



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.066>
UDC: 678.746:547.556.3:66.095.34:547.63:547.539.1

LIUDMYLA KARABANOVA¹ , OKSANA BONDARUK¹ , DMYTRO KLYMCHUK² 

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske highway, Kyiv, 02155, Ukraine,

²N.G.Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine. 2, Tereshchenkivska str., Kyiv 01004, Ukraine

THE THERMODYNAMICS OF INTERACTIONS AND STRUCTURAL PECULIARITIES OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS BASED ON POLYURETHANE AND COPOLYMER OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE WITH METHACRYLOYLOXYETHYLPHOSPHORYLCHOLINE

Interpenetrating polymer networks based on biocompatible components – polyurethane and copolymer of 2-hydroxyethyl methacrylate with methacryloyloxyethylphosphorylcholine (HEMA-MPC) were synthesized and thermodynamic parameters of interactions in the system and morphology were investigated. The thermodynamic parameters of interactions between polymer components of the IPNs were calculated based on sorption isotherms of methylene chloride vapors by samples of the created polymer systems. It is shown that MPC plays the role of a compatibilizer in the system, increasing the thermodynamic compatibility between polyurethane and the HEMA-MPC copolymer at small amounts of the copolymer in the IPNs. As the amount of copolymer HEMA-MPC in the IPNs increases, the value of the free energy of the polyurethane and copolymer mixing shifts to the positive value, which is associated with the formation of ionic clusters of MPC. This may mean that with an increasing amount of the MPC in the system, interactions between the negatively charged phosphoryl groups and the positively charged nitrogen atom of various MPC polymer chains occur, i.e., the part of intermolecular interactions (polyurethane and copolymer) decreases, while the part of intramolecular interactions (between different groups of MPC) increases. The results of the morphology investigations of the IPN samples are consistent with the data of the thermodynamic compatibility study of polymers during the formation of the IPNs. With a significant increase in the positive values of the free energy of the polyurethane and copolymer mixing in the IPNs with 41 % and 51 % of the copolymer content, a significant phase separation is observed in the IPNs, with phase inclusions ranging from 1 to 5 μm.

Keywords: interpenetrating polymer networks, polyurethane, copolymer of 2-hydroxyethyl methacrylate with methacryloyloxyethylphosphorylcholine, thermodynamics, morphology, materials for biomedical applications.

Людмила Карабанова¹, Оксана Бондарук¹, Дмитро Климчук²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

²Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України 2, вул. Терещенківська, Київ, 01004, Україна,

*e-mail: lyudmyla_karaban@ukr.net

ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЙ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ТА КОПОЛІМЕРУ 2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З МЕТАКРИЛОЇЛОКСИЕТИЛФОСФОРІЛХОЛІНОМ

Цитування: Karabanova Liudmyla, Bondaruk Oksana, Klymchuk Dmytro. Thermodynamics of interactions and structural peculiarities of interpenetrating polymer networks based on polyurethane and copolymer of 2-hydroxyethyl methacrylate with methacryloyloxyethylphosphorylcholine. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 1: 066—074. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.066>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

Синтезовано взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) на основі біосумісних компонентів – поліуретану (ПУ) та кополімеру 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) з метакрилоїлоксиетилфосфорилхолоїном (МФХ), досліджено термодинамічні параметри взаємодій в системі і морфологія зразків ВПС. Показано, що МФХ як компатибілізатор у системі підвищує термодинамічну сумісність між поліуретаном і кополімером ГЕМА-МФХ за невеликого вмісту кополімеру в системі. Зі зростанням вмісту кополімеру ГЕМА-МФХ у ВПС значення вільної енергії змішування ПУ та кополімеру переходить в додатну площину, що пов'язано із формуванням іонних кластерів МФХ. Результати дослідження морфології зразків ВПС узгоджуються з даними дослідження термодинамічної сумісності полімерів при їх формуванні. При істотному збільшенні додатних значень вільної енергії змішування ПУ та кополімеру у ВПС за вмісту 41 і 51 % кополімеру спостерігається значний фазовий поділ із фазовими включеннями розміром від 1 до 5 μm .

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, поліуретан, кополімер 2-гідроксиетилметакрилату з метакрилоїлоксиетилфосфорилхолоїном, термодинаміка, морфологія, матеріали біомедичного застосування.

Вступ

Поліуретани (ПУ) широко використовуються в біомедицині завдяки їхнім механічним властивостям, зокрема, дуже високій стійкості до зносу порівняно з більшістю еластомерів. Однак біосумісність ПУ з кров'ю порівняно низька. Під час контакту з кров'ю відбувається біобрустання ПУ, що призводить до забруднення поверхні, а також погіршує їхні механічні властивості [1–3]. В літературі описані спроби поверхневої модифікації ПУ для поліпшення біосумісності з кров'ю [4–15], серед яких є фізичні методи модифікації поверхні, такі як обробка коронним розрядом, плазмою та лазером [4, 5, 15]. За наявності кисню високоенергетична обробка фотонами індукуює утворення радикальних сайтів на поверхнях. Ці радикальні сайти реагують з киснем атмосфери, утворюючи нові групи з окиснювальними функціями [15]. Для поліпшення біосумісності було також проведено ряд спроб хімічної модифікації ПУ, таких як прищеплення або створення сумішей [6–14].

