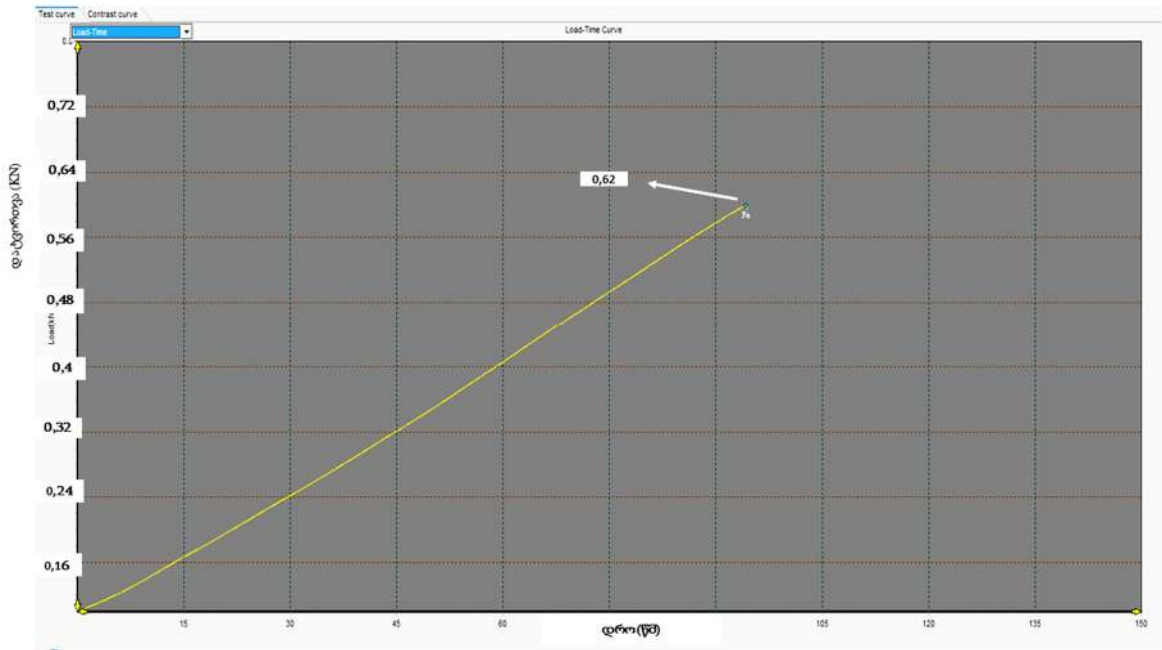
**დიაგრამა 2. სხვადასხვა კონცენტრაციის პოლიმერული მატრიცის TOC ანალიზის (pH=6.86) შედეგი**

მიღებული შედეგების საფუძველზე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჰიბრიდული მატრიცა შემადგენლობით 2% PEU და 98 % PE, განიცდის დეგრადაციას. მათი ბიოდეგრადაციის უნარების შეფასების პარალელურად შევისწავლეთ მექანიკური მახასიათებლები და ვნახეთ, რომ ბიოდეგრადირებადი კომპონენტის შეყვანა აუმჯობესებს  $\approx$  15%-ით მატრიცის მექანიკურ მახასიათებლებს. დამზადდა „რვიანის ფორმის“ ნიმუშები (ნიმუშის სისქე - 4 მმ, სამუშაო არის სიგანე - 10 მმ, სამუშაო არის სიგრძე - 80 მმ, ნიმუშის სიგრძე (სამაგრების „ნიჩბების“ ჩათვლით) – 120 მმ) PE-ის და ჰიბრიდული პოლიმერული მატრიცის (2% PE და 98% PEU).

განისაზღვრა მათი სიმტკიცე გაჭიმვისას (ხელსაწყო Electronic universal testing machine, model - XBD4104, serial: XBDC2019082102) (იხ. ნახ. 1 და 2).



ნახ. 1. PE-ის ძაბვა-დეფორმაციის მრუდი



ნახ. 2. მოდიფიცირებული მატრიცის (PE 98 % და PEU 2 %) - ის ძაბვა-დეფორმაციის მრუდი

