



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.231>
УДК 678.664

С.О. ПРИМУШКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: nork345@gmail.com
ORCID: 0000-0002-3623-1068

Н.А. ГАЛАТЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: galatenkonataliia@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5961-5750

Р.А. РОЖНОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: rozhnovarita@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3284-3435

Г.А. КОЗЛОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: politoks@merlin.net.ua
ORCID: 0000-0001-8114-4812

І.І. ГЛАДИР,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: politoks@merlin.net.ua
ORCID: 0000-0002-6248-2709

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН, ЯКІ МІСТЯТЬ ЯК ПОДОВЖУВАЧ МАКРОЛАНЦЮГА 3,6-ДІОКСООКТАН-1,8-ДІАМІН

Синтезовано ряд поліуретансечовин (ПУС), що містять у своїй структурі як подовжувач макроланцюга 3,6-діоксооктан-1,8-діамін (ДООДА) і ДАДФ за мольного співвідношення 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) і ДООДА 30:70; 50:50 і 70:30. Зразки синтезованих полімерів являють собою еластичні, прозорі плівки, товщиною 0,3 мм. За результатами фізико-механічних випробувань міцність при розриві синтезованих ПУС лежить у діапазоні 0,7–2,0 МПа, а показники відносного подовження при розриві – у діапазоні 73,9–584,7 %. Найкращі фізико-механічні характеристики має полімер, синтезований за мольного співвідношення ДАДФ:ДООДА 0,3:0,7 (міцність при розриві 2,0 МПа та відносне подовженням 522 %). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено утворення ПУС. Досліджені теплофізичні властивості синтезованих ПУС методами ДСК і ТГА. Встановлено, що температура склування (T_g) в ряду синтезованих ПУС із ДООДА лежить у діапазоні від -18,50 до -34,52 °С. Збільшення вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну в структурі ПУС приводить до зниження T_g і незначного підвищення ΔC_p при другому прогріванні. За даними ТГА характеристики теплостійкості синтезованих ПУС залежать від вмісту ДООДА. При введенні в структуру ПУС ДООДА спостерігається зниження температури початку розкладу ($T_{\text{поч. розкл.}}$) і температури максимальної швидкості розкладу ($T_{\text{макс. шв. розкл.}}$), яке має нелінійний характер. $T_{\text{поч. розкл.}}$ синтезованих ПУС лежить у діапазоні 275,16–289,8 °С і супроводжується незначною втратою маси (0,007–0,093 %). Синтезовані ПУС термостійкі до температури 275,16 °С, що дає можливість проведення сухої стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик. Це перспективні матеріали для іммобілізації лікарських речовин з метою подальшого використання в медицині.

Ключові слова: поліуретан, поліуретансечовина, 3,6-діоксооктан-1,8-діамін, 4,4'-діамінодифенілметан.

Цитування: Примушко С.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Козлова Г.А., Гладир І.І. Синтез і дослідження нових поліуретансечовин, які містять як подовжувач макроланцюга 3,6-діоксооктан-1,8-діамін. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 3. С. 231—238. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.231>

Вступ

Розробка “*drug delivery systems*” із високою терапевтичною ефективністю та низьким рівнем небажаних побічних ефектів вважається перспективним напрямом сучасних досліджень. Лікування неселективними протипухлинними препаратами обмежене через їх токсичність як для ракових, так і для здорових клітин, що призводить до небажаних побічних ефектів [1]. Тому на сьогодні одним із перспективних напрямів хімії високомолекулярних сполук є створення нових біосумісних полімерних матеріалів як носіїв протипухлинних лікарських речовин, які будуть забезпечувати пролонговану лікувальну дію в місці імплантації, тим самим запобігаючи побічним впливам цитостатиків.

Поліуретани (ПУ) медичного призначення завдяки своїй біосумісності та експлуатаційним характеристикам мають широкий спектр використання як нервові напрямні [2], композиційні матеріали для відновлення кісткової та м'якої тканини [3–5], штучна шкіра [6] і штучні судини [7–9]. Для цих функцій зазвичай використовують медичні поліуретани та композиції на їх основі, які мають високу біосумісність і хороші механічні властивості, зокрема високу стійкість до розриву.

Один із різновидів поліуретанових систем, які широко застосовують у медицині, поліуретансечовини (ПУС). Завдяки високій біосумісності, фізико-хімічним і фізико-механічним властивостям ПУС запропоновані для медичного використання як плівкові матеріали для обробки ран та опіків [10–12], покриття з антимікробними властивостями для виготовлення дренажів і катетерів в абдомінальній хірургії [13–16], імплантаційні матеріали [17] тощо.