Відомо, що 2-метакрилоїлоксиетилфосфорилхолоїнові полімери мають високу біосумісність з кров'ю [6, 9–12, 16–23]. Описано дослідження з модифікування ПУ різними МФХ полімерами шляхом покриття поверхні [6, 20], прищеплення [9] або змішування [10, 11]. Вони ефективно зменшують адсорбцію білка та адгезію тромбоцитів на поверхнях порівняно з вихідними ПУ. Але така модифікація не в змозі запобігти виходу МФХ полімерів із поліуретанових матриць протягом тривалого перебування в організмі людини.

Останнім часом багато зусиль було зосереджено на покращенні біосумісності полімерів, що використовуються в медичних імплантатах [24, 25]. Одним із найпотужніших підходів, який може бути використаний для поліпшення біосумісності, механічних властивостей та стійкості до деградації полімерів, є створення взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [26–32]. Структура ВПС також може перешкоджати виходу (елюванню) полімеру-гостя з полімеру-матриці [14].

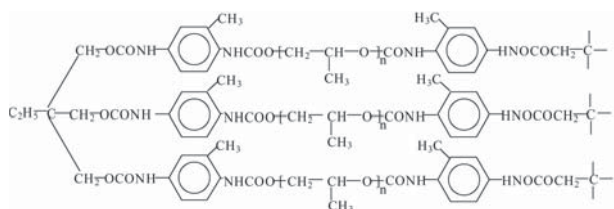
Різні матеріали, що створені за принципом ВПС, були запропоновані для біомедичних застосувань [33–35]. Серед них напів-ВПС на основі ПУ та полівінілпіролідону, на основі ПУ та полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА) створені та досліджені авторами [27, 28, 31].

Метою цієї роботи був синтез і дослідження ВПС на основі ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ для розроблення нових матеріалів для біомедичного застосування шляхом поєднання механічних властивостей ПУ з високою біосумісністю кополімеру, а також дослідження впливу вмісту кополімеру ГЕМА-МФХ на термодинамічні параметри взаємодії в системі та морфологію отриманих ВПС.

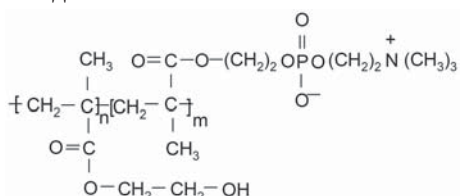
Експериментальна частина

ВПС синтезовано на основі ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ. ПУ тривимірної будови синтезовано з поліоксипропіленгліколю (ППГ) М.м. 2000 та аддукту триметилпропану та толуйлендізоціанату ТМП/ТДІ (співвідношення 1:2 г-екв.) за температури 80 °С в атмосфері азоту.

ПУ сітку можна зобразити такою формулою:



Другою складовою ВПС був статистичний кополімер ГЕМА-МФХ, де вміст МФХ становив 5 %. Структурну формулу кополімеру можна подати так:



ВПС синтезовані методом послідовного синтезу, де кополімер ГЕМА-МФХ отримано методом фотополімеризації.

Основою для оцінювання термодинамічної сумісності полімерних компонентів ВПС були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників зразками ВПС за різного вмісту кополімеру за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей.

Морфологію зразків ВПС на основі ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопа JEOL JSM 6060 LA (Japan) з прискорювальною напругою 30 кВ і детектором вторинних електронів.

Результати дослідження та їх обговорення

Термодинаміка взаємодій у ВПС на основі поліуретану та кополімеру 2-гідроксietилметакрилату з метакрилоїлоксietилфосфорилхоліном.

Термодинамічні параметри взаємодій в системі були розраховані на основі експериментальних ізотерм сорбції парів хлористого метилену синтезованими зразками.

На рис. 1 наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену за температури 20 °С зразками ПУ, кополімеру ГЕМА-МФХ і ВПС, що синтезована на основі цих двох полімерних компонентів, за вмісту кополімеру 17,76 %.

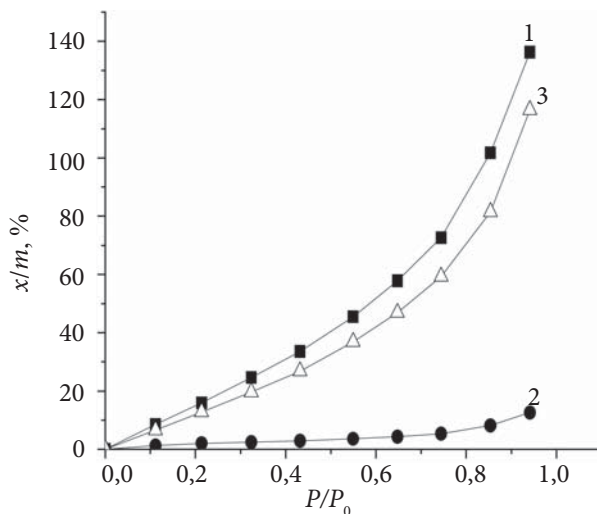


Рис. 1. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразками: вихідного ПУ (1); кополімеру ГЕМА-МФХ (2) та ВПС за вмісту кополімеру 17,76 % (3)

