

# გაღალი მენიკური მახასიათებლების მქონე ეკო-მეგობრული პოლიმერული კომპოზიტები

**სოფიკო კვინიკაძე**  
გრიგოლ წულუკიძის საბჭო ინსტიტუტი,  
საქართველოს მენიკური უნივერსიტეტი, ქიმიური და  
ბიოლოგიური ინჟინერიის სადოქტორო პროგრამა

**ლია კირთაძე**  
გრიგოლ წულუკიძის საბჭო ინსტიტუტი

**ალექსანდრე ვანიშვილი**  
გრიგოლ წულუკიძის საბჭო ინსტიტუტი

## აბსტრაქტი

პოლიმერულმა მასალებმა შეაღწიეს ადამიანის ცხოვრებისა და 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. 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. დღეისათვის შექმნილია და უკვე კომერციულადაც წარმატებულია არაერთი ბიოდეგრადირებადი პოლიმერი (ბპ), რომელთა უმეტესობა განეუთვნება პოლიესტერულ კლასს. ბპ-ის შედარებით ახალი წარმომადგენლებია პოლიმერები ბუნებრივი -ამინომჟავების საფუძველზე, ე.წ. ბიომიმეტიკური პოლიმერები - ცილების სინთეზური ანალოგები.

სტატიაში განხილულია პოლიმერული მატრიცის დამზადება, მისი ბიოდეგრადაციის კვლევა და მის საფუძველზე პოლიმერული კომპოზიტის დამზადების ტექნოლოგია. პოლიმერული მატრიცა წარმოადგენს 2 პოლიმერის ნარევს, რომელთა ოპტიმალური კონცენტრაცია შერჩეულ იქნა. შესწავლილ იქნა მატრიცის დეგრადაცია როგორც ბუნებრივ, ასევე ლაბორატორიულ პირობებში. ამ მიზნით გამოყენებულ იქნა ბუნებრივი ნიადაგი და სოკოს კომპოსტი. მატრიცის მდგრადობა შეფასდა სხვადასხვა pH-ის მიმართ, წყლის ანალიზური მეთოდით - სპექტროფოტომეტრია (Dr-3900), სადაც შეფასდა მუავა გარემოში პოლიმერის დეგრადაციის შედეგად მიღებული ორგანული ნახშირბადის კონცენტრაცია. დამზადდა პოლიმერული კომპოზიტი სხვადასხვა ფიბრებისა და ქსოვილების გამოყენებით. მიღებული კომპოზიტი გამოიცადა აფეთქებისადმი მდედგობაზე.

**საკვანძო სიტყვები:** პოლიმერული კომპოზიტი, ბიოდეგრადირებადი პოლიმერი, ეკო-მეგობრული მასალა, გამაძლიერებელი ბოჭკოები.

# **Eco-friendly polymer composites with high mechanical properties**

**Sophiko Kvinikadze**

Grigol Tsulukidze Mining institute  
Georgian Technical University, Doctoral Program in Chemical and Bio-  
logical Engineering

**Lia Kirtadze**

Grigol Tsulukidze Mining institute

**Alexandre Vanishvili**

Grigol Tsulukidze Mining institute

## **Abstract**

Polymers have infiltrated almost every aspect of our life. However, the resistance of polymers to chemical/biological degradation has become a serious concern for the environment. This posed a challenge to modern polymer chemistry for the synthesis of degradable polymers (DPs) that will “disappear” after fulfilling functions. Numerous BPs were developed and are commercially successful today. Most of them belong to the polyester class.

The article discusses the production of a polymer matrix, its biodegradation, and the polymer composite's production method using the existing matrix. Polymer matrix consists of the mixture of two different polymers whose optimum concentration has been selected. Matrix degradation had been studied under natural and laboratory conditions by using natural soil and mushroom compost respectively. The stability of the matrix in response to different pH values was evaluated by the water analysis method – using the spectrophotometer. The method involved the determination of total organic carbon (TOC) concentration obtained by polymer degradation in an acidic environment. The final polymer composite was produced by using various fibers and fabric. The resulting composite was tested for explosion resistance.

**Key words:** Polymer composite, Biodegradable polymer, Eco-friendly material, Reinforcing fiber

## თემის აქტუალობა

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 დავეთანხმეთ გავრცელებულ აზრს, რომელიც სინთეზურ პოლიმერებს განიხილავს თანამედროვე მეცნიერების და ტექნოლოგიის უძვირფასეს საჩუქრად და სიკეთედ ვაცობრიობისათვის. სინთეზური პოლიმერები ინტენსიურად გამოიყენება ადამიანის საქმიანობის პრაქტიკულად ყველა სფეროში. დღეს ამ „ვეთილი“ 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 (Katsarava 1999, J Polym Sci A, 391- 407; 2006).