Однак на сьогодні залишається актуальним розширення асортименту полімерних матриць для іммобілізації лікарських речовин та отримання нових біологічно активних полімерних матеріалів для медицини.

Відомо [18], що властивості блоккополіуретанів зумовлені будовою блоків, з яких складаються, їх здатністю до мікросегрегації та утворення доменної структури. Одним із підходів, який дає змогу спрямовано регулювати властивості блоккополіуретанів, – спрямоване

конструювання полімерного ланцюга шляхом варіювання співвідношення гнучких і жорстких блоків. Це дає можливість отримувати матеріали, різноманітні за своїми експлуатаційними характеристиками та призначенням.

Враховуючи те, що зміна співвідношення блоків при синтезі ПУС приводить до отримання ПУС із регульованими властивостями, залишається актуальним синтез нових мультиблокових ПУС із різнорідними жорсткими блоками при застосуванні як подовжувачів макроланцюга реакційноздатних діамінів з атомами кисню в ланцюзі, зокрема 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну – біфункціональний кросс-лінкер, який широко використовується в біокон'югації при створенні систем пролонгованого вивільнення лікарських препаратів [20, 21].

Мета поданої роботи полягала в синтезі ряду нових поліуретансечовин медичного призначення з використанням як подовжувача макроланцюга 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну та дослідженні їхніх властивостей залежно від співвідношення вихідних реагентів.

Експериментальна частина

Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) (Rokopol, ММ = 1000) сушили за залишкового тиску 1–3 мм рт. ст. і температури 80 ± 5 °С у потоці сухого аргону протягом 8 год. безпосередньо перед синтезом. Вміст вологи за Фішером не перевищував 0,01–0,02 %.

2,4-;2,6-толуїлендііоціанат (ТДІ, 80/20 мас. %) $C_9H_6N_2O_2$ (Merck, Німеччина) (ММ = 174,16; $\rho = 1,22$ г/см³; $T_{кип} = 133 \pm 1$ °С; $n_D^{20} = 1,5678$), очищували перегонкою в вакуумі за залишкового тиску 0,67 кПа, $T_{кип} = 100 \pm 1$ °С. Використовували свіжоперегнаним.

4,4'-діамінодифенілметан (ДАДФ) $C_9H_6N_2O_2$ (Merck, Німеччина) (ММ = 174,16; $\rho = 1,22$ г/см³; $T_{кип} = 133 \pm 1$ °С; $n_D^{20} = 1,5678$) – суміш ізомерів 2,4- та 2,6- за співвідношення 80/20, очищували перегонкою в вакуумі за залишкового тиску 0,67 кПа, $T_{кип} = 100 \pm 1$ °С. Використовували свіжоперегнаним.

3,6-діоксооктан-1,8-діамін (ДООДА), $C_8H_{16}N_2O_2$ (Merck, Німеччина 95 %) (Mw = 148,2 г/моль; $\rho = 1,01$ г/см³; $T_{кип} = 121$ °С).

N,N'-диметилацетамід (ДМАА) (Merck, Німеччина) (ММ = 87,12; $\rho = 0,940$ – $0,942$ г/см³;

99,7 %) переганяли з сумішшю бензол–вода у вакуумі ($T_{\text{кип}} = 52 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ за тиску 14 мм рт.ст.).

Методи дослідження

Міцність при розриві (σ , МПа) та відносне подовження при розриві (ϵ , %), синтезованих ПУС визначали за ISO 527-3 на модернізованій машині 2166 Р-5 за швидкості розширення захватів 50 ± 5 мм/хв. і часу фіксації результатів 0,01 с.

ІЧ-спектри поглинання в області $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ були зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням „Tensor-37” фірми «Bruker» методом порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) із використанням призми трапеції кристалу алмаза (число відображень $N = 1$, кут падіння $\varphi = 39^\circ$).

