

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра высокомолекулярных соединений**

ТИТ Екатерина Сергеевна

**СИНТЕЗ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ**  
**АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ ГИБКИХ БЛОКОВ**

Магистерская диссертация

Специальность 7-06-0531-01 «Химия»

Научный руководитель  
кандидат химических наук,  
доцент  
И. В. Василенко\_\_\_\_\_

Допущена к защите

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Зав. кафедрой высокомолекулярных  
соединений

А. С. Боковец\_\_\_\_\_

кандидат химических наук

Минск, 2025

## АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из 68 страниц, в том числе 41 рисунок, 9 таблица и 30 литературных источников.

**Ключевые слова:** сегментированные полиуретаны, поли( $\epsilon$ -капролактон), полиэтиленгликоль, биоматериалы, диизоцианат.

**Объекты исследования:** поли( $\epsilon$ -капролактон), полиуретан на основе поли( $\epsilon$ -капролактона), МДИ и БДО; полиуретан на основе ПЭГ, ГМДИ и ГМДА.

Полиуретаны (ПУ) являются широко используемыми материалами. Благодаря разнообразию химических составов и свойств этот класс полимеров нашел широкое применение в ряде технологических областей, таких как автомобилестроение, синтетические волокна, покрытия, строительные материалы [1]. При синтезе сегментированных полиуретанов (СПУ) можно регулировать механические и физические свойства, благодаря изменению состава и соотношения «жестких» и «мягких» сегментов. В последние годы, благодаря своей превосходной химической стабильности, биосовместимости и низкой цитотоксичности, полиуретаны широко используются в биомедицинских приложениях [2].

Для медицинских целей используют термопластичный полиуретан, который является сополимером с блочной структурой, состоящей из «жестких» (ЖС) и «мягких» (МС) сегментов. МС обычно имеет низкую температуру стеклования ( $T_g$ ). По этой причине он придает материалу эластомерные свойства. В отличие от «мягкого» сегмента, ЖС обычно имеет высокую  $T_g$  и выраженную кристалличность, которая придает материалу механическую прочность. Существование разных по химическому составу сегментов приводит к их несмешиваемости и микрофазовому разделению, которое можно описать как диспергирование «жестких» сегментов в матрице «мягких».

Необходимые проводящие, антибактериальные и антитромбатические свойства могут быть достигнуты путём введения в структуру ПУ углеродных нанотрубок, металлических нанопроволок, наночастиц серебра и оксида цинка [2].

Несмотря на большой интерес научного общества к сегментированным полиуретанам (СПУ), всё ещё существует потребность в разработке новых ПУ для медицинских применений. Есть множество преимуществ ПУ перед другими материалами (металлами и их сплавами, керамикой), такие как низкая стоимость, простота обработки, возможность регулировать свойства. Полиуретаны, в силу своих преимуществ, будут продолжать играть важную

роль в биомедицине [1]. В 2012 году объем рынка полиуретана для медицинских целей составлял 1 554 тонны [3].

Одним из основных направлений развития медицины является поиск новых биостабильных полиуретанов. Тем не менее, биоразлагаемые полиуретаны будут по-прежнему изучаться как потенциальные носители лекарственного средства с контролируемым высвобождением, перевязочные материалы для ран, каркасы в инженерии мягких тканей. Однако еще предстоит провести много исследований по контролю скорости деградации, биосовместимости как ПУ, так и продуктов их деградации. Биоактивные или функционализированные полиуретаны идеально подходят для применения в тканевой инженерии, но вопрос в эффективности и правильности функционирования остаётся открытым [1].

Наиболее распространёнными полиолами для синтеза полиуретанов, применяемых в биомедицине, являются полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поли(ε-капролактон) (ПКЛ). ПЭГ и ПКЛ являются биосовместимыми и биоразлагаемыми материалами. Кроме того, ПЭГ обладает гемосовместимостью и способен к адсорбции белков. Таким образом, синтез новых биосовместимых сегментированных полиуретанов для медицинских целей на основе ПЭГ и ПКЛ в качестве «мягких» сегментов является **актуальной задачей.**