დეგრადირებად პოლიმერებს შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ისეთები, რომლების განიცდიან დაშლას უვნებელ (ბიოთავსებად) ფრაგმენტებად ბიოლოგიური გარემოს (ცოცხალი ორგანიზმები, გარემოში არსებული ბაქტერიები) ზემოქმედებით - მათ ბიოდეგრადირებად პოლიმერებს (ბპ) უწოდებენ. ბპ-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.

დღეისათვის შექმნილია და უკვე კომერციულადაც წარმატებულია არაერთი ბპ, რომელთა უმეტესობა განეკუთვნება პოლიესტერულ კლასს (Katsarava 1999, J Polym Sci A, 391- 407; 2006). ბპ-ის შედარებით ახალი წარმომადგენლებია პოლიმერები ბუნებრივი -ამინომჟავების საფუძველზე, ე.წ. ბიომიმეტიკური პოლიმერები - ცილების სინთეზური ბიოდეგრადირებადი ანალოგები (Aurer 2003, Verlag, 66-67 ; Chabros 2019 , J. Appl. Polym. Sci , Volume 136 Issue 27, 47735, ; Chan-Chan 2010, Acta Biomaterialia 2035–2044; Okada 2001 , J. Appl. Polym. Sci , 2721–34). ეს პოლიმერები მაკრომოლეკულების ძირითად ჯაჭვებში შეიცავენ შედარებით ადვილად ჰიდროლიზებად ესტერულ ბმებს. ბიომიმეტიკების მაკრომოლეკულების სტრუქტურის ფართო სპექტრი და მათში ესტერული ბმების რაოდენობის ვარირება, შესაძლებლობას იძლევა ფართო მდგომარეობაში რეგულირდეს პოლიმერების ბიოდეგრადაციის სიჩქარე და სხვა ბიოქიმიური მახასიათებლები. ბპ-ის მეორე მნიშვნელოვანი მახასიათებელია მექანიკური სიმტკიცე, განსაკუთრებით ისეთი პოლიმერებისათვის, რომლებიც გამოიზიდავს ძვლის ქირურგიაში, ასევე საინჟინრო საქმეში (ეკომეგობრული მასალების სახით) გამოყენებისათვის. ამ თვალსაზრისით პერსპექტულია ბიომიმეტიკების ერთ-ერთი ოჯახის - ფსევდოპროტეინების (PP) უმნიშვნელოვანესი წარმომადგენლები - პოლიესტერმარდოვანები (PEU). ამინომჟავური წარმოშობის პოლიესტერმარდოვანები დასინთეზირებულია ქართველი მეცნიერის, აკადემიკოს პროფესორ რამაზ ქაცარავას მიერ. მოცემული პოლიმერი იქნა გამოყენებული პოლიესტერთან ერთად და დამზადდა პოლიმერული მატრიცა პოლიმერული კომპოზიტებისათვის. გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტში აქტიურად მიმდინარეობს კვლევები ახალი პოლიესტერმარდოვანების სინთეზისათვის, რომელთა საფუძველზეც დამზადდება ახალი ტიპის პოლიმერული კომპოზიტები.

სტატიაში განხილულია პოლიმერული მატრიცის დამზადება, მისი ბიოდეგრადაციის კვლევა და მის საფუძველზე პოლიმერული კომპოზიტის დამზადების ტექნოლოგია.

## კვლევის მეთოდოლოგია

მაღალი მექანიკური მახასიათებლების მქონე, ეკო-მეგობრული პოლიმერული კომპოზიტის დამზადებისათვის მნიშვნელოვანია მატრიცის მექანიკური მახასიათებლებისა და გარემოს მიმართ მდგრადობის შეფასება. თავდაპირველად შეირჩა ორი ტიპის პოლიმერი - პოლიესტერი და პოლიესტერმარდოვანა. პოლიესტერი წარმოადგენს მრავალტონაჟიანი ნარმოების, ცივადგამყარებად, სამკომპონენტო პოლიმერს. მოცემული პოლიმერი საშუალებას იძლევა ნაკეთობა დამზადდეს მცირე დროში. პოლიესტერმარდოვანა წარმოადგენს მაღალი მექანიკური მახასიათებლების მქონე პოლიმერს (იუნგის მოდული  $E=6.0\pm 1.1$  Gpa) და დადებით გავლენას ახდენს მატრიცის როგორც მექანიკური მახასიათებლების გაუმჯობესებაზე, ასევე ბიოდეგრადაციის პროცესის დაჩქარებაზე, რაც საბოლოო ჯამში იძლევა ეკო-მეგობრულ პოლიმერულ მატრიცას, რომელსაც აქვს კარგი მექანიკური მახასიათებლები რომ გამოყენებულ იქნას ინჟინერულ