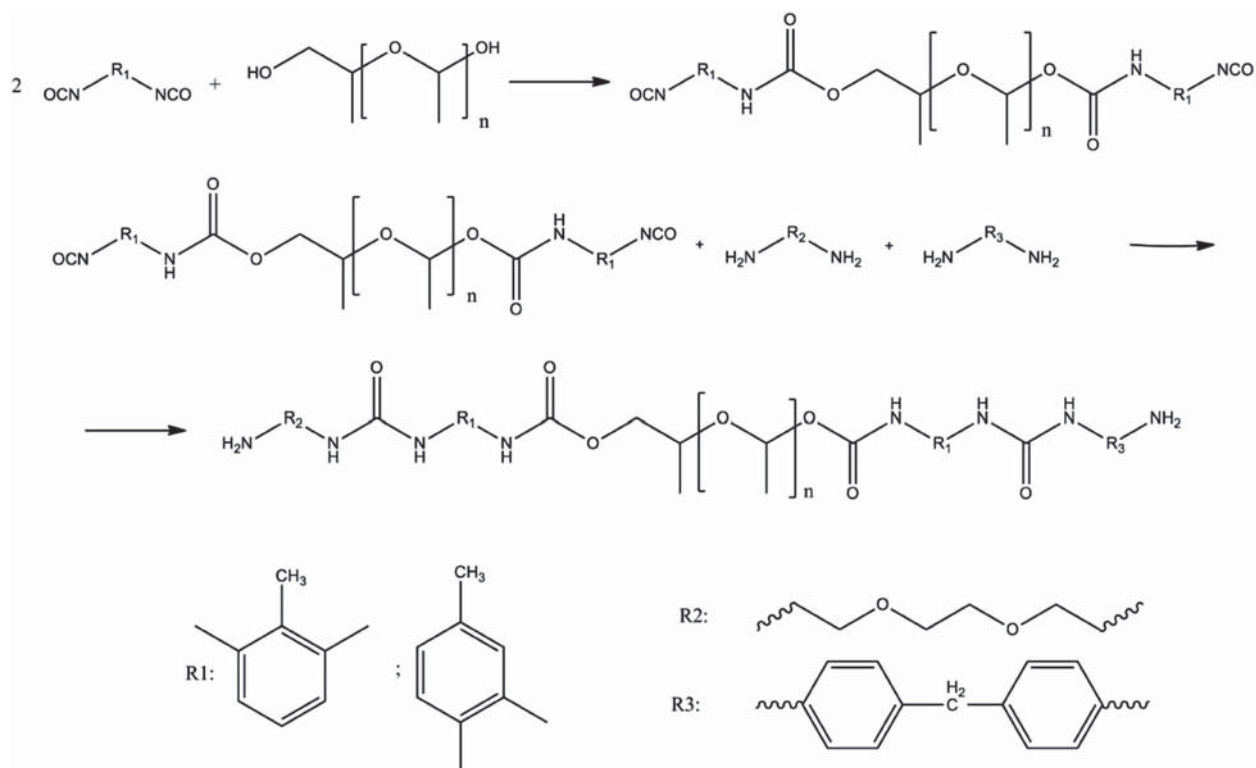
Теплофізичні властивості (температуру склування (T_g) і зміну теплоємності за температури склування (ΔC_p)) вивчали методом ДСК. Дослідження проводили в інтервалі температур від -90 до $+200 \text{ } ^\circ\text{C}$ (прилад TA Instrument Q2000) за швидкості нагрівання $20 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{хв.}$, в атмосфері азоту. Для запобігання впливу термічної та механічної передісторії матеріалу проводили 2 нагрівання.

Термогравіметричні характеристики (температуру розкладання ($T_{\text{розкл}}$) і втрату маси за $T_{\text{розкл}}$) вивчали методом ТГА. Дослідження проводили у діапазоні температур від 20 до $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ (прилад TA Instrument Q50) за швидкості нагрівання $20 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{хв.}$, в атмосфері повітря.

Результати дослідження та їх обговорення

З метою створення нових біологічно активних полімерних імплантаційних матеріалів з місцевою протипухлинною та цитостатичною дією синтезовано ряд плівкотвірних ПУС на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП), 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) і 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну (ДООДА) як подовжувачів макроланцюга. Синтез проводили за мольного співвідношення ДАДФ:ДООДА $0,7:0,3$; $0,5:0,5$ і $0,3:0,7$ за загальною схемою.