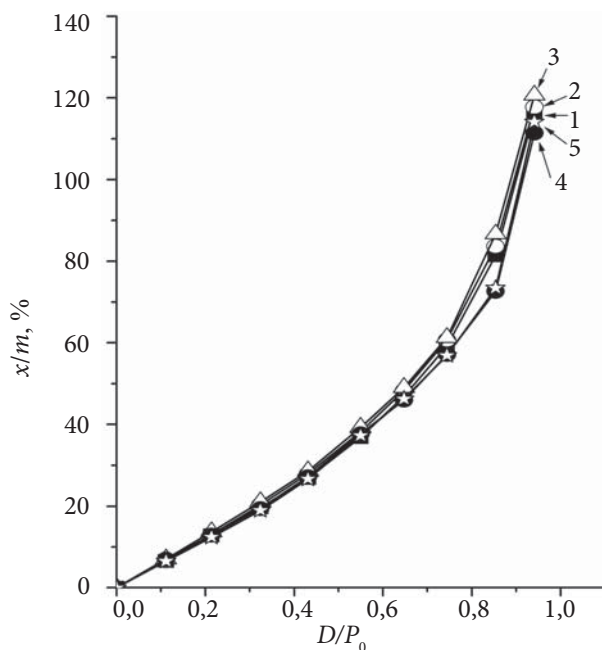


Рис. 2. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразками ВПС за вмісту : 17,76 (1); 21,08 (2); 30,33 (3); 41,72 (4) та 51,26 % кополімеру (5)

Видно, що сорбційна здатність компонентів ВПС істотно відрізняється: сорбція парів хлористого метилену ПУ (крива 1) на порядок вища за сорбцію парів зразком кополімеру (крива 2). Ізотерма сорбції для ПУ має вигляд, типовий для полімерів, що перебувають у високоеластичному стані. Ізотерма сорбції кополімеру подібна до ізотерм склоподібних

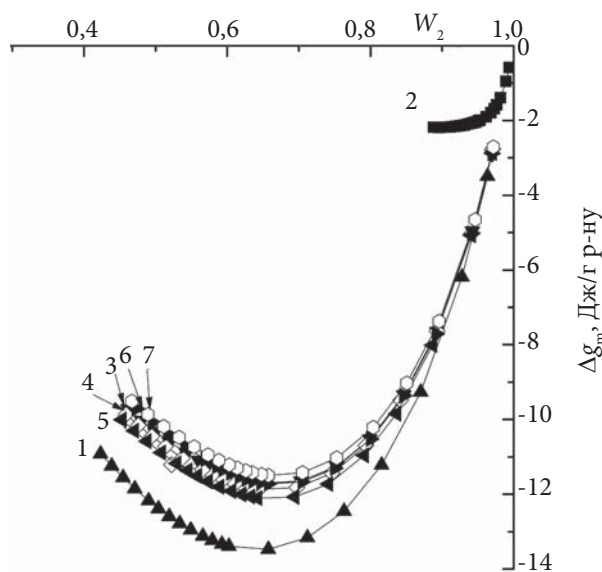


Рис. 3. Концентраційна залежність вільної енергії змішування в системі полімер-розчинник для: ПУ (1); кополімеру ГЕМА-МФХ (2); ВПС, що містять 17,76 (3); 21,08 (4); 30,33 (5); 41,72 (6) та 51,26 % кополімеру ГЕМА-МФХ (7)

полімерів. Ізотерма сорбції хлористого метилену зразком ВПС за вмісту кополімеру 17,76 % (рис.1, крива 3) розташована між ізотермами індивідуальних компонентів та має вигляд, подібний до кривої для ПУ.

На рис. 2 наведено ізотерми сорбції парів хлористого метилену за температури 20 °С зразками ВПС, що синтезовані на основі ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ, за вмісту кополімеру від 17,76 до 51,26 %.

Видно, що сорбційна здатність зразків ВПС нижча за сорбційну здатність ПУ (рис. 1, крива 1), але істотно вища за сорбційну здатність

кополімеру ГЕМА-МФХ (рис. 1, крива 2). Ізотерми сорбції парів хлористого метилену зразками ВПС пролягають досить близько, вміст кополімеру впливає незначною мірою на сорбційну здатність зразків.

Застосування термодинамічних методів до експериментальних даних сорбції парів розчинників дає змогу оцінити ряд характеристик систем на кількісному рівні. За експериментальними даними ізотерм сорбції хлористого метилену було розраховано термодинамічні параметри змішування ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ за методикою, описаною в роботах [36, 37].

На рис. 3 наведено розраховані значення середньої вільної енергії змішування (Δg^m) індивідуальних компонентів – ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ, а також ВПС із розчинником.