სფეროშიც კი, მაგალითად, დროებითი კონსტრუქციული დეტალების დასამზადებლად. პოლიმერული მატრიცის შერჩევა-მოდულიციონების პროცესში დამზადდა საცდელი ნიმუშები მატრიცა შემდეგნაირად მომზადდა:

პოლი(ესტერ შარდოვანა) თავდაპირველად გაიხსნა გამხსნელში, შემდეგ დაემატა შესაბამისი რაოდენობა პოლი ესტერი. ნარევის სრულად გახსნისა და ჰომოგენიზაციის შემდეგ დაემატა პეროქსიდი (Methyl ethyl ketone peroxide) და კობალტის მარილის ხსნარი. ნიმუშის გამყარების პროცესს სჭირდება დაახლოებით 24 საათი. დამზადდა 2%, 10%, 25%, 50% და 75%-იანი ნიმუშები (2%, 10%, 25%, 50% და 75% პოლიესტერ შარდოვანა დანარჩენი პოლი ესტერი). ნიმუშები დისკოს ფორმისაა. დისკოს დიამეტრი შეადგენს 70 მმ, ხოლო სისქე - 0,2 მმ. დისკოს ფორმის ნიმუშები დამზადდა პოლიმერული მატრიცის სხვადასხვა აგრესიულობის გარემოში მდგრადობის შეფასების მიზნით.

## პოლიმერული მატრიცის მდგრადობა

თავდაპირველად პოლიმერული ნიმუშები მოთავსებულ იქნა ბუფერებში pH2-სა და pH 7-ში 3 კვირის განმავლობაში. დაკვირვების შედეგად პოლიმერმა მეორე კვირაში მჟავა გარემოში დაიწყო დესტრუქციის პროცესი. შეინიშნებოდა პოლიმერის ზედაპირიდან მასის გადატანა ბუფერში. გელისებური სტრუქტურის წარმოქმნა პოლიმერული ნიმუშის ზედაპირზე. ორი კვირის გავლის შემდეგ ნიმუშები ამოღებულ იქნა ბუფერიდან, ნეიტრალურ არემდე გაირეცხა გამოხდილი წყლით, თერმოსტატირებით 3 საათის განმავლობაში 60 C ტემპერატურაზე მუდმივ წონამდე იქნა მიყვანილი და აიწონა. მასის დანაკარგი იხილეთ ცხრილ 1-ში. ბიოდეგრადაცია შესწავლილ იქნა ასევე სოკოს კომპოსტსა და ბუნებრივ ნიადაგში. ცხრილ 2-სა და ცხრილ-3-ში მოცემულია სოკოს კომპოსტსა და ბუნებრივ ნიადაგში პოლიმერული ნიმუშების დეგრადაციის შედეგად მასის დანაკარგი.

ცხრილი 1

მასის დანაკარგი pH =2

პოლიმერული 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	0,003%	0,1%	1%	2%	4%

ცხრილი 2

მასის დანაკარგი სოკოს კომპოსტში

პოლიმერული 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	0,0015%	0,003%	0,018%	0,029%	0,05%