Синтез (ПУС (ДООДА))1 – мольне співвідношення ДАДФ:ДООДА=0:1. Синтез проводили за дві стадії. Спочатку синтезували діізоціанатний форполімер (ДФП), відбираючи проби для визначення вмісту вільних ізоціанатних груп



Схема

Таблиця 1. Результати фізико-механічних випробувань ПУС на основі ДФП, ДАДФ і ДООДА за різного мольного співвідношення компонентів

Зразок	Співвідношення ДФП:ДАДФ: ДООДА, моль	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %
(ПУС ДООДА)1	1,0:0,0:1,0	1,30±0,01	98,0±4,7
(ПУС ДООДА)2	1,0:0,7:0,3	0,70±0,04	584,7±19,3
(ПУС ДООДА)3	1,0:0,5:0,5	0,90±0,05	73,9±0,1
(ПУС ДООДА)4	1,0:0,3:0,7	2,00±0,03	522,0±41,6
ПУС	1,0:1,0:0,0	1,72±0,07	77,9±6,8

у реакційній суміші до значення, близького до теоретично розрахованого (6,23 %), ізоціанатне число визначали титриметричним методом.

Затим подовження макроланцюга проводили шляхом взаємодії 20 %-го розчину ДФП у ДМАА за мольного співвідношення ДФП:ДООДА 1:1. До 20 %-го розчину ДФП у ДМАА (13,48 г, 0,01 моль) за температури 20 °С краплями додавали 1,48 г (0,01 моль) ДООДА при перемішуванні. Підвищували температуру реакційної суміші до 60±5 °С і перемішували впродовж 1 год. Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп (2275 см⁻¹) до досягнення повної конверсії. Після закінчення реакції розчин полімеру виливали на тефлонові форми і сушили за температури 70±5 °С протягом 94 год. в атмосфері аргону до постійної маси полімеру.

Синтез (ПУС ДООДА)2 – мольне співвідношення ДАДФ:ДООДА=0,7:0,3. Синтез проводили за дві стадії. Перша стадія аналогічна описаній вище.

Стадію подовження макроланцюга проводили шляхом взаємодії 20 %-го розчину ДФП (0,01 моль) у ДМАА з 1,38 г (0,007 моль) ДАДФ за температури 20 °С при перемішуванні та додаванні 0,44 г (0,003 моль) ДООДА. Підвищували температуру реакційної суміші до 60±5 °С і перемішували впродовж 1 год. Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних груп NCO (2275 см⁻¹) до досягнення їх повної конверсії. Після закінчення реакції розчин полімеру виливали на тефлонові форми і сушили за температури 70±5 °С протягом 94 год. до постійної маси полімеру в атмосфері аргону. Синтезований полімерний матеріал являє собою прозору плівку світло-жовтого кольору.

Синтез (ПУС ДООДА)3 – мольне співвідношення ДАДФ:ДООДА=0,5:0,5. Синтез проводили, як описано раніше, використовуючи 20 %-вий розчин 13,48 г (0,01 моль) ДФП у ДМАА, 0,99 г (0,005 моль) ДАДФ і 0,74 г (0,005 моль) ДООДА.

Синтез (ПУС ДООДА)4 – мольне співвідношення ДАДФ:ДООДА=0,3:0,7. Синтез проводили, як описано раніше, використовуючи 20 %-вий розчин (13,48 г 0,01 моль) ДФП в ДМАА з 0,6 г (0,003 моль) ДАДФ і 1,04 г (0,007 моль) ДООДА.

Синтезовані полімери ПУС ДООДА являють собою еластичні, прозорі плівки, товщиною 0,3 мм, міцність при розриві яких лежить у межах 0,7–2,0 МПа, відносне подовження – 73,9–584,7 %. Найкращі фізико-механічні характеристики має полімер, синтезований за мольного співвідношення ДАДФ:ДООДА = 0,3:0,7 (міцність при розриві 2,0 МПа і відносне подовження 522 %) (табл. 1).

Структуру синтезованих ПУС досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1). На отриманих ІЧ-спектрах спостерігали деформаційні та валентні коливання NH-групи 1538 і 3354 см⁻¹, різні за інтенсивністю. Смуга валентних коливань NH-групи за 3354 см⁻¹ в ряду збільшення концентрації ДООДА зростає та зміщується в бік менших частот (3300 см⁻¹). Також зростає смуга деформаційних коливань NH-групи 1538 см⁻¹. Це сумарна смуга коливань як уретанових, так і сечовинних груп, що підтверджує їх утворення при синтезі. Область ν NH-групи 3325 см⁻¹ зміщується до 3299 см⁻¹ в ряду, і це підтверджує різні співвідношення концентрацій вихідних речовин.