**Целью исследования** являются синтез сегментированного полиуретана с «гибким» блоком на основе поли(ε-капролактона), получение нанокомпозитных полимерных плёнок на основе СПУ и двухмерных наноматериалов на основе  $Ti_3C_2$  (MXene) и исследование их свойств; разработка методики синтеза нового полиуретана на основе ПЭГ, ГМДИ и ГМДА с тетрааммониевым диолом в структуре ПУ и исследование свойств полученных ПУ.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- 1) Определить влияние природы инициатора на полимеризацию с раскрытием цикла ε-капролактона и молекулярно-массовые характеристики и функциональность синтезируемых поли(ε-капролактон)диолов;
- 2) Определить влияние параметров реакции поликонденсации на глубину превращения и среднечисловую степень полимеризации сегментированных полиуретанов на основе поликапролактондиолов;
- 3) Установить влияние природы гибкого блока на термические свойства синтезированных полиуретанов.
- 4) Получить нанокомпозитные полимерные пленки на основе сегментированных полиуретанов с олигокапролактонами в качестве «гибких» блоков наполненных наночастицами карбида титана и изучить морфологию пленок.

5) Разработать метод синтеза полиуретанов с гидрофильными диолами, содержащих катионный и анионный центры.

В ходе магистерской диссертации реакцией поликонденсации синтезированы две серии сегментированных полиуретанов (СПУ). Первая – на основе поликапролактондиола (ПКЛ) с молекулярной массой от 690 г/моль до 2 700 г/моль, метилendiизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БДО) как удлинителя цепи; вторая – на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярными массами 400, 1 000 и 2 000 г/моль, гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), гексаметилендиамина (ГМДА), как удлинителя цепи, и с гидрофильным диолом, содержащим катионные и анионные центры. Химическая структура синтезированных многоблочных сополимеров подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) определены температуры фазовых переходов для серии ПУ на основе ПКЛ, МДИ и БДО и температуры термической деструкции для двух серий ПУ. Молекулярно-массовые характеристики ПУ определены методом гель-проникающей хроматографии. Были получены нанокомпозитные полимерные плёнки СПУ и MXene. С помощью оптической микроскопии показана морфологическая структура полученных плёнок. Проведенные исследования позволили выявить основные корреляции между химической структурой синтезированных СПУ и их свойствами.

**Практическая значимость:** полученные сегментированные полиуретаны на основе ПКЛ, МДИ и БДО в дальнейшем могут быть использованы для создания нанокомпозитных покрытий на основе MXenes/СПУ на титановых имплантатах, что позволит улучшить биосовместимость, биоминерализацию и механические свойства нанокомпозитных покрытий; ПУ на основе ПЭГ, ГМДИ, ГМДА и гидрофильных диолов, содержащих катионные и анионные центры, могут быть использованы для создания биосовместимых полимерных контейнеров на основе модифицированных полиуретановых нановолокон для инкапсулирования островковых клеток поджелудочной железы.

## АНАТАЦЫЯ

Магістэрская дысертацыя складаецца з 68 старонак, у тым ліку 41 малюнкаў, 9 табліц і 30 літаратурных крыніц.

**Ключавыя словы:** сегментаваны поліўрэтан, полі(ε-капралактон), поліэтыленгліколь, біяматэрыялы, дыізоціанат.

**Аб'екты даследаванняў:** полі(ε-капралактон), поліўрэтан на аснове полі(ε-капралактону), МДІ і БДА, паліўрэтана на аснове ПЭГ, ГМДІ і ГМДА.

Поліўрэтаны (ПУ) з'яўляюцца шырока выкарыстанымі матэрыяламі. Дзякуючы разнастайнасці хімічных складаў і ўласцівасцяў, гэты клас палімераў знайшоў шырокае прымяненне ў шэрагу тэхналагічных абласцей, такіх як аўтамабілебудаўніцтва, сінтэтычныя валокны, пакрыцці, будаўнічыя матэрыялы. Пры сінтэзе сегментаваных поліурэтанаў (СПУ) можна рэгуляваць механічныя і фізічныя ўласцівасці дзякуючы змене складу і суадносінаў «цвёрдых» і «мяккіх» сегментаў. У апошнія гады, дзякуючы сваёй выдатнай хімічнай стабільнасці, біясумяшчальнасці і нізкай цытатаксічнасці, поліўрэтаны шырока выкарыстоўваюцца ў біямедыцынскіх прыкладаннях.