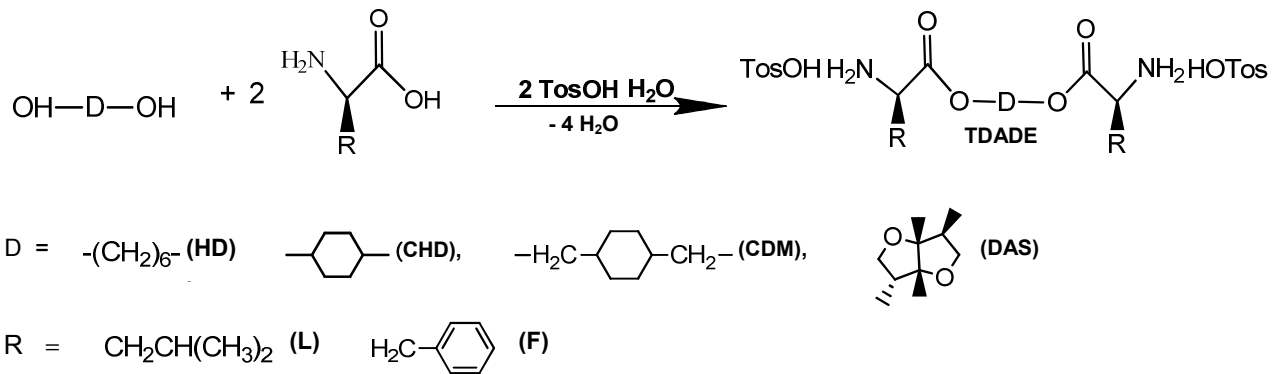
მექანიკური მახასიათებლებისა და ბიოდეგრადაციის მაჩვენებლიდან გამომდინარე, ოპტიმალურ მატრიცად შეირჩა 2% PEU-ს და 98% PE-ის შემცველობის ჰიბრიდული მატრიცა.

წარმოდგენილი კვლევის მეორე ნაწილს, როგორც ზემოთ აღნიშნა, წარმოადგენს ახალი სტრუქტურის მქონე მონომერებისა და მათ საფუძველზე ახალი პოლიმერების (PEU-ების) სინთეზი და თვისებების კვლევა.

### ტოზილ-დიამინო-დიესტერების მონომერების სინთეზი

კვლევის მეორე ნაწილის მიზანი იყო ექვსი საკვანძო მონომერის - დიამინო-დიესტერების (DADE) სინთეზი და მათ საფუძველზე ფსევდოპროტეინ- PEU-ების - PP-PEU მიღება. მონომერები დავასინთეზეთ ამინომჟავებისა და დიოლების თერმული კონდენსაციით მდულარე ორგანული გამხსნელის არეში.

სინთეზებში გამოყენებულ იქნა ორი ამინომჟავა და სამი ციკლური დიოლი: ამინომჟავები - ლეიცინი (L), ფენილალანინი(F); ციკლური დიოლები - 1,4-ციკლოჰექსანდიოლი(CHM), 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლი(CHDM) და 1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლი(DAS). დიამინო-დიესტერის მონომერები (DADE) მიღებულ იქნა დი-3-ტოლუოლსულფომჟავას მარილების (TDADE) სახით ამინომჟავებისა და დიოლების თერმული კონდენსაციით. ქიმიური გარდაქმნა მოცემულია სქემა 1-ზე. მოცემულ სამუშაოში წარმოდგენილია ჯამში ექვსი, ახალის მონომერის სინთეზი. სინთეზისათვის გამოყენებულ იქნა ნაკლებტოქსიკური ორგანული გამხსნელი - ციკლოჰექსანი.



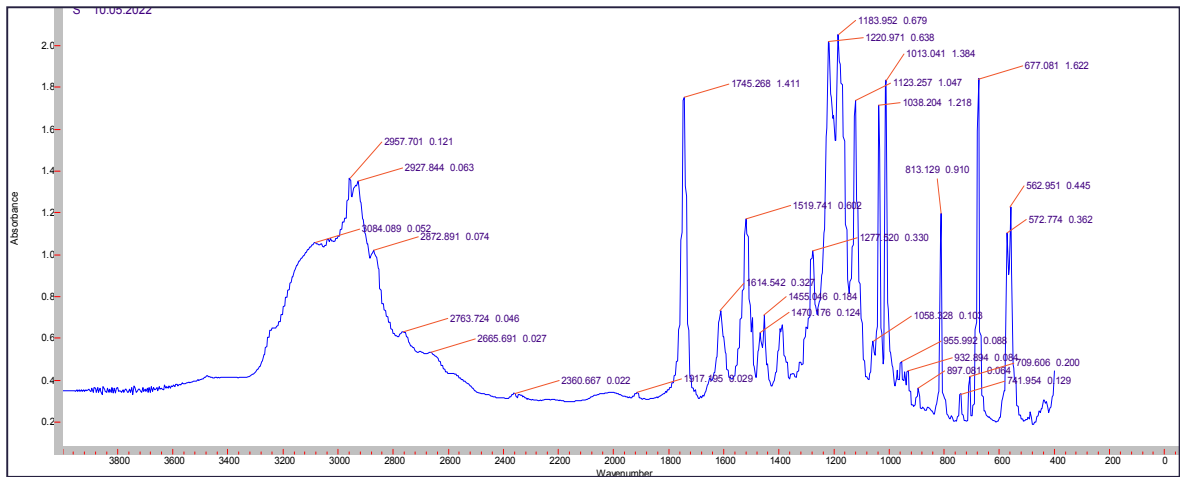
სქემა 1. TDADE-მონომერის სინთეზი, დიოლისა და ამინომჟავას საფუძველზე

