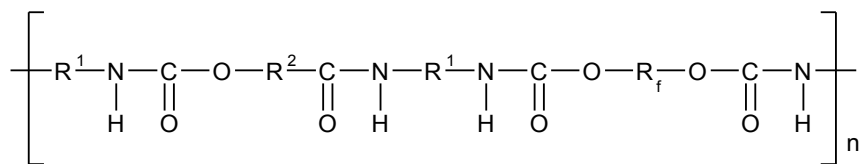
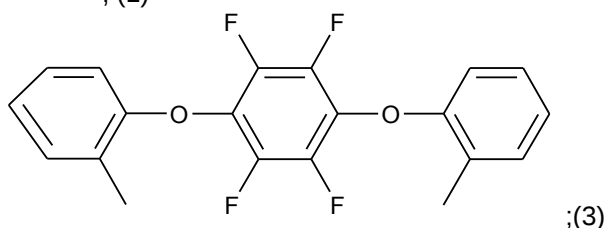
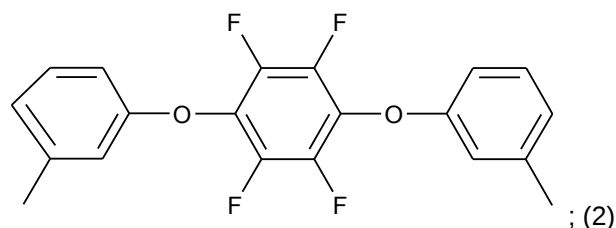
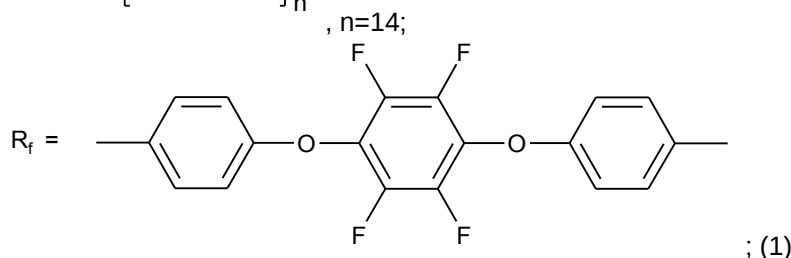
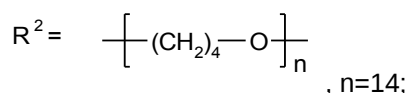
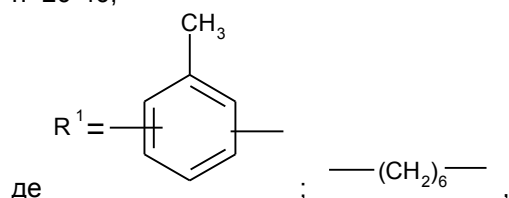


Винахід належить до високомолекулярних сполук, які містять вуглець з воднем, галогенами та киснем або без них, які зв'язані з атомом вуглецю шестичленного ароматичного ядра, а саме фторовмісних сегментованих поліуретанів (ФСПУ), загальної формули:



$n=20-40$ ,

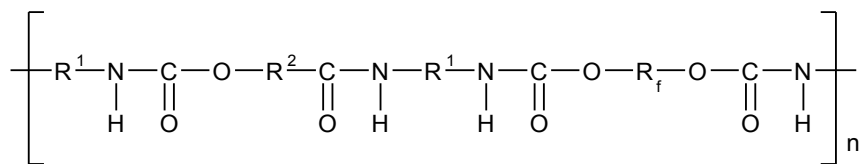


як плівкотвірні полімерні матеріали медичного застосування.