Як видно, всі досліджені системи: ПУ-хлористий метилен, кополімер ГЕМА-МФХ-хлористий метилен, ВПС-хлористий метилен тер-

модинамічно стійкі $\left(\frac{\partial^2 \Delta g^m}{\partial W_2^2} > 0\right)$ [36]. При цьому спорідненість хлористого метилену з ПУ (рис. 3, крива 1) значно вища за спорідненість цього розчинника з кополімером ГЕМА-МФХ (рис. 3, крива 2). Для ВПС із збільшенням доли кополімеру термодинамічна стійкість системи полімерна суміш-розчинник зменшується (значення Δg^m стає меншим) (рис. 3, криві 3–7).

На основі концентраційних залежностей Δg^m – середньої вільної енергії змішування індивідуальних компонентів (ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ) і ВПС із хлористим метиленом, за термодинамічними циклами, що запропоновані Тагер А.А. зі співробітниками [38], розраховано значення вільної енергії змішування

Таблиця. Вільна енергія змішування ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ при формуванні ВПС

Склад зразка	Вільна енергія змішування з хлористим метиленом за критичної концентрації, Дж/г полімеру	Вільна енергія змішування ПУ та кополімеру (Δg_x), Дж/г полімеру
ПУ	- 106,97	-
Кополімер ГЕМА з МФХ	- 10,34	-
ВПС ПУ/кополімер 82,24/17,76	- 88,13	- 1,6897
ВПС ПУ/кополімер 78,92/21,08	- 89,51	+ 2,9044
ВПС ПУ/кополімер 69,67/30,33	- 92,36	+ 14,6785
ВПС ПУ/кополімер 58,28/41,72	- 86,41	+ 19,7445
ВПС ПУ/кополімер 48,74/51,26	- 85,95	+ 28,5033

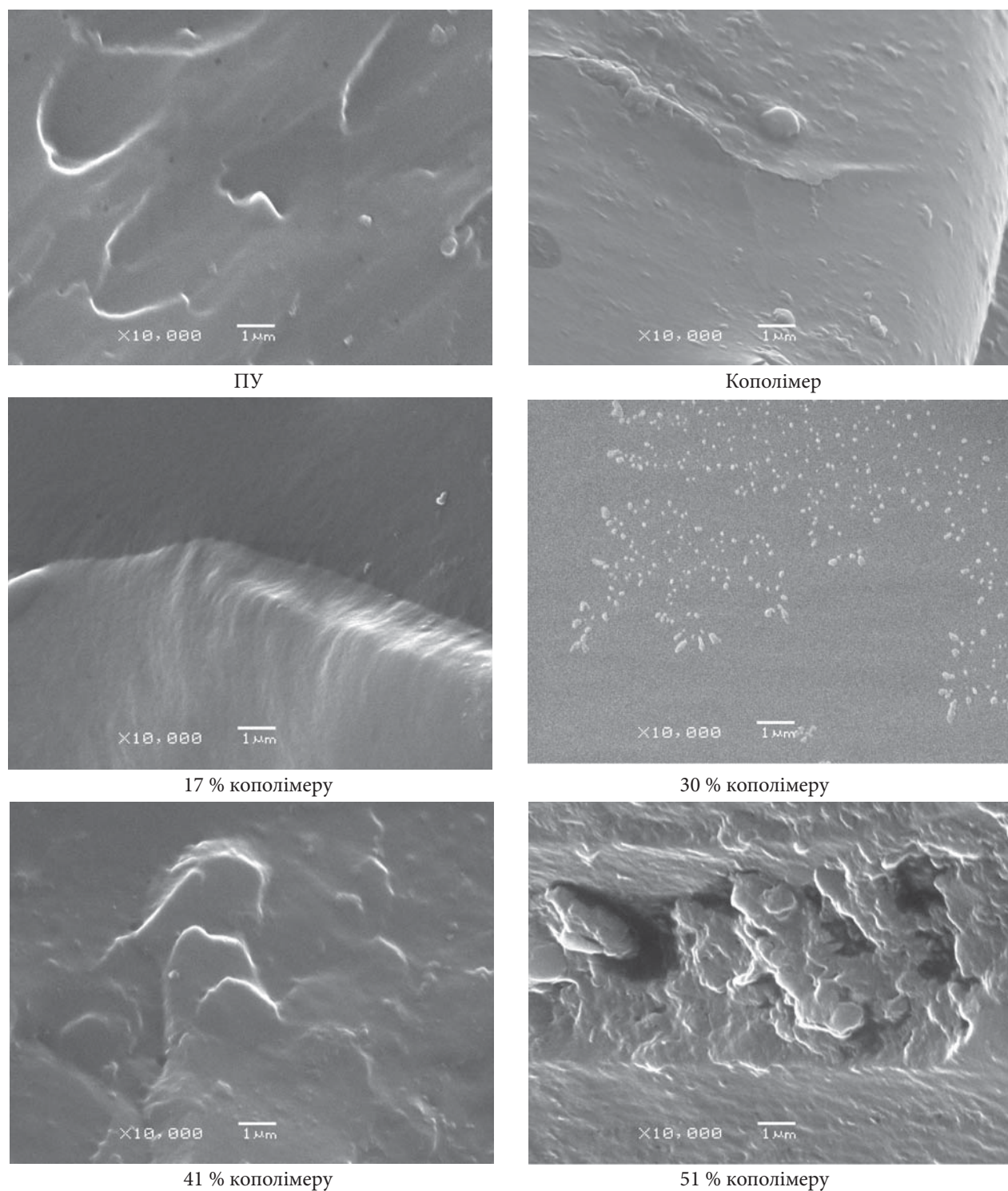


Рис. 4. Мікрофотографії зразків ПУ, кополімеру ГЕМА-МФХ і ВПС на їх основі при варіації вмісту складових при збільшенні у 10000 разів

ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ при формуванні ВПС. Результати розрахунків наведено в таблиці. Видно, що вільна енергія змішування досліджених зразків із хлористим метиле-

ном за критичної концентрації (максимальному розбавленні розчину) для ПУ становить -106,27 Дж/г полімеру, для кополімеру ГЕМА-МФХ ця величина становить -10,34 Дж/г полі-

меру. Тобто для кополімеру вона менша майже на порядок. Вільна енергія змішування зразків ВПС із хлористим метилом за критичної концентрації змінюється від -85,95 до -92,36 Дж/г полімеру, але ця зміна відбувається немонотонно із вмістом кополімеру.

В таблиці також наведені значення вільної енергії змішування ПУ та кополімеру (Δg_x) при формуванні ВПС. Видно, що за невеликого вмісту кополімеру ГЕМА-МФХ (17,76 %) вільна енергія змішування ПУ та кополімеру від'ємна. Це свідчить про те, що два полімери, які утворюють ВПС, за такої концентрації термодинамічно сумісні. При збільшенні вмісту кополімеру до 21,08 % значення вільної енергії змішування ПУ та кополімеру переходить від від'ємної величини до додатної. Подальше збільшення вмісту кополімеру призводить до збільшення значення вільної енергії змішування ПУ та кополімеру від +2,9044 до +28,5033. Тобто при збільшенні вмісту кополімеру складові ВПС стають термодинамічно несумісними, і несумісність посилюється при наближенні до співставних концентрацій складових ВПС – ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ.

Синтез ВПС зазвичай проходить за термодинамічно нерівноважних умов. Цей процес починається з термодинамічно рівноважного стану суміші мономерів або полімеру, набряклого в іншому мономері. Під час полімеризації й зшивання відбувається стрімке зменшення комбінаторіальної ентропії змішування системи. Відомо, що ентропія змішування полімерів приблизно в 10^2 разів менша, ніж ентропія змішування низькомолекулярних речовин, якими є мономери [39]. Внаслідок цього енергія змішування двох полімерів DG (енергія Гіббса) змінюється безупинно протягом процесу синтезу. Оскільки енергія змішування залежить від ентальпії та ентропії змішування ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), через зменшення ентропії змішування, енергія змішування Гіббса стає додатною, що призводить до фазового поділу системи [40–42].

Але в цьому дослідженні значення вільної енергії змішування ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ при формуванні ВПС за вмісту останнього 17,76 % виявилось від'ємним. Це означає, що внесок ентальпії змішування в дослідженій системі виявився значним і перевершив зменшення ентропії змішування при формуванні

ВПС. Ентальпія змішування – це енергетична складова і вона залежить від взаємодій, які мають місце в системі. Отже можна зробити висновок, що введення незначної кількості МФХ у систему кардинально змінює міжмолекулярні взаємодії між ПУ та кополімером. Вірогідно, негативно заряджені групи фосфору активно взаємодіють із уретановими групами в ПУ, а позитивно заряджений атом азоту МФХ здатний до взаємодій з киснем олігоетерної складової в ПУ. Таким чином МФХ як компатібілізатор у системі покращує термодинамічну сумісність між ПУ та кополімером. Але зі збільшенням вмісту кополімеру ГЕМА-МФХ у ВПС значення вільної енергії змішування ПУ та кополімеру переходить у додатну площину (таблиця). Це може означати, що зі збільшенням долі МФХ у системі, виникають взаємодії між негативно зарядженими групами фосфору та позитивно зарядженим атомом азоту різних полімерних ланцюгів МФХ, тобто, доля міжмолекулярних взаємодій (ПУ та кополімеру) зменшується, при цьому доля інтрамолекулярних взаємодій (між різними групами МФХ) зростає. За певної концентрації ланцюгів МФХ може відбуватися формування іонних кластерів, і це призводить до ситуації, коли МФХ перестає бути компатібілізатором у системі. При цьому ВПС стають термодинамічно несумісними, що призводить до фазового поділу в системі.

Морфологія ВПС на основі поліуретану та кополімеру 2-гідроксиетилметакрилату з метакрилоїлоксидетилфосфорилхоліном

На рис. 4 наведені мікрофотографії поверхні свіжих зламів зразків вихідних полімерів – ПУ, кополімеру ГЕМА-МФХ і ВПС на їх основі при варіації вмісту складових при збільшенні у 10000 разів. З мікрофотографій видно, що структура ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ істотно різняться. Злам зразка ПУ подібний до зламу пластичного матеріалу, в той же час скол кополімеру нагадує склоподібний матеріал. Для ВПС, що містять 10 і 17 % кополімеру, спостерігається гомогенна структура без ознак фазового поділу. Але при переході до ВПС, що містять 21 і 30 % кополімеру, у структурі ВПС з'являються ознаки появи другої фази. СЕМ мікрофотографії зафіксували наявність включень 0,5–1,0 μm . Зразки ВПС, що містять 41 і 51 % кополімеру істотно різняться за структу-

рою від попередніх зразків. Вони демонструють значний фазовий поділ, спостерігаються фазові включення розміром від 1 до 5 μm .