DADE მონომერების სინთეზის ტემპერატურა განსაზღვრულია გამოყენებული გამხსნელის დუდილის ტემპერატურით, რამეთუ მდულარე ორგანულმა გამხსნელმა უნდა წარიტაცოს რეაქციის შედეგად (ასევე 3-ტოლუოლსულფომჟავას

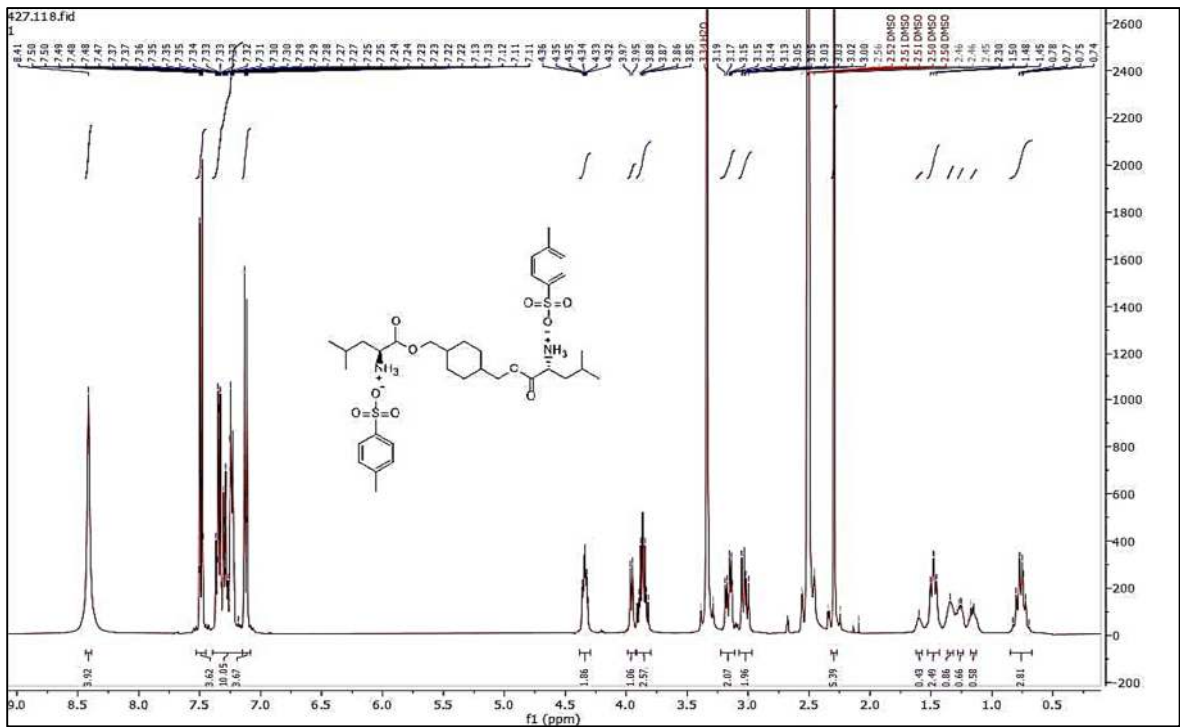
მონოჰიდრატიდან) გამოყოფილი წყალი, რომელიც გროვდება დინ-სტარკის შემკრებში. DADE მონომერები მიიღება მარილის - დი-პ-ტოლოლსულფონატის (T) სახით, მისი აბრევიატურაა TDADE. კვლევის ფარგლებში მიღებული თითოეული მონომერისათვის, სტრუქტურის დადასტურების მიზნით, გადავიღეთ ინფრაწითელი სპექტრები (IR), ხუთი მათგანის შემთხვევაში (L-CHD, L-CHDM, L-DAS, F-CHD, F-CHDM) ბირთვულ-მაგნიტურ-რეზონანსული (NMR) სპექტრები ( $^1\text{H}$  პროტონზე). ხუთი TDADE მონომერი მივიღეთ მაღალი გამოსავლიანობით. F-DAS-ის შემთხვევაში სინთეზის პროცესი დასრულდა დაბალი გამოსავლიანობით. მრავალჯერადი გადაკრისტალების მიუხედავად, პროდუქტს ვერ მოშორდა მინარევები და ვერ მომზადდა NMR სპექტრისათვის საჭირო საანალიზო სინჯი. IR სპექტრზეც აისახა პროდუქტის მინარევები. ეს მონომერი ხასიათდება, სხვა მონომერებთან შედარებით, რთული სტრუქტურით. ვვარაუდობთ, რომ სტერილურმა ფაქტორმა განაპირობა რეცეიის პროდუქტის დაბალი გამოსავლიანობა. ნახაზ 3-ზე მოცემულია IR, ხოლო ნახაზ 4-ზე NMR ტიპური სპექტრები. ორივე სპექტრი ეკუთვნის 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლისა და ამინომჟავა ლეიცინის საფუძველზე მიღებულ მონომერს.