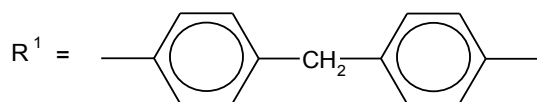
Зазначені сполуки можуть бути використані як плівкотвірні полімерні матеріали та покриття на їхній основі медичного використання для застосування в хірургії, кардіології, отоларингології, ортопедії тощо. Отримані ФСПУ характеризуються високими механічними параметрами, розчинністю в полярних апротонних розчинниках, таких як диметилформамід (ДМФА), диметилацетамід (ДМАА), диметилсульфоксид та ін., плівкоутворювальною здатністю, що дозволяє переробляти полімери у вироби медичного призначення (плівки, покриття тощо) різного функційного призначення.

Відомі фторовмісні поліуретани які отримують форполімерним способом. На першій стадії, взаємодією 1,6-гексаметилендіізоціанату та оліготетраметиленгліколю молекулярної маси (ОТМГ, ММ 1000), у співвідношенні 2 до 1 по молям, отримують форполімер з кінцевими реакційноздатними ізоціанатними групами. На другій стадії, взаємодією форполімеру, отриманого на першій стадії, з подовжувачем (екстендером) полімерного ланцюга 2,2,3,3-тетра-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторо-1,6-гександіолом або 2,2,3,3-тетрафторо-1,4-бутандіолом отримують ФСПУ [1]. Відомі поліуретани, які були синтезовані на основі 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторогексаметилендіізоціанату, поліоксіалкіленів і фторованих діолів або діамінів. Вказані поліуретани, які містять атоми фтору в діізоціанатній компоненті та у складі екстендера полімерного ланцюга, синтезують форполімерним способом [2]. Авторами синтезовані сегментовані поліуретани, які містять фторовані фрагменти у складі гнучкого або жорсткого сегментів відповідно та досліджені їхні властивості [3-5]. Отримані полімери характеризуються достатніми міцностними характеристиками і можуть бути використані як полімери медичного використання.

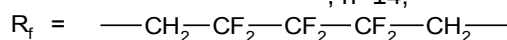
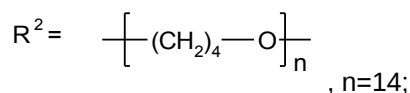
Найбільш близькою за хімічною будовою до сполук, які заявляються, є ФСПУ загальної формули:



$n=15-25$ ;



де

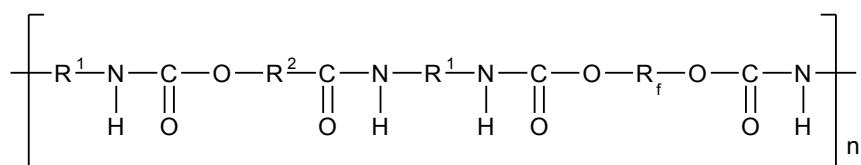


які отримують форполімерним способом. На першій стадії, взаємодією 4,4'-дифенілметандіізоціанату та ОТМГ (ММ 1000) одержують форполімер. На другій стадії, проводять поліконденсацію форполімера з подовжувачем полімерного ланцюга - 2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-пентадіолом [6].

Вказані ФСПУ не забезпечують необхідний комплекс фізико-хімічних та медико-біологічних властивостей для їх використання в медицині.

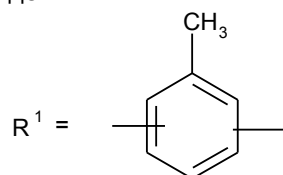
Завданням запропонованого винаходу є синтез ФСПУ, що відповідають загальній формулі як полімерні матеріали медичного застосування, які забезпечують комплекс фізико-хімічних та медико-біологічних властивостей для використання в медицині.