Враховуючи те, що зміна структури полімеру може привести до зміни його теплофізичних властивостей, досліджували зразки

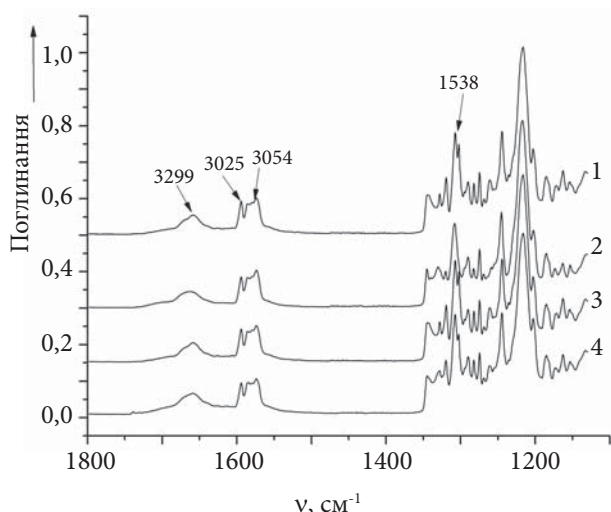


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – ПУС; 2 – (ПУС ДООДА)1; 3 – (ПУС ДООДА)4; 4 – (ПУС ДООДА)3; 5 – (ПУС ДООДА)2

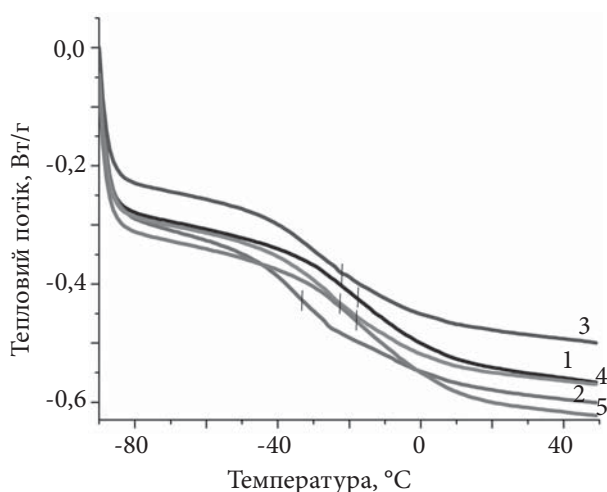


Рис. 2. Типові термограми ПУС на основі ДФП, ДАДФ і ДООДА (2-ге нагрівання): 1 – ПУС; 2 – (ПУС ДООДА)1; 3 – (ПУС ДООДА)4; 4 – (ПУС ДООДА)3; 5 – (ПУС ДООДА)2

ПУС, які відрізняються між собою вмістом 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну.

За результатами теплофізичних досліджень на термограмах зразків ПУС (рис. 2) спостерігали один температурний перехід і, відповідно, одну температуру склування (T_c), тобто системи однофазні.

Значення T_c 2-го прогрівання досліджуваних матеріалів лежить у діапазоні від $-18,5$ до $-34,52$ °С (табл. 2).

За результатами теплофізичних досліджень збільшення вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну у структурі ПУС приводить до зниження T_c і незначного підвищення ΔC_p при другому нагріванні. Ймовірно, введення у структуру ПУС 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну призводить до збільшення довжини жорстких блоків і, як наслідок, до зниження щільності пакування макроланцюга, в результаті чого зростає

Таблиця 2. Теплофізичні властивості ПУС на основі ДФП, ДАДФ і ДООДА

Зразки	Співвідношення ДАДФ: ДООДА, моль	T_c , °С		ΔC_p , J/(g·°С)	
		I нагрівання	II нагрівання	I нагрівання	II нагрівання
(ПУС ДООДА)1	0,0:1,0	-30,81	-34,52	0,5853	0,4982
(ПУС ДООДА)2	0,7:0,3	-16,58	-18,50	0,5959	0,6037
(ПУС ДООДА)3	0,5:0,5	-22,52	-25,79	0,5540	0,5394
(ПУС ДООДА)4	0,3:0,7	-21,96	-24,67	0,5052	0,4998
ПУС	1,0:0,0	-14,32	-17,63	0,5222	0,5200

Таблиця 3. Термогравіметричні характеристики ПУС на основі ДФП, ДАДФ і ДООДА

Зразки	Співвідношення ДАДФ: ДООДА, моль	$T_{поч. розкл.}$, °С	$T_{макс. шв. розкл.}$, °С	Втрата маси за $T_{поч. розкл.}$, %
(ПУС ДООДА)1	0,0:1,0	275,16	332,45	0,014
(ПУС ДООДА)2	0,7:0,3	289,80	326,30	0,008
(ПУС ДООДА)3	0,5:0,5	287,29	329,30	0,007
(ПУС ДООДА)4	0,3:0,7	282,05	322,75	0,093
ПУС	1,0:0,0	300,28	340,12	0,023

величина вільного об'єму. Це може спричинити підвищення молекулярної рухливості та зниження T_c .