ნაერთის IR სპექტრში კალიუმის ბრომიდში ფიქსირდება შემდეგი შთანთქმის ზოლები:  $3084\text{ სმ}^{-1}$ ,  $2957\text{ სმ}^{-1}$ ,  $2927\text{ სმ}^{-1}$  ( $-\text{NH}_3^+$ );  $1745\text{ სმ}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$  ესტერული);  $1220\text{ სმ}^{-1}$ ,  $1183\text{ სმ}^{-1}$  ( $-\text{CO}$ );  $1123\text{ სმ}^{-1}$ ,  $1038\text{ სმ}^{-1}$  ( $\text{S}=\text{O}$  ტოზილი)  $813\text{ სმ}^{-1}$  ( $\text{S}-\text{O}$  ტოზილი), ბმების შთანთქმის ზოლები.

NMR სპექტრში შემდეგი პიკები ფიქსირდება:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  8.41 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.53 – 7.45 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.39 – 7.15 (m, 8H,  $2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.15 – 7.08 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.34 (ddd,  $J = 9.3, 6.2, 3.3\text{ Hz}$ , 2H, NCH), 3.96 (d,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 1H) და 3.92 – 3.80 (m, 3H) ( $2\text{CHO}$ ), 3.16 (ddd,  $J = 14.0, 6.0, 2.3\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.02 (ddd,  $J = 14.1, 8.1, 2.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.57 – 0.58 (m, 10H,  $2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ).



ნახ. 3. ბის-L-ლევინ-1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლ-დი-პ- ტოლუოლსულფონატის-L-CHDM-ის IR სპექტრი (კალიუმის ბრომიდში)



ნახ. 4. ბის-L-ლევინ-1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლ-დი-პ- ტოლუოლსულფონატის-L-CHDM-ის NMR-<sup>1</sup>H სპექტრი (DMSO-d<sub>6</sub>)

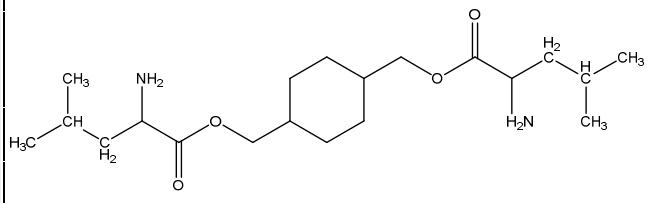
კვლევის ფარგლებში მიღებული ექვსივე მონომერისათვის განვსაზღვრეთ ლღობის ტემპერატურები (Melting Point Tester RY-2) კაპილარული მეთოდით. შედეგები მოცემულია ცხრილ 3-ში.

ცხრილი 3. სინთეზირებული მონომერების გამოსავლები და ლღობის ტემპერატურები

TDAD E	გამოსავალი, %	გასუფთავება გადაკატისტალებით	ლღობის ტემპერატურა, m.p.
L-CDM · 2TosOH	97%	წყლიდან	219- 220 °C
L-CHD · 2TosOH	96%	წყლიდან	228-230 °C
L-DAS · 2TosOH	86%	ტოლუოლი+ მეთანოლი	253-255 °C
F-CDM · 2TosOH	98%	წყლიდან	248-249 °C
F-CHD · 2TosOH	94%	წყლიდან	228-229 °C
F-DAS · 2TosOH	43%	ტოლუოლი+ მეთანოლი	263-265 °C

მიღებული მონომერების სავარაუდო ბიოლოგიური აქტიურობა შევისწავლეთ PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) პროგრამის მეშვეობით. მიღებული ერთ-ერთი მონომერის (L-CHDM) კვლევის ტიპური პროგრამული შედეგი მოცემულია ცხრილ 4-ში.

ცხრილი 4. TDAD E მონომერის (L-CHDM) ბიოლოგიური აქტიურობა PASS პროგრამის მეშვეობით

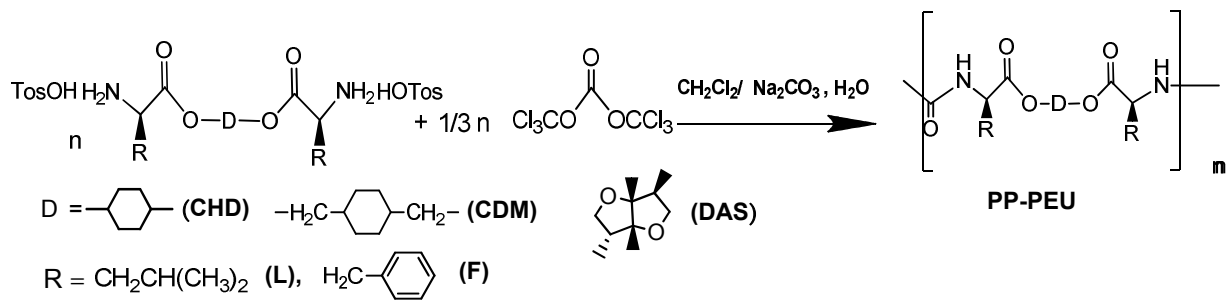
ნივთიერება	Pa	Pi	აქტიურობა
L-CHDM	0,913	0,004	Phobic disorders treatment
	0,856	0,008	Acylcarnitine hydrolase inhibitor
	0,788	0,023	Chymosin inhibitor
	0,788	0,023	Acrocyndropepsin inhibitor