Отже результати дослідження морфології зразків ВПС на основі ПУ та кополімеру ГЕМА-МФХ, отримані методом СЕМ, узгоджуються з даними дослідження термодинамічної сумісності полімерів при формуванні ВПС. Саме при переході вільної енергії змішування ПУ та кополімеру від від'ємної величини до додатної спостерігаються ознаки початку фазового поділу на мікрофотографіях зламів цих зразків. При істотному збільшенні додатних значень вільної енергії змішування ПУ та кополімеру у ВПС за вмісту 41 і 51 % кополімеру спостерігається значний фазовий поділ із фазовими включеннями розміром від 1 до 5 μm .

Висновки

Синтезовано взаємопроникні полімерні сітки на основі біосумісних компонентів -поліуретану та кополімеру ГЕМА-МФХ, досліджено сорбцію парів хлористого метилену зразками створених полімерних систем і морфологію. На основі ізотерм сорбції проведено розрахунки термодинамічних параметрів взаємодій між полімерними складовими ВПС. Показано, що МФХ діє як компатибілізатор у системі, підвищує термодинамічну сумісність між поліуретаном та кополімером ГЕМА-МФХ за невеликого вмісту кополімеру в системі. Зі зростанням вмісту кополімеру ГЕМА-МФХ у

ВПС значення вільної енергії змішування поліуретану та кополімеру переходить у додатну площину, тобто компоненти ВПС стають термодинамічно несумісними. Це може означати, що зі збільшенням долі МФХ у системі виникають взаємодії між негативно зарядженими групами фосфору та позитивно зарядженим атомом азоту різних полімерних ланцюгів МФХ, тобто, доля міжмолекулярних взаємодій (поліуретану та кополімеру) зменшується, при цьому доля інтрамолекулярних взаємодій (між різними групами МФХ) зростає. Результати дослідження морфології зразків ВПС на основі поліуретану та кополімеру ГЕМА-МФХ, отримані методом СЕМ, узгоджуються з даними дослідження термодинамічної сумісності полімерів при формуванні ВПС. Саме при переході вільної енергії змішування поліуретану та кополімеру від від'ємної величини до додатної на мікрофотографіях зламів зразків спостерігаються ознаки початку фазового поділу. При істотному збільшенні додатних значень вільної енергії змішування поліуретану та кополімеру у ВПС за вмісту 41 і 51 % кополімеру спостерігається значний фазовий поділ, з фазовими включеннями розміром від 1 до 5 μm .

Подяка. Робота виконана в рамках проекту НАН України «Створення функціональних полімерних матеріалів спеціального призначення для адгезивів, покриттів, сполучних, багатошарових та армованих композитів, та імпортозаміщуючих технологій їх виробництва».

REFERENCES

1. Zhao Q., Topham N., Anderson J.M. et al. Foreign-body giant cells and polyurethane biostability: *In vivo* correlation of cell adhesion and surface cracking. J. Biomed. Mater. Res. 1991, **25**, no 2: 177–183. <https://doi.org/10.1002/jbm.820250205>.
2. Wu Y., Zhao Q., Anderson J.M. et al. Effect of some additives on the biostability of a poly(ether urethane) elastomer. J. Biomed. Mater. Res. 1991, **25**, no 6: 725–798. <https://doi.org/10.1002/jbm.820250604>.
3. Zhao Q. H., McNally A. K., Rubin K. R. et al. Human plasma α_2 -macroglobulin promotes *in vitro* oxidative stress cracking of pellethane 2363-80A: *In vivo* and *in vitro* correlations. J. Biomed. Mater. Res. 1993, **27**, no 3: 379–388. <https://doi.org/10.1002/jbm.820270311>.
4. Han D.K., Park K.D., Ahn K.D. et al. Preparation and surface characterization of PEO-grafted and heparin-immobilized polyurethanes. J. Biomed. Mater. Res. 1989, **23**, S13: 87–104. <https://doi.org/10.1002/jbm.820231309>.
5. Kang, I.K., Kwon O.H., Kim M.K. et al. *In vitro* blood compatibility of functional group-grafted and heparin-immobilized polyurethanes prepared by plasma glow discharge. Biomaterials 1997, **18**, no 16: 1099–1107. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00035-5).
6. Ishihara K., Hanyuda H., Nakabayashi N. Synthesis of phospholipid polymers having a urethane bond in the side chain as coating material on segmented polyurethane and their platelet adhesion-resistant properties. Biomaterials 1995, **16**, no 11: 873–879. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)94150-J](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)94150-J).