За даними ТГА температура початку розкладання ($T_{\text{поч. розкл.}}$) синтезованих ПУС лежить у діапазоні 275,16–289,8 °С (табл. 3) і супроводжується незначною втратою маси (0,007–0,093 %). Втрата маси зразків за $T_{\text{поч. розкл.}}$ залежить від вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну у складі ПУС і має нелінійний характер. Максимальну втрату маси за $T_{\text{поч. розкл.}}$, що становить 0,093 %, спостерігали для (ПУС ДООДА), синтезованих за мольного співвідношення ДАДФ:ДООДА=0,3:0,7.

$T_{\text{поч. розкл.}}$ при збільшенні вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну у структурі ПУС знижується, а її залежність від вмісту діаміну має нелінійний характер. Зі збільшенням вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну відбувається зниження $T_{\text{поч. розкл.}}$, яка для (ПУС ДООДА) становить 275,16 °С.

Розкладання зразків відбувається одностадійно за $T_{\text{макс. шв. розкл.}}$ у межах від 322,75 до 332,45 °С. Введення у структуру ПУС 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну призводить до її зниження.

За результатами ТГА, досліджувані ПУС термостійкі до температури 275,16 °С, що дає можливість проведення сухої стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик.

Висновки

За результатами проведених досліджень було синтезовано ряд плівкотвірних поліуретансечовин на основі ДФП, ДАДФ і подовжувача макроланцюга 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну за мольного співвідношення ДАДФ:ДООДА=0,3:0,7; 0,5:0,5 і 0,7:0,3. Фізико-механічні випробування ПУС на основі ДФП,

ДАДФ і ДООДА показали, що вони характеризуються міцністю при розриві у межах 0,7–2,0 МПа, відносним подовженням 74–584 %. Найкращі характеристики міцності ($\sigma=2,0$ МПа, $\epsilon=522$ %) має полімер, синтезований за мольного співвідношення ДАДФ:ДООДА=0,3:0,7.

Методами ДСК і ТГА досліджені теплофізичні властивості синтезованих ПУС. За результатами ДСК досліджувані системи однофазні. Температура склування в ряду синтезованих ПУС із ДООДА лежить у діапазоні від -18,50 до -34,52 °С. Встановлено, що збільшення вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну у структурі ПУС приводить до зниження T_c і незначного підвищення ΔC_p при другому нагріванні, що може бути пов'язано зі збільшенням довжини жорстких блоків і зниженням щільності пакування макроланцюга, в результаті чого зростає величина вільного об'єму. Це може приводити до підвищення молекулярної рухливості та зниження T_c .

За результатами ТГА характеристики теплостійкості синтезованих ПУС залежать від вмісту ДООДА. При введенні в структуру ПУС ДООДА спостерігається зменшення $T_{\text{поч. розкл.}}$ і $T_{\text{макс. шв. розкл.}}$, яке має нелінійний характер. $T_{\text{поч. розкл.}}$ лежить у діапазоні 275,16–289,8 °С і супроводжується незначною втратою маси (0,007–0,093 %). Температура максимальної швидкості розкладання лежить у межах 322,75–332,45 °С. Синтезовані ПУС термостійкі до температури 275,16 °С, що дає можливість проведення сухої стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик.

Згідно з фізико-механічними і теплофізичними дослідженнями синтезовані ПУС можуть бути основою для іммобілізації лікарських речовин з метою подальшого їх використання в медицині.