როგორც ცხრილიდან ჩანს, მონომერს, მისი სტრუქტურიდან გამომდინარე, ახაზიათებს გარკვეული ბიოლოგიური აქტიურობა. მონომერების უმრავლესობას მაღალი პროცენტული ალბათობით, შეუძლია გარკვეული პროცესების ინჰიბირება. მომავალში იგეგმება ამ მიმართულებითაც უფრო დეტალური კვლევების ჩატარება.

**ფსევდოპროტეინული პოლიესტერშარდოვანების (PP-PEU) სინთეზი TDAD E მონომერების საფუძველზე**



ფსევდო პროტეინ პოლიესტერშარდოვანაები (PP-PEU) დასინთეზებულ იქნა TDADE-მონომერების პოლიკონდენსაციით ტრიფოსგენტან. პოლიმერების სინთეზისათვის გამოყენებულ იქნა მონომერები, რომელიც მიღებულია 3 ციკლური დიოლისა და ამინომჟავა ლეიცინისა და ფენილალანინის ბაზაზე. პოლიესტერშარდოვანა დასინთეზირებულ იქნა ხსენებული მონომერის ფაზათაშორისი პოლიკონდენსაციით ტრიფოსგენტან (სქემა 2).



**სქემა 2. TDADE-მონომერების პოლიკონდენსაცია ტრიფოსგენტან - PP-PEU**

ინტერფაზური პოლიკონდენსაცია ხორციელდება ოთახის ტემპერატურაზე ორფაზიან სისტემაში - ჰიდროფობური ორგანული გამხსნელი/წყალი არაორგანული მარილების (ძირითადად ნატრიუმის კარბონატის) გამოყენებით პარატოლუოლსულფომჟავასა და მარილმჟავას მიმღებად. ჩვენს შემთხვევაში, სარეაქციო არედ გამოყენებულ იქნა ორფაზიანი სისტემა მეთილენქლორიდი/წყალი. მეთილენქლორიდის აორთქლების შემდეგ მიღებულ იქნება PP-PEU აფსკის სახით. საჭიროა გამხსნელის ნელი აორთქლება პოლიმერიდან, რათა უფრო, გლუვზედაპირიანი ფირის მიღება გახდეს შესაძლებელი. პოლიმერების მოლეკულური მასები ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) შევისწავლეთ დიმეთილფორმამიდის (DMF) ხსნარში (GPC Waters, Styragel column HR4). პოლიმერების მოლეკულური მასები მოყვანილია ცხრილ 5-ში.

ფენილალანინისა და დიანჰიდრო-D-სორბიტოლის საფუძველზე მიღებული ფსევდოპროტეინული PEU-ს (PEU-F-DAS) მოლეკულური მასის განსაზღვრა ვერ მოხერხდა გართულებული ხსნადობის გამო. აღნიშნული პოლიმერი კარგად იხსნება ჰექსაფტოროიზოპროპანოლში, რომელიც საკმაოდ ძვირადღირებული გამხსნელია.

ცხრილი 5. პოლიმერების მოლეკულური მასები (გელ-ქრომატოგრაფი (GPC Waters) DMF-ში)

გამხსნელი	PEU-L-CHD	PEU-L-CDM	PEU-L-DAS	PEU-F-CHD	PEU-F-CDM	PEU-F-DAS
Mw	75800	92400	98700	65700	78500	-
Mn	41648	51620	51406	38197	42204	-
Mw/Mn	1,82	1,79	1,92	1,72	1,86	-

პოლიმერების ხსნადობა მოცემულია ცხრილ 6-ში. განისაზღვრა თითოეული მიღებული პოლიმერის მექანიკური მახასიათებლები. ცხრილ 7-ში მოცემულია ერთ-ერთი პოლიმერის PEU-L-CHDM-ის გამოსაცდელი ნიმუშის ზომები და სიმტკიცის მნიშვნელობის გათვალისწინებით (სიმტკიცე გაჭიმვისას) გამოთვლილია იუნგის მოდული.