7. Flemming R.G., Proctor R.A., Cooper S.L. Bacterial adhesion to functionalized polyurethanes. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1999, **10**, no 6: 679–697. <https://doi.org/10.1163/156856299X00874>.
8. Mathur A.B., Collier T.O., Kao W.J. *et al.* *In vivo* biocompatibility and biostability of modified polyurethanes. *J. Biomed. Mater. Res.* 1997, **36**, no 2: 246–257. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199708\)36:2<246::AID-JBM14>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199708)36:2<246::AID-JBM14>3.0.CO;2-E).
9. Sugiyama K., Fukuchi M., Kishida A. *et al.* Preparation and characterization of poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine-co-methyl methacrylate) graft copolyetherurethanes. *Kobunshi Ronbunshu* 1996, **53**, no 1: 48–56. <http://doi.org/10.1295/koron.53.48>.
10. Ishihara K., Tanaka S., Furukawa N. *et al.* Improved blood compatibility of segmented polyurethanes by polymeric additives having phospholipid polar groups I. Molecular design of polymeric additives and their functions. *J. Biomed. Mater. Res.* 1996, **32**, no 3: 391–399. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199611\)32:3<391::AID-JBM12>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199611)32:3<391::AID-JBM12>3.0.CO;2-K).
11. Ishihara K., Shibata N., Tanaka S. *et al.* Improved blood compatibility of segmented polyurethane by polymeric additives having phospholipid polar group II. Dispersion state of the polymeric additive and protein adsorption on the surface. *J. Biomed. Mater. Res.* 1996, **32**, no 3: 401–408. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199611\)32:3<401::AID-JBM13>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199611)32:3<401::AID-JBM13>3.0.CO;2-J).
12. Iwasaki Y., Aiba Y., Morimoto N. *et al.* Semi-interpenetrating polymer networks composed of biocompatible phospholipid polymer and segmented polyurethane. *J. Biomed. Mater. Res.* 2000, **52**, no 4: 701–708. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20001215\)52:4<701::AID-JBM15>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20001215)52:4<701::AID-JBM15>3.0.CO;2-6).
13. Roh H.W., Song M.J., Han D.K. *et al.* Effect of cross-link density and hydrophilicity of PU on blood compatibility of hydrophobic PS/hydrophilic PU IPNs. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1999, **10**, no 1: 123–143. <https://doi.org/10.1163/156856299X00324>.
14. Lee J.H., Ju Y.M., Kim D.M. Platelet adhesion onto segmented polyurethane film surfaces modified by addition and crosslinking of PEO-containing block copolymers. *Biomaterials* 2000, **21**, no 7: 683–691. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00197-0).
15. Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A. A. Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review. *Polym. Int.* 2001, **50**, no 12: 1279–1287. <https://doi.org/10.1002/pi.783>.
16. Ishihara K., Ueda T., Nakabayashi N. Preparation of phospholipid polymers and their properties as polymer hydrogel membranes. *Polym. J.* 1990, **22**, no 5: 355–360. <https://doi.org/10.1295/polymj.22.355>.
17. Ueda T., Oshida H., Kurita K. *et al.* Preparation of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine copolymers with alkyl methacrylates and their blood compatibility. *Polym. J.* 1992, **24**, no 11: 1259–1269. <https://doi.org/10.1295/polymj.24.1259>.
18. Ishihara K., Ziats N.P., Tierney B.P. *et al.* Protein adsorption from human plasma is reduced on phospholipid polymers. *J. Biomed. Mater. Res.* 1991, **25**, no 11: 1397–1407. <https://doi.org/10.1002/jbm.820251107>.
19. Ishihara K., Nomura H., Mihara T. *et al.* Why do phospholipid polymers reduce protein adsorption? *J. Biomed. Mater. Res.* 1998, **39**, no 2: 323–330. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199802\)39:2<323::aid-jbm21>3.0.co;2-c](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199802)39:2<323::aid-jbm21>3.0.co;2-c).
20. Ishihara K., Iwasaki Y., Nojiri C. Phospholipid polymer biomaterials for making ventricular assist devices. *J. Congest Heart Fail Circ. Support* 2001, **1**, no 4: 256–270. <https://doi.org/10.1201/b14731-22>.
21. Yoneyama T., Ishihara K., Nakabayashi N. *et al.* Short-term *in vivo* evaluation of small-diameter vascular prosthesis composed of segmented poly(etherurethane)/2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer blend. *J. Biomed. Mater. Res.* 1998, **43**, no 1: 15–20. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199821\)43:1%3C15::aid-jbm2%3E3.0.co;2-p](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199821)43:1%3C15::aid-jbm2%3E3.0.co;2-p).
22. Yoneyama T., Ito M., Sugihara K. *et al.* Small diameter vascular prosthesis with a nonthrombogenic phospholipid polymer surface: preliminary study of a new concept for functioning in the absence of pseudo- or neointima formation. *Artif. Organs* 2000, **24**, no 1: 23–28. <http://doi.org/10.1046/j.1525-1594.2000.06433.x>.
23. Ishihara K., Fujita H., Yoneyama T. *et al.* Antithrombogenic polymer alloy composed of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer and segmented polyurethane. *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.* 2000, **11**, no 11: 1183–1195. <http://doi.org/10.1163/156856200744264>.
24. Lloyd A.W., Faraghe R.G.A., Denyer S.P. Ocular biomaterials and implants. *Biomaterials* 2001, **22**, no 8: 769–785. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00237-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00237-4).
25. Lowe A.B., Vamvakaki M., Wassall M.A. *et al.* Well-defined sulfobetaine-based statistical copolymers as potential antibioadherent coatings. *J. Biomed. Mater. Res.* 2000, **52**, no 1: 88–94. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(200010\)52:1%3C88::aid-jbm11%3E3.0.co;2-#](https://doi.org/10.1002/1097-4636(200010)52:1%3C88::aid-jbm11%3E3.0.co;2-#).
26. Karabanova L.V., Mikhalovsky S.V., Sergeeva L.M. *et al.* Semi-interpenetrating polymer networks based on