REFERENCES

1. Bae Y., Kataoka K. Intelligent polymeric micelles from functional poly (ethylene glycol)-poly (amino acid) block copolymers. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2009, **61**: 768–784. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.04.016>.
2. Yanchao W., Ruichao L., Jingjing L., Jinlin Ch. et al. Biodegradable polyurethane nerve guide conduits with different moduli influence axon regeneration in transected peripheral nerve injury. *J. Mater. Chem. B*, 2021, **38**, no. 9: 7979–7990. doi:10.1039/D1TB01236C.
3. Tetteh G., Khan A.S., Delaine-Smith R.M., Reilly G.C., Rehman O.U. Electrospun polyurethane/hydroxyapatite bioactive Scaffolds for bone tissue engineering: The role of solvent and hydroxyapatite particles. *Journal of the Mechanical*

- Behavior of Biomedical Materials, 2014, **39**: 95–110. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.06.019>.
4. Galatenko N., Rozhnova R. Biologically active polymeric materials for medicine. Naukova dumka, Kyiv 2013.
 5. Rozhnova, R.A., Bondarchuk V.I., Savitskaia E.S., Levenets E.G., Popov V.A., Galatenko N.A. Replacement of bone defects with a polyurethane composition with hydroxyapatite high-filling. *Likars' ka Sprava*, 2002, **1**, no.1: 107–110.
 6. Gogolevski S., Pennings A.J. An artificial skin based on biodegradable mixtures of polylactides and polyurethanes for full thickness skin wound covering. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1983, **4**: 675–680. <https://doi.org/10.1002/marc.1983.030041008>.
 7. Kucinska-Lipka J., Gubanska I., Pokrywczynska M., Cieslinski H., Filipowicz N., Cieslinski H., Filipowicz N., Drewa T., Janik H. Polyurethane porous scaffolds (PPS) for soft tissue regenerative medicine applications. *J. Polymer Bulletin*, 2018, **75**: 1957–1979. doi: 10.1007/s00289-017-2124-x.
 8. Fathi-Karkan S., Banimohamad-Shotorbani B., Saghati S., Rahbarghazi R., Davaran S. A critical review of fibrous polyurethane-based vascular tissue engineering scaffolds. *Journal of Biological Engineering*, 2022, **16**, no. 6. <https://doi.org/10.1186/s13036-022-00286-9>.
 9. Teo A.J.T., Mishra A., Park I., Kim Y.-J., Park W.-T., Yoon Y.-J. Polymeric biomaterials for medical implants and devices. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2016, **4**, no. 2: 454–472, <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00429>.
 10. Karpenko O.S., Kiseleva T.O., Galatenko N.A. Synthesis of new polyurethaneureas with decamethoxine containing fragments of copolymers of N-vinyl pyrrolidone with vinyl alcohol. *Reports of the National Academy of Science of Ukraine*, 2014, no. 9: 92–96. doi:10.15407/dopovidi2014.09.092.
 11. Rozhnova R., Karpenko O., Rudenychuk T., Galatenko N., Kiseleva T. Synthesis film materials with decamethoxine on the basis of polyurethaneureas, which containing in the structure fragments of a copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol. *Naukovi zapysky NaUKMa*, 2016, **183**: 54–59. <http://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/9389>, in Ukrainian.
 12. Stashenko K. V., Rudenychuk T. V., Rozhnova R. A., Galatenko N. A., Narazhaiko L. F. Biocompatible composites with lysozyme based on. Polyurethane urea with N-vinyl pyrrolidone copolymer fragments, vinyl acetate and vinyl alcohol. *Visn. Odes. nac. univ., Chem.* 2018, **23**, no. 2: 46–56. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132042](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132042), in Ukrainian. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132042](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132042).
 13. Vislohuzova T.V., Kuliesh D.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A., Narazhaiko L.F. Vyvchennia biosumisnosti kompozytsiinykh materialiv napovnenykh sriblovmisnymy kremnezemnymy nanokompozytamy dlia medytsyny. *Visnyk problem biolohii i medytsyny*. 2022, **164** (додаток), 2: 12–13. doi:10.29254/2077-4214-2022-2-164/addition-12-13, in Ukrainian. <https://doi.org/10.29254/2077-4214-2022-2-164/addition-12-13>.
 14. Bogatyrov V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V., Oranska O.I., Petryk I.S., Tsyganenko K.S., et al. The effect of photoactivated transformations of Ag⁺ and Ag⁰ in silica fillers on their biocidal activity. *Research on Chemical Intermediates*. 2019, **45**, no. 8: 3985–4001. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03885-2>.
 15. Vislohuzova T.V., Rozhnova R.A., Bogatyrov V.M. Film materials filled with biocidal silver-containing silica nanocomposites. *Abstract of Ukrainian Conference with International Participation Chemistry, physics and technology of surface*; 2020 Oct 21–23; Kyiv; 2020: 190.
 16. Vislohuzova T., Rozhnova R., Galatenko N., Narazhaiko L., Rudenko A. Study of biodegradation, biocompatibility and bactericidal activity of film materials with tiamulin fumarate based on polyurethane urea. *Chemistry & Chemical Technology*, 2020, **14**, no: 3: 318–326. doi.org/10.23939/chcht14.03.318
 17. Zi Wang, Zhongyu Hou, Yanfang Wang. Fluorinated waterborne shape memory polyurethane urea for potential medical implant application. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **127**, no. 1: 710–716. <https://doi.org/10.1002/app.37862>.
 18. Razumovskyi L.P., Razumova L.L., Veretennykova A.A., Pestova M.B., Yordanskyi A.L. Domain structure of segmented polyurethane brand Vitur T-0533. *Polymer Science*, 1991, Series A, **33**, no. 3: 632–637. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(91\)90258-R](https://doi.org/10.1016/0032-3950(91)90258-R).
 19. Shundrina I.K., Oleinik I.V., Pastukhov V.I., Shundrin L.A., Chernonosova V.S., Laktionov P.P. Synthesis of urethane-type polymers with polydimethylsiloxane blocks for the manufacture of fibrous matrices by electrospinning. *Polymer Science*, 2020, Series B, **62**, no. 4: 385–393. <https://doi.org/10.1134/S1560090420040090>.
 20. Cheng Y., Yu S., Zhen X., Wang X., Wu W., Jiang X. Alginate nanoparticles prepared through counterion complexation method as a drug delivery system. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012, **4**, no. 10: 5325–32. doi: 10.1021/am3012627.
 21. Sahu S.K., Mallick S.K., Santra S., Maiti T.K., Ghosh S.K., Pramanik P. In vitro evaluation of folic acid modified carboxymethyl chitosan nanoparticles loaded with doxorubicin for targeted delivery. *J. Mater Sci Mater Med*. 2010, **21**, no. 5: 1587–1597. doi: 10.1007/s10856-010-3998-4.