ცხრილი 6. პოლიმერების ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში

გამხსნელი	PEU-L-CHD	PEU-L-CHDM	PEU-L-DAS	PEU-F-CHD	PEU-F-CHDM	PEU-F-DAS
აცეტონი	+	+	±	+	+	±
სპირტი	+	+	±	-	-	-
DMF	+	±	±	+	±	±
ქლოროფორმი	+	±	±	±	±	±
ჰექსანი	ჯირჯვდება	±	±	ჯირჯვდება	±	±
ჰეპტანი	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება
დიქლორმეთანი	±	±	±	±	±	-

ბენზოლი	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება	±	ჯირჯვდება	ჯირჯვდება	±
HFIP	+	+	+	+	+	+

+ კარგად ხსნადი; ± მცირედ ხსნადი; - პრაქტიკულად უხსნადი

### ცხრილი 7. პოლიმერის PEU-L-CDM მექანიკური მახასიათებელი

მახასიათებლები	PEU-L-CDM
სამუშაო სიგრძე (სმ)	2.1
სიგანე (სმ)	0.505
სისქე (მმ)	0.049
იუნგის მოდული (GPa)	$9.15 \pm 1.1$

მიღებული PEU-L-CHDM, რომლის იუნგის მოდული (9.15 GPA), მნიშვნელოვნად აღემატება, ადრე, 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე მიღებული PEU-ის მექანიკურ მახასიათებელს და მოსალოდნელია რომ ამ პოლიმერმაც ჰპოვოს გამოყენება ასევე ძვლის ქირურგიაში. სამედიცინო სფეროში გამოყენება რომ განვიხილოთ ნებისმიერი მასალის, მნიშვნელოვანია თვითონ ეს პოლიმერი და მისი დაშლის პროდუქტები იყოს არატოქსიკური და უსაფრთხო ორგანიზმისთვის.

კვლევის ფარგლებში GUSAR-ის პროგრამის მეშვეობით შევისწავლეთ პოლიმერის დაშლის პროდუქტების მწვავე ტოქსიკურობა ვირთაგვებში. GUSAR-ის პროგრამა PASS პროგრამის მსგავსად, ინახავს მონაცემთა ბაზას, რომელთანაც ადარებს შეყვანილ ყოველ ახალ სტრუქტურას და წერს ტოქსიკურობის გარკვეულ მაჩვენებლებს.

პროგრამაში ორგანიზმში მოხვედრის ოთხი გზაა განხილული: შეყვანის ინტრაპერიტონეალური გზა, შეყვანის ინტრავენური გზა, პერორალური მიღების გზა და შეყვანის კანქვეშა გზა. პროგრამა აჩვენებს LD50-ის მნიშვნელობას, რომელიც არის ის სასიკვდილო დოზა, რომელიც იწვევს საცდელი ცოცხალი ორგანიზმების 50%-ით დაღუპვას.

მიღებულ შედეგებზე დაყრდნობით, შესაძლებელია ითქვას, რომ პოლიმერების დეგრადაციის პროდუქტები არატოქსიკურია და არ უქმნის ზიანს ცოცხალ ორგანიზმს.

### დასკვნები

1. მიღებულია მოდიფიცირებული ეკო-მეგობრული პოლიმერული კომპოზიტისათვის მატრიცა შემცველობით - 2% PEU 98% PE. დამუშავებულია ბიოდეგრადირებადი მატრიცის დამზადების ტექნოლოგია, რომელიც სწრაფი მარტივი და მოსახერხებელია მრავალი ტიპის ნაკეთობის დამზადებისთვის.
2. შესწავლილია ბიოდეგრადირებადი კომპონენტის - PEU-ს გავლენა არადეგრადირებად PE-ის ფისოვან მატრიცაზე. PEU-ს კონცენტრაციის მატება პოლიმერულ მატრიცაში იწვევს ნაკეთობის ბიოდეგრადაციის მაჩვენებლის გაზრდას, რაც მიაწინებს, რომ პირველი დაშლის პროცესს ჰიბრიდულ პოლიმერულ მატრიცაში, განიცდის PEU. ბიოდეგრადაცია შესწავლილ იქნა სხვადასხვა პროცენტული შემცველობის პოლიმერული ნიმუშებისთვის წყალხსნარში, სოკოს კომპოსტსა და ნიადაგის მოდელში.
3. პოლიმერული ნიმუშების ბიოდეგრადაციის გაცილებით უფრო ზუსტი შედეგები მიღებულ იქნა TOC ანალიზის მეშვეობით. ამ დროს შევისწავლეთ პოლიმერის დეგრადაციის შედეგად გამოთავისუფლებული ორგანული ნახშირბადის რაოდენობა. ანალიზებმა დაადასტურა გრავიმეტრული ანალიზის შედეგები. როგორც ზევით აღვნიშნე, დეგრადაციას პირველ რიგში განიცდის PEU. პროცესის ინტენსივობიდან (ნაკეთობის დეგრადაცია) და საცდელი პოლიმერული ნიმუშების ფორიანობიდან გამომდინარე (სულ დამზადდა 5 ტიპის ნიმუში პოლიმერების სხვადასხვა კონცენტრაციით) 2% PEU-ს წილი ჰიბრიდულ პოლიმერულ მატრიცაში, სრულიად საკმარისად მივიჩნიეთ. მიღებული

ეკომეგობრული პოლიმერული მატრიცა გადაეცა სსიპ გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტის, პოლიმერული კომპოზიტების და მაღალტექნოლოგიური მასალების ლაბორატორიას კომპოზიტების დასამზადებლად და მომავალში ფართომასშტაბიანი კვლევებისთვის.

