

## ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.В. Бурдикова, Л.А. Зенитова, С.С. Ившин, А.А. Ившина

Татьяна Владимировна Бурдикова \*, Сергей Сергеевич Ившин, Алина Альбертовна Ившина

Кафедра технологии изделий из пиротехнических и композиционных материалов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: burdickova@yandex.ru \*, ivss5555@mail.ru

Любовь Андреевна Зенитова

Кафедра технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: zenitova@kstu.ru

*В работе представлены результаты исследования влияния добавки наноразмерного детонационного алмаза марки НА-СП на характеристики наполненной полимерной композиции на основе форполимера СКУ ПФЛ-100, производства АО «Казанский завод синтетического каучука», отвержденного 4,4'-метилена-бис-ортохлоранилином. Проведена оценка масштаба гетерогенности углеродного порошка. Показано, что исследуемая добавка позволяет создать достаточно плотную и развитую пространственную структуру в объеме полиуретана. Описан механизм межфазного взаимодействия, происходящего на границе наноалмаз – полиуретан, с учетом ведущей роли частиц наполнителя. Показано возможное химическое взаимодействие между функциональными группами форполимера, отвердителя и частиц исследуемой добавки. Результаты экспериментальных исследований показывают, что при наполнении полиуретановой композиции наноалмазами возможно образование пространственной сетки, которая оказывает влияние как на физико-механические свойства наполненной полиуретановой композиции, так и на ее термическую устойчивость. Установлено, что введение до 1% детонационного алмаза позволяет увеличить прочность и твердость полимера приблизительно в 2 раза. В результате аппроксимации экспериментальных данных получены зависимости второго порядка, описывающие физико-механические характеристики наполненной полиуретановой системы от содержания наноалмазных частиц в диапазоне 0 - 1% (масс.). Результаты термогравиметрического анализа показывают, что введение 1% (масс.) порошка детонационного алмаза позволяет повысить температуру протекания деструктивных процессов приблизительно на 20 °С. Отмечены аномалии в динамике процесса диссоциации наполненного полиуретана. Выдвинуто предположение, что введение детонационного алмаза приводит к иницированию вторичных реакций синтеза с образованием аллофатных и биуретных групп, обладающих низкой температурной стабильностью.*

**Ключевые слова:** полиуретан, наполненная полимерная композиция, композиционный материал, детонационный алмаз, предел прочности, термостойкость

### Для цитирования:

Бурдикова Т.В., Зенитова Л.А., Ившин С.С., Ившина А.А. Влияние наноалмазов на эксплуатационные характеристики наполненных композиционных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 57–62

### For citation:

Burdikova T.V., Zenitova L.A., Ivshin S.S., Ivshina A.A. Effect of nanodiamonds on operational characteristics of filled composite materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 57–62

## EFFECT OF NANODIAMONDS ON OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF FILLED COMPOSITE MATERIALS

T.V. Burdikova, L.A. Zenitova, S.S. Ivshin, A.A. Ivshina

Tatyana V. Burdikova \*, Sergey S. Ivshin, Alina A. Ivshina

Department of Technology of Products from Pyrotechnic and Composite Materials, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: burdickova@yandex.ru \*, ivss5555@mail.ru

Lyubov A. Zenitova

Department of Technology of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: zenitova@kstu.ru