Received 04.07.2022

S.O. Prymushko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: nork345@gmail.com

N.A. Galatenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: galatenkonataliia@gmail.com

R.A. Rozhnova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: rozhnovarita@gmail.com

G.A. Kozlova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: politoks@merlin.net.ua

I.I. Gladyr,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine
e-mail: politoks@merlin.net.ua

SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE NEW POLYURETHANE UREAS THAT CONTAIN 1,8-DIAMINO-3,6-DIOXAECTANE AS EXTENDER OF MACROCHAINS

A number of polyurethane ureas (PUUs) containing 1,8-diamino-3,6-dioxooctane (DOODA) in their structure as a macrochain extender were synthesized with a different molar ratio of 4,4'-diaminodiphenylmethane (DADPh) to DOODA as 30:70; 50:50; 70:30. Synthesized polymers are elastic, transparent films with a thickness of 0.3 mm. According to the results of physical and mechanical tests, the tensile strength of the synthesized PUUs is in the range of (0.7-2.0) MPa, and the relative elongation at break is in the range of (73.9-584.7)%. The best physical and mechanical characteristics have the polymer synthesized with a ratio of DADPh:DOODA as 0.3:0.7 with a tensile strength of 2.0 MPa and a relative elongation of 522%. The formation of PUUs was confirmed by the method of IR-spectroscopy. Thermophysical properties synthesized by DSC, TGA methods were studied. It was established that the glass transition temperature (T_g) in a number of synthesized PUUs with DOODA is in the range from (minus) 18.50 °C to (minus) 34.52 °C. An increase in the content of 1,8-Diamino-3,6-dioxooctane in the PUUs structure leads to a decrease in T_g and a slight increase in ΔC_p during the second heating. According to the TGA, the heat resistance characteristics of the synthesized PUUs depend on the content of DOODA. When entering the structure of the PUUs DOODA, a decrease of the temperature of the start of the decomposition (T_0) and the temperature of the maximal speed of the decomposition (T_{max}), which is non-linear nature. T_0 of the synthesized PUUs is in the range (275.16-289.8)°C and is accompanied by a slight loss of mass (0.007-0.093)%. Synthesized PUUs are heat-resistant to a temperature of 275.16 °C, which makes it possible to carry out dry sterilization of samples without changing their characteristics. Synthesized PUUs are promising materials for the immobilization of medicinal substances for further use in medicine.

Key words: polyurethane, polyurethane urea, 1,8-Diamino-3,6-dioxooctane, 4,4'-diaminodiphenylmethane.