Поставлене завдання вирішується тим, що синтезовані нові хімічні сполуки - фторовмісні сегментовані поліуретани загальної формули:



$n=20-40$ ,

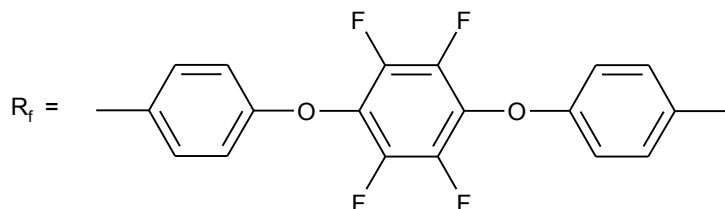
де



- толуїлендіізоціанат (ТДІ, 80/20);



$n=14$

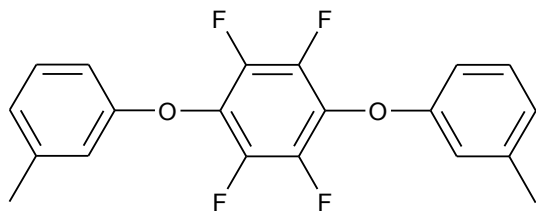


(1)

-

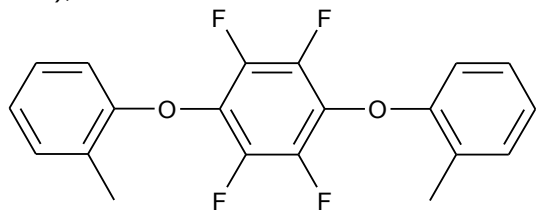
1,4'-біс(4-

гідроксифенокси)тетрафторобензол (п-БГФТФБ);



БГФТФБ);

; (2) 1,4'-біс(3-гідроксифенокси)тетрафторобензол (м-



БГФТФБ).

; (3) 1,4'-біс(2-гідроксифенокси)тетрафторобензол (о-

як плівкотвірні матеріали медичного застосування.

Вказані фторовмісні сегментовані поліуретани, їх спосіб отримання та властивості в літературі не описані.

Синтезовані ФСПУ, які містять атоми фтору в бісфенольному компоненті, що були застосовані як екстендери полімерного ланцюга, характеризуються високими міцностними характеристиками, розчинністю в типових органічних розчинниках та плівкоутворювальною здатністю і можуть бути використані як полімерні матеріали медичного використання.

Суть запропонованого винаходу пояснюється прикладами.

Приклад 1

Синтез фторовмісного сегментованого поліуретану на основі ТДІ ( $R^1$ ), ОТМГ ( $R^2$ ) та п-БГФТФБ ( $R_f$ -1), (ФСПУ-1)

В тригорлий реактор, який забезпечений мішалкою, термометром, системою, яка забезпечує подачу інертного газу (азот), вносили 1.7229 г (0,00125 моля) форполімеру, синтезованого на основі ТДІ та ОТМГ в розчині 20 мл ДМФА. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 20 хв. Далі, при постійному перемішуванні, прибавляли 0.4578 г (0,00125 моля) п-БГФТФБ в 10 мл ДМФА. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 20-30 хв. Як каталізатор використовували дибутилділауринат олова у кількості, яка не перевищувала одного мольного процента. Реакцію проводили при постійному перемішуванні протягом 8-10 год. при температурі 80-90 °С. По закінченню реакції, розчин ФСПУ висаджували в етиловий спирт, переосаджували із дистильованої води. Отриманий в такий спосіб полімер висушували добу за кімнатної температури та 8 годин у вакуумній сушильній шафі (1-2 гПа) за температури 60 °С. Синтезований ФСПУ-1 розчинний в типових органічних розчинниках: ДМФА, ДМАА, та інших. Із розчинів відповідних розчинників утворює прозору плівку.

Вихід - 98 %.

Хімічні будова ФСПУ-1 доведена даними ІЧ-спектроскопії.

ІЧ-спектр (см): 1640-1720 (C=O), 3300 (=N-H).

Механічні властивості ФСПУ-1 наведені в таблиці 1.

Приклад 2

Синтез фторовмісного сегментованого поліуретану на основі ТДІ ( $R^1$ ), ОТМГ ( $R^2$ ) та Л4-БГФТФБ ( $R_f$ -2), (ФСПУ-2)

Синтез ФСПУ-2 проводили аналогічно ФСПУ-1.

Вихід - 97 %.