*The paper presents the results of a study evaluating the effect of the addition of nanosized detonation diamond of the NA-SP brand on the characteristics of a filled polymer composition based on SKU PFL-100 prepolymer manufactured by Kazan Synthetic Rubber Plant JSC cured by 4,4'-methylene-bis-orthochloraniline. The scale of heterogeneity of the carbon powder was estimated. It is shown that the studied additive allows you to create a fairly dense and developed structure in a dispersion medium. The discussion of interfacial interaction at the nanodiamond – polyurethane interface is carried out, as well as the influence of the carbon nature of the filler particles. A possible chemical interaction between the functional groups of the prepolymer, hardener and particles of the studied additives is shown. The results of the experimental evaluation show that the combination of chemistry features (the presence of functional groups) and the mechanics of nanodiamond powder affects both the physical and mechanical properties of the filled polyurethane composition and its thermal stability. It was found that the introduction of up to 1% detonation diamond allows to increase the strength and stiffness of the polymer by approximately 2 times. As a result of the approximation of the experimental data, quadratic dependences of the physical and mechanical characteristics of the filled polyurethane system on the content of nanoscale diamonds in the range 0 - 1% (mass.) were obtained. The results of thermogravimetric analysis show that the introduction of 1% (mass.) detonation diamond powder can increase the temperature of destructive processes by about 20 °C. Anomalies in the dynamics of the process of dissociation of filled polyurethane are noted. It has been suggested that the introduction of detonation diamond leads to the initiation of secondary synthesis reactions with the formation of allophate and biuret groups with low temperature stability.*

**Key words:** filled polymer composition, composite material, detonation diamond, polyurethane, tensile strength, heat resistance

### ВВЕДЕНИЕ

Детонационный алмаз представляет собой уникальное углеродсодержащее вещество, обладающее рядом ценных свойств, как модификатор полимерных систем: наноразмерность и наличие развитой активной поверхности.

Основным методом получения частиц наноалмаза остается фазовое превращение углерода при повышенных температурах (до 1600 °С) и давлении (~6 ГПа) во фронте детонационной волны [1-3]. Крайне неравновесные условия формирования и очень большие скорости роста обуславливают образование алмазов с уникальными физико-химиче-

скими свойствами. Образуется дефектная структура алмазной фазы, в которой, наряду с вакансиями в кристаллической решетке и разорванными связями, в виде примесей имеются включенные атомы химических элементов, присутствующих во взрывчатом веществе [1, 2, 4].

Очищенный тем или иным способом от неалмазных углеродных компонентов и от основной части неуглеродных примесей (металлов, оксидов, карбидов и пр.) детонационный алмаз представляет собой порошок, который содержит агрегаты первичных частиц различных размеров и разной прочности [1, 2, 5].

Структуру элементарной частицы детонационного алмаза можно представить в виде трех основных уровней:

- 1) алмазное ядро;
- 2) углеродная оболочка (так называемый, луковичный углерод);
- 3) поверхностные функциональные группы [1-5].

В настоящее время особое внимание в качестве конструкционных полимерных материалов уделяется литьевым полиуретанам (ПУ). Из них изготавливают детали транспорта, валы, шестерни и т.д. Особый интерес представляет применение ПУ в производстве вибростойких деталей и уплотнительных элементов, к которым предъявляются требования по стойкости к тепловым и механическим воздействиям [6, 7]. Разнообразие химического строения и свойств ПУ эластомеров определяет перспективность их применения в качестве матрицы при получении наполненных КМ, в том числе тонкослойных.

Исходя из выше изложенного, введение в полиуретаны детонационного алмаза приведет к образованию новых пространственных структур, образованных межфазным слоем, свойства которого отличаются от свойств исходного полимера.

Целью данной работы было исследование влияния добавки детонационного алмаза на эксплуатационные характеристики полиуретанов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования рассмотрена литьевая полиуретановая композиция, наполненная порошком ультрадисперсного детонационного алмаза марки НА-СП. Для получения ПУ-композиции применялся форполимер СКУ ПФЛ-100, (АО «Казанский завод синтетического каучука»), отвердитель 4,4'-метилтен-бис-ортохлоранилин (МОСА).

Порошок детонационного алмаза подвергался предварительной сушке при температуре 60 °С до постоянной массы. Форполимер также подвергался предварительному термостатированию при температуре 60 °С в течение 1 ч, после чего в него добавлялся отвердитель, количество которого определялось следующим соотношением

$$M = \frac{\%NCO \cdot \text{ЭВ} \cdot K}{42,02}, \quad (1)$$

где: M – количество отвердителя, массовых частей на 100 массовых частей преполимера, % NCO – содержание NCO-групп в преполимере, ЭВ – эквивалентный вес отвердителя (для МОСА – 133,5), K – коэффициент стехиометрии.