ცხრილი 3

მასის დანაკარგი ბუნებრივ ნიადაგში

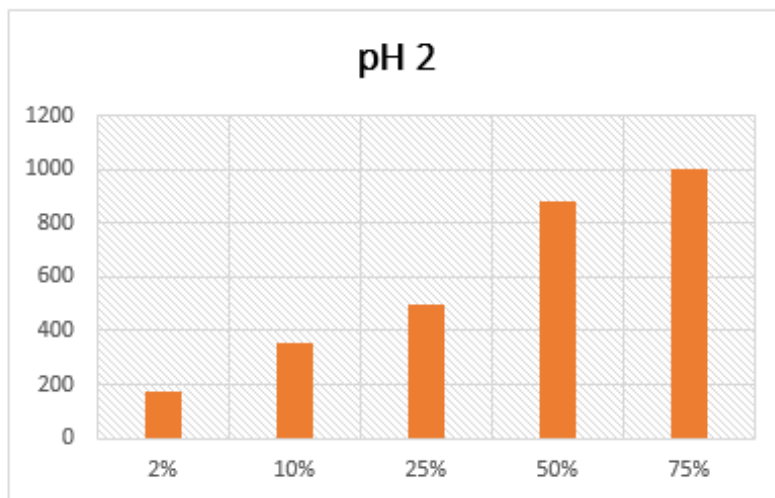
პოლიმერული ნიმუში	ნარევი 1	ნარევი 2	ნარევი 3	ნარევი 4	ნარევი 5
PEU	2%	10%	25%	50%	75%
PE	98%	90%	75%	50%	25%
მასის დანაკარგი	0,0008%	0,0038%	0,008%	0,01%	0,03%

ჩატარდა საერთო ნახშირბადის განსაზღვრის ცდა სპექტროფოტომეტრული მეთოდით, იგივე TOC (Total Organic Carbon)- ანალიზი. HACH-ის ფირმის DR3900 სპექტროფოტომეტრის მეშვეობით ნიმუშის დაშლის შედეგად მიღებული ორგანული ნახშირბადის განსაზღვრისათვის საჭიროა დაშლილი მასის გადატანა ორგანიკისაგან თავისუფალ წყალში. მეთოდი გამოიყენება ძირითადად წყლის ანალიზისათვის (Okada 2001, J. Appl. Polym. Sci , 2721–34; Fenouillot 2010, Prog. Polym. Sci., 578–622).

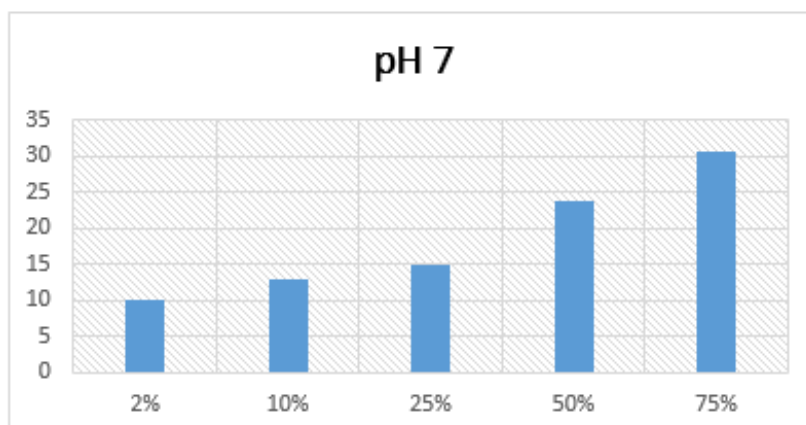
თავდაპირველად საჭიროა საანალიზო სინჯის მომზადება. განვიხილოთ მექანიზმი, რომელზედაც დაფუძნებულია ხსენებული ანალიზი.

ნახშირბადი წყალში ორი სახის შეიძლება იყოს - არაორგანული და ორგანული. ბუფერებში მოთავსებულმა ნიმუშებმა დესტრუქცია განიცადეს გარკვეულწილად და ორგანიკის ნაწილი წყალშია როგორც გახსნილი სახით, ასევე შეინიშნება მექანიკური მინარევებიც. საჭიროა სინჯის ჰომოგენიზაცია, რისთვისაც ნიმუშს 50 მლ-ის ოდენობით მაგნიტურ შემრევზე ვურევთ 30 წთ-ის განმავლობაში. ამ დროის გასვლის შემდეგ 10 მლ ნიმუშს დაემატა 0,4 მლ ბუფერული მჟავა. მჟავაში არაორგანული მარილები იშლება და 10 წთ ინტენსიური მორევის პირობებში არაორგანული ნახშირბადი ნახშირორჟანგის სახით გამოიყოფა. 0,3მლ საანალიზო სინჯი გადატანილ იქნა სიჯარაში და დაემატა დამუხანგველი კალიუმის პერსულფატი (KPS). ცდა ტარდება 1050C-ზე ტემპერატურაზე 2 საათიანი თერმოსტატირების პირობებში, მჟავა გარემოში ორგანული ნივთიერება იშლება და წარმოიქმნება ნახშირორჟანგი. რეაქცია ტარდება ხრახნიანი სახურავის მქონე ვილაში, რომელშიც მოთავსებულია ინდიკატორის ამპულა, რომელიც შთანთქმავს გამოყოფილ ნახშირორჟანგს და ადგილი აქვს ფერის ცვლილებას. ინდიკატორის ფერის ცვლილება პირდაპირპროპორციულ დამოკიდებულებაშია სანჯის საანალიზო სინჯში ორგანული ნახშირბადის რაოდენობასთან.