Хімічні будова ФСПУ-2 доведена даними елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

Знайдено (%): C-73,56; F-3,87.

Вирахувано (%): C-74,82; F-4,55.

ІЧ-спектр (см): 1640-1720 (C=O), 3300 (=N-H).

Механічні властивості ФСПУ-2 наведені в таблиці.

Приклад 3

Синтез фторовмісного сегментованого поліуретану на основі ТДІ ( $R^1$ ), ОТМГ ( $R^2$ ) та о-БГФТФБ ( $R_f$ -3), (ФСПУ-3)

Синтез ФСПУ-3 проводили аналогічно ФСПУ-1.

Вихід - 97 %.

Хімічні будова ФСПУ-3 доведена даними елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

Знайдено (%): C-73,56; F-3,87.

ІЧ-спектр (см): 1640-1720 (C=O), 3300 (=N-H).

Механічні властивості ФСПУ-3 наведені в таблиці.

#### Приклад 4

Синтез фторовмісного сегментованого поліуретану на основі ГМДІ ( $R^1$ ), ОТМГ ( $R^2$ ) та n-БГФТФБ, (R-1), (ФСПУ-4)

В тригорлий реактор, який забезпечений мішалкою, термометром, системою для подачі аргону, вносили 2,6098 г (0,00191 моля) форполімера на основі ГМДІ і ОТМГ в розчині 25 мл ДМФА. Реакційну масу перемішували при кімнатній температурі на протязі 30 хв. Потім, при постійному перемішуванні, прибавляли 0,9824 г (0,00191 моля) n-БГФТФБ в 15 мл ДМФА. Як каталізатор використовували дибутилдїлауринат олова у кількості, яка не перевищувала одного мольного процента. Реакцію проводили при постійному перемішуванні на протязі 8-10 годин при температурі 80-90 °С. По закінченню реакції, розчин ФСПУ-4 висаджали в етиловий спирт, переосаджали із дистильованої води і висушували добу при кімнатній температурі та 8 годин у вакуумі (1-2 гПа) при температурі 60-80 °С. ФСПУ-4 розчинний в типових полярних апротонних органічних розчинниках, таких як: ДМФА, ДМАА, N-МП та інших. Із розчинів відповідних розчинників утворює прозору плівку.

Вихід - 98 %.

Хімічна будова ФСПУ-4 доведена даними елементного аналізу та 14-спектроскопії.

Знайдено (%): C - 71,29; F-7,46.

Вирахувано (%): C - 72,68; F-8,37.

ІЧ-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1640-1720 (C=O); 3300 (N-H).

Механічні властивості ФСПУ-4 наведено в таблиці.

#### Приклад 5

Синтез фторовмісного сегментованого поліуретану на основі ГМДІ ( $R^1$ ), ОТМГ ( $R^2$ ) та m-БГФТФБ (R-2), (ФСПУ-5)

Синтез ФСПУ-5 проводили аналогічно ФСПУ-4.

Вихід - 97 %.

Хімічна будова ФСПУ-5 доведена даними елементного аналізу та 14-спектроскопії.

Знайдено (%): C - 71,29; F-7,46.

Вирахувано (%): C - 72,68 F-8,37.

ІЧ-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1640-1720 (C=O); 3300 (N-H).

Механічні властивості ФСПУ-5 наведено в таблиці.

#### Приклад 6

Синтез фторовмісного сегментованого поліуретану на основі ГММДІ ( $R^1$ ), ОТМГ ( $R^2$ ) та o-БГФТФБ (R-3), (ФСПУ-6)

Синтез ФСПУ-6 проводили аналогічно ФСПУ-4.

Вихід - 97 %.

Хімічна будова ФСПУ-6 доведена даними елементного аналізу та 14-спектроскопії.

Знайдено (%): C - 71,29; F-7,46.

Вирахувано (%): C - 72,68 F-8,37.

ІЧ-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1640-1720 (C=O); 3300 (N-H).