Для медыцынскіх мэтай выкарыстоўваюць тэрмопластычны поліўрэтан, які з'яўляецца сопалімерам з блочнай структурай, якая складаецца з «цвёрдых» (ЦС) і «мяккіх» (МС) сегментаў. МС звычайна мае нізкую тэмпературу шклавання ( $T_{\text{ш}}$ ). Па гэтай прычыне ён надае матэрыялу эластомерныя ўласцівасці. У адрозненне ад «мякакага» сегмента, ЦС звычайна мае высокую  $T_{\text{ш}}$  і выразную крышталічнасць, якая надае матэрыялу механічную трываласць. Існаванне розных па хімічным складу сегментаў прыводзіць да іх нязмеснасці і мікрафазаваму падзелу, які можна апісаць як дыспергаванне «цвёрдых» сегментаў у матрыцы «мяккіх».

Неабходныя праводзячыя, антыбактэрыяльныя і антытрамбатычныя ўласцівасці могуць быць дасягнуты шляхам уключэння ў структуру ПУ вугляродных нанатрубак, металічных нананаводаў, наначастак срэбра і аксиду цынку. Нягледзячы на вялікі інтарэс навуковага грамадства да сегментаваных поліўрэтанаў (СПУ), усё яшчэ існуе патрэба ў распрацоўцы новых ПУ для медыцынскіх прымяненняў. Ёсць шмат пераваг ПУ перад іншымі матэрыяламі (металамі і іх сплавамі, керамікай), такія як нізкі кошт, прастата апрацоўкі, магчымасць рэгуляваць уласцівасці. Поліўрэтаны, у сілу сваіх пераваг, будуць працягваць адыгрываць важную ролю ў біямедыцыне. У 2012 годзе аб'ём рынку поліўрэтана для медыцынскіх мэтай складаў 1 554 тоны.

Адным з асноўных напрамкаў развіцця медыцыны – гэта пошук новых біястабільных поліўрэтанаў. Тым не менш, біяраскладальныя поліўрэтаны будуць па-ранейшаму вывучацца як патэнцыйныя носьбіты лекавых сродкаў з

кантраляваным вызваленнем, перавязачныя матэрыялы для ран, каркасы ў інжынерыі мяккіх тканін. Аднак яшчэ трэба правесці шмат даследаванняў па кантролю хуткасці дэградацыі, біясумяшчальнасці як ПУ, так і прадуктаў іх дэградацыі. Біяактыўныя або функцыяналізаваныя поліўрэтаны ідэальна падыходзяць для прымянення ў тканкавай інжынерыі, але пытанне аб эфектыўнасці і правільнасці функцыяналізацыі застаецца адкрытым.

Найбольш распаўсюджанымі паліёламі для сінтэзу поліўрэтанаў, якія прымяняюцца ў біямедыцыне, з'яўляюцца поліэтыленгліколь (ПЭГ) і полі(ε-капролактон) (ПКЛ). ПЭГ і ПКЛ з'яўляюцца біясумяшчальнымі і біяраскладанымі матэрыяламі. Акрамя таго, ПЭГ валодае гемасумяшчальнасцю і здольны да адсорбцыі бялкоў. Такім чынам, сінтэз новых біясумяшчальных сегментаваных поліўрэтанаў для медыцынскіх мэтаў на аснове ПЭГ і ПКЛ у якасці «мяккіх» сегментаў з'яўляецца **актуальнай задачай**.

**Мэтай даследавання** з'яўляецца сінтэз сегментаванага поліўрэтана з «гнуткім» блокам на аснове полі(ε-капролактона), атрыманне нанакампазітных палімерных плёнкаў на аснове СПУ і двухмерных нанаматэрыялаў на аснове  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  ( $\text{MXene}$ ) і даследаванне іх уласцівасцяў; распрацоўка метадыкі сінтэзу новага поліўрэтана на аснове ПЭГ, ГМДІ і ГМДА з тетраамоніевым дыёлам у структуры ПУ і даследаванне ўласцівасцяў атрыманага ПУ.

Для дасягнення пастаўленай мэты неабходна вырашыць наступныя **задачы**:

1) Вызначыць уплыў прыроды ініцыятара на палімеразацыю з раскрыццём цыклу ε-капролактону і малекулярна-масавыя характарыстыкі і функцыянальнасць сінтэзаваных полі(ε-капролактон)дыёлаў;

2) Вызначыць уплыў параметраў рэакцыі поліканденсацыі на глыбіню ператварэння і сярэднялікавую ступень палімеразацыі сегментаваных поліўрэтанаў на аснове полікапролактондыёлаў;

3) Усталяваць уплыў прыроды «гнуткага» блока на тэрмічныя ўласцівасці сінтэзаваных поліўрэтанаў.