- polyurethane and poly(vinyl pyrrolidone) obtained by photopolymerization: Structure-property relationships and bacterial adhesion. *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, no 5: 940–947. <http://doi.org/10.1002/pen.20085>.
27. Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Mikhalovsky S.V. et al. Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyvinylpyrrolidone for cardiovascular and assistant devices. In Proceedings of the 9 International Conference “Polymers in Medicine and Surgery,” Krems, Austria, September 2000: 13.
 28. Karabanova L.V., Lloyd A., Mikhalovsky S. et al. Polyurethane/poly (hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer networks for biomedical applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2006, **17**, no 12: 1283–1296. <http://doi.org/10.1007/s10856-006-0603-y>.
 29. Lipatov Y.S., Karabanova L.V. Gradient interpenetrating polymer networks. In book: *Advances in interpenetrating polymer networks*. Volume 4. Ed.: D. Klemperer, K.C. Frisch. Technomic publ.: Lancaster, USA, 1994: 191–212. ISBN:1-56676-091-7.
 30. Lipatov Y.S. Karabanova L.V. Gradient interpenetrating polymer networks. *Journal of Materials Science* 1995, V.30: 1095–1104. <https://doi.org/10.1007/BF01178451>.
 31. Karabanova L.V., Mikhalovsky S., Lloyd A. et al. Gradient semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly (vinyl pyrrolidone). *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, no 4: 499–507. <http://doi.org/10.1039/b410178b>.
 32. Lipatov Y.S., Karabanova L.V., Sergeeva L.M. Thermodynamic state of reinforced interpenetrating polymer networks. *Polymer International* 1994, **34**, no 1: 7–13. <https://doi.org/10.1002/pi.1994.210340102>.
 33. Dror M., Elsabee M.Z., Berry G.C. Interpenetrating polymer networks for biological applications. *Biomater., Med. Dev., Art. Org.* 1979, **7**, no 1: 31–39. <https://doi.org/10.3109/10731197909119370>.
 34. Predecki P. A method for Hydron impregnation of silicone rubber. *J. Biomed. Mater. Res.* 1974, **8**, no 6: 487–489. <https://doi.org/10.1002/jbm.820080615>.
 35. Nair P.D., Krishnamurthy V.N. Polyurethane–poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. I. Synthesis, characterization, and preliminary blood compatibility studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **60**, no 9: 1321–1327. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960531\)60:9%3C1321::AID-APP7%3E3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960531)60:9%3C1321::AID-APP7%3E3.0.CO;2-L).
 36. Tager A.A. *Phiziko-chimiya polimerov*. M.: Khimiya, 1978: 544. ISBN 978-545-828-195-9.
 37. Karabanova L.V., Honcharova L.A., Babkina N.V. The thermodynamics of interactions and relaxation properties of the poss-containing nanocomposites based on polyurethane-poly(hydroxypropyl methacrylate) matrix, which is formed by the principle of IPNS. *Polymer Journal (Ukr)*. 2021, **43**, no 4: 268–279. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.268>.
 38. Tager A.A. Thermodynamic stability of polymer-solvent and polymer-polymer systems. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1972, **14**(12): 3129–3147. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(72\)90355-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(72)90355-3).
 39. Lipatov Y.S., Karabanova L.V., Hramova T.S., Sergeeva L.M. The physicochemical properties of interpenetrating polymer networks based on a polyurethane and a polyurethane-acrylate. *Polymer Science USSR*, 1978, **20**(1): 51–61. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(78\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(78)90111-9).
 40. Lipatov Y.S., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Gorichko E.Y. Sorption and diffusion study of mutually penetrating networks based on polyurethane and its ionomer. *Polymer Science USSR* 1982, **24**(1):126–134. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(82\)90087-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(82)90087-9).
 41. Lipatov Y.S., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Gorbach L.A., Skiba S.I. Thermodynamic study of interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyesteracrylate *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, seriya A*, 1986, **28**, no 4: 274–277.
 42. Karabanova L.V., Boiteux G., Seytre G. et al. Phase separation in the polyurethane/poly(hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer networks synthesized by different ways. *Polym. Eng. Sci.* 2008, **48**, no 3: 588–597. <https://doi.org/10.1002/pen.20965>.

Received 17.01.2024