4. ათვისებულ იქნა მონომერებისა და პოლიმერების სინთეზის მეთოდები, რომელთა გამოყენებითაც სამი, ხისტი ციკლური დიოლისა და ორი ამინომჟავას საფუძველზე დავასინთეზეთ 6 ახალი მონომერი. ამ მიზნით შეირჩა მაღალი სისუფთავის დიოლები და ამინომჟავები (1,4-ციკლოჰექსანდიოლი (CHD), 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლი (CHDM) და 1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლი (DAS), ლეიცინი და ფენილალანინი. ყველა მათგანი მოწოდებულია Sigma-Aldrich-დან).
5. დასინთეზირებული თითოეული მონომერისათვის შევისწავლეთ სტრუქტურა და ძირითადი მახასიათებლები; (IR-სპექტრები გადავიღეთ კალიუმის ბრომიდში, NMR-სპექტრები დეიტერირებულ დიმეთილსულფოქსიდის (DMSO-d<sub>6</sub>) ხსნარებში, ლღობის ტემპერატურები განვსაზღვრეთ კაპილარული მეთოდით).
6. PASS-ის პროგრამის მეშვეობით შევისწავლეთ მიღებული თითოეული მონომერის სავარაუდო ბიოლოგიური აქტიურობა. მათ უმრავლესობას, მაღალი პროცენტული ალბათობით, შეუძლია გარკვეული პროცესების ინჰიბირება.
7. მიღებული მონომერების საფუძველზე დავასინთეზეთ 6 ახალი სტრუქტურის პოლიმერი- PEU. შესწავლილია მიღებული პოლიმერების მოლეკულურ-მასური მახასიათებლები გელ-ქლომატოგრაფიული მეთოდით დიმეთილფორმამიდში.
8. ნაჩვენებია რომ ყველა მიღებული პოლიმერი ხასიათდება აბსკვარმომქმნელი უნარით. აბსკვების საფუძველზე შესწავლილია მექანიკური მახასიათებლები (იუნგის მოდული).
9. მიღებულია PEU, რომლის იუნგის მოდული (9.15 GPA) მნიშვნელოვნად აღემატება, ადრე, 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე მიღებული პოლიმერის მახასიათებლებს.
10. შესწავლილია პოლიმერის ბიოდეგრადაციის შუალედური პროდუქტების მწვავე ტოქსიკურობა ვირთაგვებში GUSAR-ის პროგრამით.

11. ახლად სინთეზირებულ პოლიმერებს შორის მახასიათებლებით, ფასითა და ტოქსიკურობის მაჩვენებლით გამოირჩევა PEU L-CHDM, რომლის გამოყენების შესაძლო არეალია ინჟინერია და სამედიცინო სფერო (ძვლის ქირურგია).

**ნაშრომის ირგვლივ გამოქვეყნებული პუბლიკაციები და კონფერენციები:  
სტატიები**

1. Chikhradze, N., Kvinikadze, S., Kirtadze, L., Vanishvili, A., Abashidze, G.,. (2021). Biodegradable polymer composite materials with high mechanical properties. *21st International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021*, 21, 181-188. doi:10.5593/sgem2021/6.1/s26.41
2. Kvinikadze, S. (2022). Bis-p-toluenesulfonates of Diamino-diesters Based on Cyclic Diols – New Key Monomers for Obtaining High-modulus Pseudoproteins. *Georgian Technical University collection of scientific works*, 25. doi:https://doi.org/10.36073/1512-0996
3. Kvinikadze, S. K. (2021). Eco-friendly polymer composites with high mechanical properties. *LEPL - David Aghmashenebeli national defence academy of Georgia, Papers*, 62-67.
4. Kvinikadze, S., kirtadze, l., Vanishvili, A., Tsverava, D., Steriakova, S., Abashidze, G. (2021). Obtaining a polymer matrix to create biodegradable composites. *Mining Journal*, 90-93.

**კონფერენციები**

1. Kvinikadze, S., Chikhradze, N., Vanishvili, A., Abashidze, G., Katsarava, R.,. (2021). Biodegradable Polymer Composite Materials Made From Inorganic Fillers And Fibers. *IMS 2021 4th International Conference*, (pp. 77-81). Tbilisi, Georgia.