После чего в полученную композицию вводился дисперсный наполнитель в виде суспензии в ацетоне. Полученная полимерная масса вакуумировалась при температуре 80 °С и давлении 5 кПа в течение 30 мин, после чего заливалась в прямоугольные формы. После полного отверждения наполненной композиции из нее изготавливались образцы типа С (ISO 20753:2008).

Оценка физико-механических показателей осуществлялась с использованием универсальной испытательной машины «Quasar 100» со скоростью нагружения 10 мм/мин (ГОСТ 270-75). Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялся на приборе TG 209 F1 фирмы "Netzsch" (Германия). Исследование дисперсионного состава порошка детонационного алмаза осуществлялось с использованием лазерного анализатора размеров частиц HORIBA LA 950.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Производимые и исследуемые порошки детонационного алмаза представляют собой фрактальные агрегатные структуры, состоящие из скоплений размером 200 нм, обладающие довольно высокой прочностью связи между элементарными частицами [1, 2].

Дисперсионный состав исследуемого порошка обладает унимодальным распределением в диапазоне 5-30 мкм, что может быть обусловлено технологией очистки получаемого детонационного алмаза в водной среде. В результате абсорбции молекул воды поверхностным слоем луковичного углерода образуются первичные конгломераты частиц порошка, которые в последствии образуют иерархическую структуру агломератов, образованных в результате химического и электростатического (первичные агломераты), а также ван-дер-ваальсовского (вторичные агломераты) взаимодействия [1, 2].

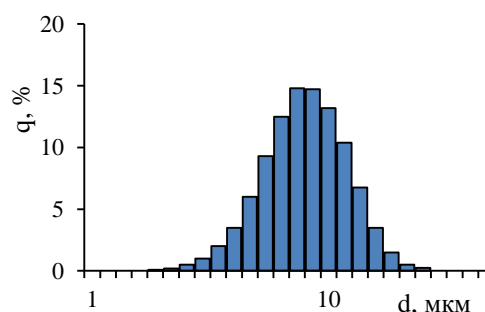


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц порошка детонационного алмаза по размерам

Fig. 1. Differential particle size distribution curve of detonation diamond powder

Использование полидисперсных наполнителей в составе полимерных композиционных материалов, к которым принадлежат наполненные полиуретановые системы, является наиболее предпочтительным. С точки зрения механики рассматриваемых явлений, комбинация частиц различных фракций позволяет получить более развитую и плотную структуру перколяционного кластера. Наибольшая плотность пространственной решетки, получаемой свободным заполнением, соответствует объемноцентрированной кубической структуре с координационным числом равным восьми [8]. При этом, наилучшее взаимодействие обеспечивается при отношении размера наибольшей фракции к наименьшей равного шести [9], что наблюдается в случае исследуемого порошка ( $30 \text{ мкм}/5 \text{ мкм} = 6$ ).

Важной особенностью детонационного алмаза является наличие функциональных групп на поверхности частиц. Исследования свидетельствуют о наличии трех типов связей: ОН групп, карбоксильных СООН групп и углеводородных С-Н групп. Последние при взаимодействии с водой образуют двойной электрический слой, что связано с отрицательным электронным сродством с гидрогенизированной поверхностью алмаза [1, 2]. В результате введения порошка детонационного алмаза в состав полиуретана можно ожидать формирование комплексного взаимодействия на границе полимер-частица с образованием ионных и ковалентных связей между группами -NCO (форполимер) и -ОН (частица наполнителя), а также -NH<sub>2</sub> (отвердитель), -СООН (частица наполнителя), взаимоуравновешивающих соотношение функциональных групп в системе полимер-отвердитель.

Результаты исследования показывают, что повышение концентрации частиц детонационного алмаза в полиуретановой композиции приводит к увеличению физико-механических свойств наполненной системы (рис. 2).