ანალიზის პროცესში მნიშვნელოვანია შესაძარებელი ე.წ ნულოვანი ნიმუშის მომზადებაც. ამ მიზნით ვიყენებთ ორგანიკისაგან თავისუფალ წყალს და ყველა პროცედურას ვიმეორებთ როგორც საანალიზო ნიმუშის მომზადებისას. ქვემოთ მოცემულ დიაგრამებზე ნაჩვენებია 2 გ პოლიმერის, სხვადასხვა კონცენტრაციის ნიმუშების TOC ანალიზის შედეგები (დიაგრამა 1 და 2).



**ბრაფიკი 1 სხვადასხვა კონცენტრაციის პოლიმერული მატრიცის TOC ანალიზის (pH=2) შედეგი**



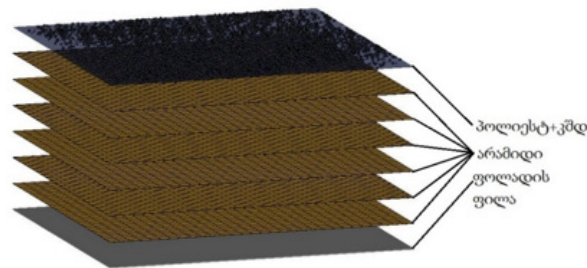


## გრაფიკი 2 სხვადასხვა კონცენტრაციის პოლიმერული მატრიცის TOC ანალიზის (pH=7) შედეგი

როგორც დიაგრამებიდან ჩანს პოლი(ესტერშარდოვანას კონცენტრაციის მატება ნიმუშში განაპირობებს მატრიცის სწრაფ დაშლას სხვადასხვა pH- ში. ოპტიმალურ მატრიცად შეირჩა 2%-იანი პოლიმერი და დამზადდა პოლიმერული კომპოზიტი.

### პოლიმერული კომპოზიტის დამზადება

2%-იანი მატრიცის (98% პოლიესტერი და 2% პოლიესტერშარდოვანა) გამოყენებით დამზადდა პოლიმერული კომპოზიტი, რომელიც დაფენილ იქნა ფოლადის ფურფიტაზე, შემდგომში აფეთქებისადმი მდგრადობის შეფასების მიზნით. გამაძლიერებლად გამოყენებულ იქნა არამიდი. კომპოზიტის სტრუქტურა ნაჩვენებია სურათზე 1.



სურ. 1 პოლიმერული კომპოზიტის მოდელი

ფოლადის ფურცელი ზომით 60X60 სმ დაცულია 4.6 მმ სისქის ჯავშანით, რომელიც დატანილია ფოლადის ფურცლის ერთ მხარეს. ფოლადის ფურცელზე ორგანოპლასტიკი დატანილია კონტაქტური მეთოდით, დანნეხვის მცირე სიდიდით 0.01 კგ/სმ<sup>2</sup>.

### ძირითადი დასკვნები და მოხაზული კვლევის პერსპექტივები

დამზადდა ეკო-მეგობრული პოლიმერული მატრიცა, რომელიც ხასიათდება მაღალი მექანიკური მახასიათებლებით, ამ უკანასკნელის თქმის საფუძველს გვაძლევს რამდენიმე პრე-ტესტი, რომლის მიხედვითაც აშკარაა მიღებული კომპოზიტის დარტყმამდეგობა და აფეთქებისადმი მდგრადობა, თუმცა ეს უკანასკნელი კვლავ კვლევის საგანია და მრავალი სიმტკიცის პარამეტრი კვლევის ეტაპზეა.

შესწავლილ იქნა მიღებული პოლიმერული მატრიცის დეგრადაციის პროცესი სხვადასხვა აგრესიულობის მქონე გარემოში და ამ კუთხითაც კვლევები გრძელდება, რათა განისაზღვროს აღნიშნული მასალით დამზადებული ნაკეთობის ექსპლოატაციის პერიოდი.