4) Атрымаць нанакампазітныя палімерныя плёнкі на аснове сегментаваных поліўрэтанаў з алігакапролактонам у якасці «гнуткіх» блокаў, напоўненых наналістамі карбіда тытана, і вывучыць морфалогію плёнак.

5) Распрацаваць метады сінтэзу поліўрэтанаў з гідрафільнымі дыёламі, якія змяшчаюць катыённыя і аніённыя цэнтры.

У ходзе магістарскай дысертацыі рэакцыяй поліканденсацыі сінтэзаваны дзве серыі сегментаваных поліўрэтанаў (СПУ). Першая – на аснове полікапролактондыёла (ПКЛ) з малекулярнай масай ад 690 г/моль да 2 700 г/моль, метылендызацыяната (МДІ) і 1,4-бутандыёла (БДО) як падоўжвальніка цэпы; другая – на аснове поліэтыленгліколя (ПЭГ) з малекулярнымі масамі 400, 1 000 і 2 000 г/моль, гексаметылендызацыяната

(ГМДІ), гексаметилендіаміна (ГМДА) як падоўжвальніка цэпы, і з гідрафільным дыёлам, які змяшчае катыённыя і аніённыя цэнтры. Хімічная структура сінтэзаваных шматблочных сопалімероў пацверджана метадамі ІК- і ЯМР-спектраскапіі. Метадамі дыферэнцыяльнай скануючай каларыметрыі (ДСК) і тэрмагравіметрычнага аналізу (ТГА) вызначаны тэмпературы фазавых пераходаў для серыі ПУ на аснове ПКЛ, МДІ і БДО, а таксама тэмпературы тэрмічнай дэструкцыі для двух серый ПУ. Малекулярна-масавыя характарыстыкі ПУ вызначаны метадам гел-перанікальнай храматаграфіі. Былі атрыманы нанакампазітныя палімерныя плёнкі СПУ і MXene. З дапамогай аптычнай мікраскопіі паказана марфалагічная структура атрыманыя плёнак. Праведзеныя даследаванні дазволілі выявіць асноўныя карэляцыі паміж хімічнай структурай сінтэзаваных СПУ і іх уласцівасцямі.

**Практычная значнасць:** атрыманыя сегментаваныя поліўрэтаны на аснове ПКЛ, МДІ і БДО ў далейшым могуць быць выкарыстаны для стварэння нанакампазітных пакрыццяў на аснове MXenes/СПУ на тытанавых імплантатах, што дазволіць палепшыць біясумяшчальнасць, біямінералізацыю і механічныя ўласцівасці нанакампазітных пакрыццяў; ПУ на аснове ПЭГ, ГМДІ, ГМДА і гідрафільных дыёлаў, якія ўтрымліваюць катыённыя і аніённыя цэнтры, могуць быць выкарыстаны для стварэння біясумяшчальных палімерных кантэйнераў на аснове мадыфікаваных поліўрэтанавых нановалакан для інкапсуляцыі астраўковых клетак падстраўнікавай залозы.

## ANNOTATION

The master's thesis consists of 68 pages, including 41 figures, 9 tables and 30 literary sources.

**Keywords:** segmented polyurethanes, poly( $\epsilon$ -caprolactone), polyethylene glycol, biomaterials, diisocyanate.

**Objects of research:** poly( $\epsilon$ -caprolactone), polyurethane based on poly( $\epsilon$ -caprolactone), MDI and BDO, polyurethane based on PEG, HMDI and HMDA.

Polyurethanes (PU) are widely used materials. Due to the variety of chemical compositions and properties, this class of polymers has found wide application in a number of technological fields, such as automotive, synthetic fibers, coatings, and building materials [1]. In the synthesis of segmented polyurethanes (SPU), mechanical and physical properties can be adjusted by changing the composition and ratio of «hard» and «soft» segments. In recent years, due to their excellent chemical stability, biocompatibility, and low cytotoxicity, polyurethanes have been widely used in biomedical applications [2].

For medical purposes, thermoplastic polyurethane is used, which is a copolymer with a block structure consisting of «hard» (HS) and «soft» (SS) segments. SS usually has a low glass transition temperature ( $T_g$ ). For this reason, it gives the material elastomeric properties. Unlike the «soft» segment, HS usually has a high  $T_g$  and pronounced crystallinity, which gives the material mechanical strength. The existence of segments with different chemical compositions leads to their immiscibility and microphase separation, which can be described as the dispersion of «hard» segments in a matrix of «soft» ones.