Наибольшее значение физико-механических характеристик зафиксировано при введении 1% (масс.) детонационного алмаза, что соответствует увеличению предела прочности материала в 2,07 раза и Модуля Юнга в 2,86 раза. Для сравнения, введение в качестве добавок углеродных нанотрубок оказывает негативное влияние на прочностные характеристики ввиду ярко выраженной анизотропии [10] и невозможности межфазного взаимодействия из-за отсутствия функциональных групп [11]. При этом стоимость одного грамма детонационного алмаза по состоянию на 2020 г в 1,4 раза ниже графеновых нанотрубок отечественного производства [12, 13].

В результате аппроксимации экспериментальных данных получены зависимости второго порядка, описывающие физико-механические характеристики наполненной полиуретановой системы от содержания детонационного алмаза в диапазоне 0-1% (масс.):

$$\sigma = 0,4139\omega^2 + 4,0412\omega + 3,1007; \quad (2)$$

$$E = -20,824\omega^2 + 32,376\omega + 8,052; \quad (3)$$

$$\varepsilon = -145,88\omega^2 + 309,98\omega + 585,47. \quad (4)$$

Введение в состав полиуретана добавок nanoалмаза оказало влияние на термостойкость наполненной полимерной композиций (рис. 3).

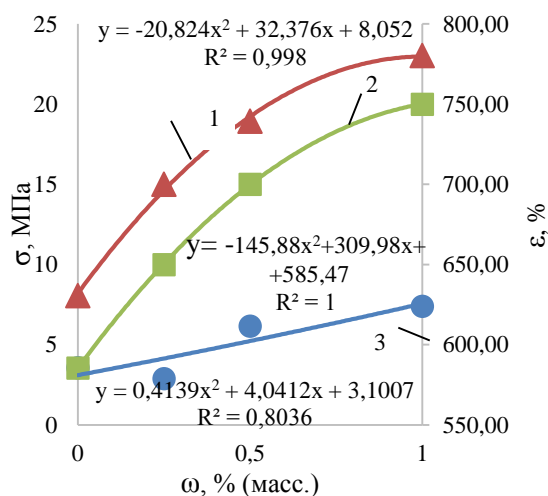


Рис. 2. Влияние концентрации детонационного алмаза на физико-механические свойства наполненной полиуретановой композиции: 1 – модуль упругости, 2 – относительная деформация, 3 – предел прочности на растяжение

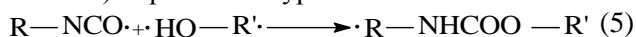
Fig. 2. Effect of concentration of detonation diamond on the physical and mechanical properties of filled polyurethane composition: 1 - elastic modulus, 2 - relative deformation, 3 - ultimate tensile strength

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что введение 1% (масс.) порошка детонационного алмаза позволяют повысить на ~20 °С температуру протекания деструктивных процессов. При содержании наноразмерных частиц в количестве 0,5% (масс.) происходит снижение пороговых значений температур вплоть до 10% потери массы образцов, однако в дальнейшем наблюдается повышение уровня температур убыли масс до 20% относительно ненаполненных образцов. Данные отклонения коррелируют с изменением физико-механических свойств рассматриваемой наполненной системы, что может свидетельствовать об отсутствии связей между кластерами структур, образованных частицами детонационного алмаза, образуя зоны избыточной концентрации напряжений, приводящих к преждевременной деструкции.

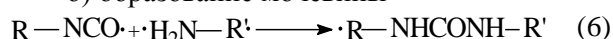
Помимо этого, зафиксировано anomальное снижение температуры достижения 10% убыли массы при 1%-ой концентрации детонационного алмаза.