Механічні властивості ФСПУ-6 наведено в таблиці.

Таблиця

Механічні характеристики фторовмісних сегментованих поліуретанів

| Полімер                   | Міцність на розрив, МПа | Модуль пружності, МПа | Відносне подовження, % | Залишкове подовження, % |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| ФСПУ-1                    | 87                      | 91                    | 884                    | 72                      |
| ФСПУ-2                    | 85                      | 88                    | 881                    | 73                      |
| ФСПУ-3                    | 83                      | 86                    | 825                    | 68                      |
| ФСПУ-4                    | 84                      | 85                    | 810                    | 64                      |
| ФСПУ-5                    | 79                      | 73                    | 795                    | 68                      |
| ФСПУ-6                    | 81                      | 74                    | 770                    | 65                      |
| ФСПУ (Takakura T. et al.) | 60-70                   | —                     | 540                    | —                       |

Із даних, які наведені в таблиці видно, що синтезовані ФСПУ 1-6 характеризуються механічними властивостями, що відповідають показникам запропонованого аналога [2].

#### Приклад 7 Одержання плівок запропонованих ФСПУ

Плівки ФСПУ 1-6 отримували із 20 %-ного диметилформамідного розчину відповідних полімерів,

відливаючи їх на тефлоновій поверхні. Розчин полімерів висушували в сушильній шафі при температурі 30-40 °С протягом доби та у вакуумній сушильній шафі при температурі 60-70 °С (1-2 Гпа) до постійної ваги зразків. В такий спосіб отримують прозорі плівки синтезованих ФСПУ медичного застосування.

Приклад 8 Дослідження біологічних властивостей запропонованих ФСПУ

Гемосумісність ФСПУ 1-6 оцінювали по зміні концентрації фібриногену та коагулологічних параметрів суцільної крові після контакту з плівками досліджених полімерів [7]. На основі одержаних результатів було встановлено, що незначне зниження концентрації фібриногену в модельному розчині та крові при контакті із ФСПУ, вказує на малу ймовірність утворення тромбів при застосуванні отриманих полімерів. Припустимо зниження кількості тромбоцитів, а також збереження їхніх функційних властивостей вказує на те, що отримані ФСПУ можуть бути використані як полімерні матеріали медичного призначення.

Джерела інформації:

1. Chen K.Y., Kuo J.-F. Synthesis and properties of novel fluorinated aliphatic polyurethanes with fluoro chain extenders // *Macromol. Chem. and Phys.*- 2000.-Vol. 201, No 18.- P. 2676-2686.
2. Takakura T., Kato M., Yamabe M. Fluorinated polyurethanes. 1. Synthesis and characterization of fluorine containing segmented poly(urethane-urea)s // *Macromol. Chem.*- 1990.- Vol. 191, No 3.- P. 625-632.
3. Li-Fen Wang, , Yu-Hong Wei. Effect of soft segment length on properties of fluorinated polyurethanes // *Colloids and Surfaces B: Biomaterials.*- 2005.- Vol. 41.- P. 249-255.
4. Effect of aromatic fluoro-diol and polycaprolactone on the properties of the resultant polyurethanes / Shuenn-Kung Su, Jia-Hao Gu, Hsun-Tsig Lee et al. // *Adv. Polym. Tech.*- 2016.- Vol. 37, No 4.- P. 1142-1152.
5. Synthesis and antifouling activities of fluorinated polyurethanes / Zhuangzhuang Qiao, Deqiu Xu, Yan Yao et al. // *Polym. Int.*- 2019.- Vol. 68.- P. 1361-1366.
6. Yong S.C., Ratner B.D. Surface structure of segmented poly(ether urethanes) and poly(ether urethane ureas) with various perfluoro chain extenders. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation // *Macromolecules.*- 1986.- Vol. 19, No 4.-P. 1068-1079.
7. Баркаган З.С. Исследование системы гемостаза в клинике (методические указания).- Барнаул, 1975.- С. 83-87.