გრიგოლ ნულუკიძის სამთო ინსტიტუტში, ჰიბრიდული კომპოზიტების კვლევის ლაბორატორიაში აქტიურად მიმდინარეობს სამუშაოები სინთეზის კუთხით. კვლევა მიზნად ისახავს ექვსი საკვანძო მონომერის - დიამინო-დიესტერების (DADE) სინთეზს და მათ საფუძველზე ფსევდოპროტეინების - PP-PEU, ასევე თანაპოლიმერების co-PEU/PEA მიღებას. სინთეზებში გამოყენებულ იქნება ამინომჟავებს ლეიცინის(L) და ფენილალანინის(F) და სამ ციკლურ დიოლს - 1,4- ციკლოჰექსანდიოლს(CHD), 1,4-ციკლოჰექსანდიმეთანოლს(CDM) და 1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლს(DAS). DADE მონომერებს მივიღებთ დი-3-ტოლუოლსულფომჟავა მარილების (TDADE) სახით ამინომჟავებისა და დიოლების თერმული კონდენსაციით. აღსანიშნავია, რომ 1,4:3,6-დიანჰიდრო-D-სორბიტოლი (DAS) მიიღება ინდუსტრიულ მასშტაბში განახლებადი რესურსებიდან (სახამებლიდან) (Fenuillot 2010, Prog. Polym. Sci., 578–622). TDADE მონომერები DAS-ის საფუძველზე პირველად აღწერეს ქაცარავამ და სხვ. (Gomurashvili 2000, J. Macromol. Sci. A J MACROMOL SCI A , 215-

227 ) და გამოიყენეს PP-PEA მისაღებად. მათვე დაადგინეს, რომ DAS-ის ფრაგმენტების ჩართვა პოლიმერულ ჯაჭვებში მნიშვნელოვნად ამცირებს მკრომოლეკულების. დასინთეზებული ახალი პოლიმერებისა და თანაპოლიმერებისათვის შესწავლილ იქნება მექანიკური მახასიათებლები და სხვადასხვა აგრესიული გარემოს მიმართ მდგრადობა.

## გამოყენებული ლიტერატურა

Katsarava, R., V. Beridze, N. Arabuli, D. Kharadze, C. C. Chu, and C. Y. Won. "Amino Acid-Based Bioanalogous Polymers. Synthesis, and Study of Regular Poly (Ester Amide) s Based on Bis ( $\alpha$ -Amino Acid)  $\alpha$ ,  $\omega$ -Alkylene - Diesters, and Aliphatic Dicarboxylic Acids." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37, no. 4 (1999): 391–407.

R. Katsarava, D. Tugushi, Z. D. Gomurashvili. Poly(ester urea) Polymers And Methods of Use. United States Patent No 8,765,164 B2

Jürgen H. Aurer, Ab Kasper. Unsaturated Polyester Resins, Polymers with unlimited possibilities. Verlag moderne Industrie, 2003 pp. 66-67

Chabros, Artur, and Barbara Gawdzik. "Methacrylate Monomer as an Alternative to Styrene in Typical Polyester–Styrene Copolymers." *Journal of Applied Polymer Science* 136, no. 27 (2019): 47735.

Chan-Chan, L.H., R. Solis-Correa, R.F. Vargas-Coronado, J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodríguez, P. Quintana, and P. Bartolo-Pérez. "Degradation Studies on Segmented Polyurethanes Prepared with HMDI, PCL and Different Chain Extenders." *Acta Biomaterialia* 6, no.6(2010):2035–44.

Okada, Masahiko, Masashi Yamada, Makito Yokoe, and Keigo Aoi. "Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. V. Synthesis and Biodegradation Behavior of Poly (Ester Amide) s Composed of 1,4:3,6-Dianhydro-D-Glucitol,  $\alpha$ -Amino Acid, and Aliphatic Dicarboxylic Acid Units." *Journal of Applied Polymer Science* 81, no. 11 (2001): 2721–34.

Fenouillot, F., A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J.-P. Pascault. "Polymers from Renewable 1,4:3,6-Dianhydrohexitols (Isosorbide, Isomannide and Isoidide): A Review." *Progress in Polymer Science* 35, no. 5 (2010): 578–622.

Gomurashvili, Z., H. R. Kricheldorf, and R. Katsarava. "Amino Acid Based Bioanalogous Polymers. Synthesis and Study of New Poly(Ester Amide)s Composed of Hydrophobic  $\alpha$ -Amino Acids and DIANHYDROHEXITOLS." *Journal of Macromolecular Science, Part A* 37, no. 3 (2000): 215–27.