The necessary conductive, antibacterial, and antithrombotic properties can be achieved by introducing carbon nanotubes, metal nanowires, silver nanoparticles, and zinc oxide into the PU structure [2].

Despite the great interest of the scientific community in segmented polyurethanes (SPU), there is still a need to develop new PU for medical applications. There are many advantages of PU over other materials (metals and their alloys, ceramics), such as low cost, ease of processing, and the ability to adjust properties. Due to their advantages, polyurethanes will continue to play an important role in biomedicine [1]. The market volume of polyurethane for medical purposes was 1 554 tons in 2012 [3].

One of the main directions of medical development is the search for new biostable polyurethanes. Nevertheless, biodegradable polyurethanes will continue to be studied as potential controlled-release drug carriers, wound dressings, and scaffolds in soft tissue engineering. However, there is still a lot of research to be done to control the rate of degradation and the biocompatibility of both PU and their



degradation products. Bioactive or functionalized polyurethanes are ideally suited for use in tissue engineering, but the question of the effectiveness and correctness of the functionalization remains open [1].

The most common polyols for the synthesis of polyurethanes used in biomedicine are polyethylene glycol (PEG) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL). PEG and PCL are biocompatible and biodegradable materials. In addition, PEG has hemocompatibility and is capable of protein adsorption. Thus, the synthesis of new biocompatible segmented polyurethanes for medical purposes based on PEG and PCL as «soft» segments is an **urgent task**.

**The purpose** of the study is the synthesis of segmented polyurethane with a «flexible» block based on poly( $\epsilon$ -caprolactone), the production of nanocomposite polymer films based on SPU and two-dimensional nanomaterials based on  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (MXene) and the study of their properties; the development of a method for the synthesis of a new polyurethane based on PEG, HMDI and HMDA with tetraammonium diol in the structure of PU and investigation of the properties of the obtained PU.

To achieve this goal, it is necessary to solve the following **tasks**:

- 1) To determine the effect of the nature of the initiator on polymerization with the opening of the  $\epsilon$ -caprolactone cycle and the molecular weight characteristics and functionality of synthesized poly( $\epsilon$ -caprolactone)diols;
- 2) To determine the effect of the parameters of the polycondensation reaction on the depth of transformation and the average degree of polymerization of segmented polyurethanes based on polycaprolactone diols;
- 3) To establish the influence of the nature of the flexible block on the thermal properties of synthesized polyurethanes.
- 4) To obtain nanocomposite polymer films based on segmented polyurethanes with oligocaprolactones as «flexible» blocks filled with titanium carbide nanosheets and to study the morphology of the films.
- 5) To develop a method for the synthesis of polyurethanes with hydrophilic diols containing cationic and anionic centers.

During the master's thesis, two series of segmented polyurethanes (SPU) were synthesized by polycondensation reaction. The first is based on polycaprolactone diol (PCL) with a molecular weight from 690 g/mol to 2 700 g/mol, methylene diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BDO) as a chain extender; the second is based on polyethylene glycol (PEG) with molecular weights of 400, 1 000 and 2 000 g/mol, hexamethylenediisocyanate (HMDI), hexamethylenediamine (HMDA), as a chain extender, and with a hydrophilic diol containing cationic and anionic centers. The chemical structure of the synthesized multiblock copolymers has been confirmed by IR and NMR spectroscopy. Using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), the phase transition temperatures for a

series of PU based on PCL, MDI and BDO and the thermal degradation temperatures for two series of PU were determined. The molecular weight characteristics of PU were determined by gel-penetrating chromatography. Nanocomposite polymer films SPU and MXene were obtained. Using optical microscopy, the morphological structure of the obtained films is shown. The conducted studies have revealed the main correlations between the chemical structure of synthesized SPU and their properties.

**Practical significance:** the obtained segmented polyurethanes based on PCL, MDI and BDO can later be used to create nanocomposite coatings based on MXenes/SPU on titanium implants, which will improve the biocompatibility, biomineralization and mechanical properties of nanocomposite coatings; PU based on PEG, HMDI, HMDA, and hydrophilic diols containing cationic and anionic centers can be used to create biocompatible polymer containers based on modified polyurethane nanofibers for encapsulating pancreatic islet cells.