2. Chikhradze, N., Kvinikadze, S., Kirtadze, L., Vanishvili, A., Abashidze, G.,. (2021). Biodegradable polymer composite materials with high mechanical properties. *21st International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021, 21*, 181-188. doi:10.5593/sgem2021/6.1/s26.41
3. Kvinikadze, S., Vanishvili, A., Abashidze, G., Katsarava, R., Tsverava, D., Kirtadze, L.,. (2021). Biodegradable Polymer Composite Materials Made From Inorganic Fillers And Fibers. *7th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials*, (p. 61). Tbilisi, Georgia.
4. Kvinikadze, S., Vanishvili, A., Katsarava, R.,. (2022). Synthesis And Study Of Eco-friendly, Amino Acid-based Monomers And Polymers. *3rd International Symposium* (p. 40). Tbilisi, Georgia: American Chemical Society

### **Abstract**

Environmental pollution with polymer waste is one of the main problems of the 21st century. During the pandemic, the demand for packaging materials increased significantly, ultimately accumulating a record amount of polymer waste. As of today, during the day, approximately 8 million pieces of plastic waste reach the ocean, where they are transformed into „microplastics“ (small particles). Organisms in the sea are eating microplastics. The harmful effects of garbage ultimately affect humans. We looked for a way to alleviate the problem in the 10th point of Green Chemistry which involves obtaining biodegradable materials with environmentally justified production technology [1]. The latter contribute significantly to the sustainable development of the economy, as they are characterized by a wide range of uses and zero or minimal environmental impact. The market for these environmentally friendly materials is expanding rapidly, by an average of 20-25% per year.

The presented doctoral thesis concerns the preparation of eco-friendly, biodegradable polymers and the research of their properties.

Relatively new representatives of biodegradable polymers are polymers based on natural  $\alpha$ -amino acids, the so-called Biomimetic polymers, which are synthetic biodegradable analogs of proteins [2-5]. A wide range of chemical structures of biomimetics, and the variation of ester bond quantity in their backbones allow us to tune the biodegradation rates and other biochemical characteristics of BPs. Another important

characteristic of BP is mechanical strength, especially for polymers destined for applications in both bone surgery and engineering (as eco-friendly materials). In light of this one of the most promising representatives of biomimetics are pseudo proteins (PPs) of the poly (ester urea) (PEU) class.

The PPs as a family of biomimetic polymers was developed by Prof. Katsarava and coworkers [2-5]; PPs are constituted of physiological and non-toxic building blocks such as fatty diols, dicarboxylic and carbonic acid thus providing degradation of PPs to biocompatible products.

The first representatives of PP-PEUs were synthesized from a flexible building block – 1,6-hexanediol (HD). Nevertheless, the PP-PEUs exhibited outstanding mechanical characteristics (Young's modulus  $E=6.0\pm 1.1$  GPA) [6]; Further enhancing mechanical characteristics could be achieved by increasing the rigidity of macromolecules by using appropriate building blocks. This could be cyclic diols with limited intramolecular mobility (containing a rigid molecular structure) - commercially available 1, 4 – cyclohexanediol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, and 1, 4: 3, 6- dianhydro-D-sorbitol.

The study comprises the synthesis of new key DADE-monomers by direct thermal condensation of said cyclic diols with  $\alpha$ -amino acids in the presence of p-toluene sulfonic acid, in a refluxed organic solvent, as reported previously according to the protocol described by Prof. Katsarava and coworkers) [2-6]; The existence of ester bonds in DADEs molecules provides the biodegradability of polymers that are made of them [2-6]. We used two  $\alpha$ -amino acids - L-leucine and L- phenylalanine for a comparative study of the new PP-PEUs with reported one. One of the most important scientific value of this project is synthesizing new polymers-PP-PEUs with a rigid molecular skeleton based on DADE monomers, with methods that are not described in nowadays literature.

We can assume other classes of PPs obtained from new monomers – such as PEA and PEUR will also be quite convenient to use in various fields such as medicine/veterinary, agriculture, food industry, packaging, engineering materials, etc.

Let's briefly summarize the results obtained within the scope of the project: the conducted research consists of 2 sections: (1) preparation of biodegradable compound (composite) and (2) synthesis of new PP-PEU. A matrix for a modified eco-friendly polymer composite has been obtained by mixing biodegradable PP-PEU and non-degradable three-



dimensional polyester; the positive effect of the biodegradable component on the obtained composite polymeric matrix has been studied. (mechanical characteristics improved by 15%); In order to synthesize a new PP-PEU, 6 new monomers have been synthesized based on three rigid cyclic diols and two amino acids- leucine and L-phenylalanine; Their structure and main features are studied; Based on the obtained monomers 6 new structure polymers-PEU were synthesized; The molecular mass characteristics of the obtained polymers were analyzed by the gel chromatography method in dimethylformamide; It has been shown that all obtained polymers are characterized by film forming capability; Mechanical characteristics (Young's modulus) are studied based on polymeric films; PEU was obtained, whose Young's modulus (9.15 GPA) is significantly higher than the characteristics of the polymer received based on 1,6-hexanediol; Acute toxicity of polymer biodegradation products was studied in rats by the GUSAR program;

Considering all of these, it can be said that PEU-L-CDM stands out among the polymers synthesized within the scope of the research in terms of characteristics, price, and toxicity index due to leucine and CHDM, the possible area of application might be an engineering and medical field (bone surgery).

The research was supported by the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia ("Synthesis and research of high mechanical strength, polyesterurea class pseudoproteins", grant PHDF-21-184).