Рассмотрим основные реакции, протекающие в синтезе полиуретанов [14-18]:

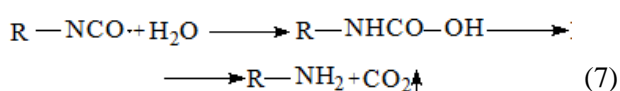
а) образование уретана



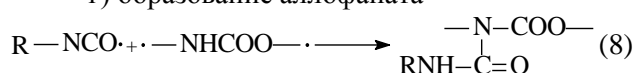
б) образование мочевины



в) взаимодействие с водой



г) образование аллофаната



д) образование биурета

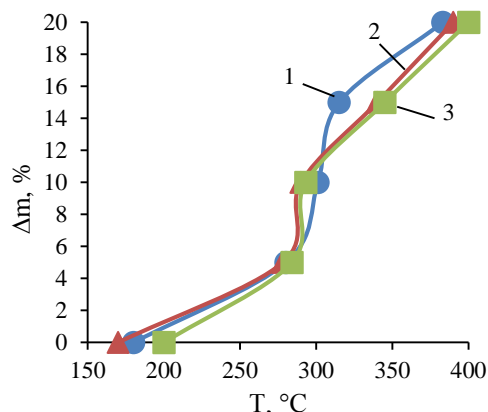
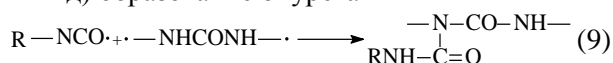


Рис. 3. Влияние концентрации порошка детонационного алмаза на термическую устойчивость наполненной полиуретановой композиции: 1 – концентрация порошка 0%, 2 – концентрация порошка 0,5%, 3 – концентрация порошка 1%  
Fig. 3. Effect of concentration of detonation diamond powder on the thermal stability of filled polyurethane composition: 1 – concentration of powder 0%, 2 – concentration of powder 0.5%, 3 – concentration of powder 1%

Для получения полиуретана идеальной линейной структуры во время синтеза необходимо исключить реакции (7-9). Введение в такую структуру частиц с активными функциональными группами может сместить баланс в результате взаимо-

действия с функциональными группами отвердителя, что может привести к уменьшению количества изоцианатных групп [19, 20]. Можно предположить, что образуется дефектная сетка за счет уменьшения уретановых и мочевиновых групп основной цепи, что должно привести к уменьшению прочности и стойкости к повышенным температурам. С другой стороны, также образуется новая сетка за счет гидроксильных групп наполнителя и изоцианатных групп форполимера, хотя, конечно, в меньшей степени, но она может упрочнять полимер. Недостаточная термостойкость может произойти от нерегулярной сетки за счет недостатка изоцианатных групп, которая не компенсируется сеткой от гидроксидов наноалмаза. Кроме того, может идти реакция с кислотными группами наполнителя, приводящая к пенообразованию за счет выделяющегося диоксида углерода, что будет способствовать снижению эксплуатационных характеристик наполненного полимера.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований определен дисперсный состав детонационного алмаза марки НА-СП. Определены зависимости влияния концентрации наноалмазной добавки на физико-механические свойства наполненной полимерной системы на примере полиуретана на основе форполимера марки СКУ-ПФЛ-100. Наибольшее значение физико-механических характеристик зафиксировано при введении 1% (масс.) детонационного алмаза, что соответствует увеличению предела прочности материала в 2,07 раза и Модуля Юнга в 2,86 раза. Установлено, что введение детонационного алмаза неоднозначно влияет на термостойкость наполненной полиуретановой композиции, в результате инициирования протекания вторичных реакций синтеза. Показано, что введение 1% добавки способно повысить температуру начала деструкции на 20 °С. Таким образом, введение наноуглеродной добавки в виде наноалмазов в полиуретаны приводит к улучшению эксплуатационных характеристик материалов на их основе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 18-29-18051).*

*This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-29-18051).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вуль А.Я., Шендерова О.А. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. М.: Изд-во ФТИ им. А. Ф. Иоффе. 2016. 379 с.

## REFERENCES

1. Vul A. Ya., Shenderova O.A. Detonation nanodiamonds. Technology, structure, properties and applications. M.: Izdvo FTI im. A.F. Ioffe. 2016. 379 p. (in Russian).

- Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications. Ed. by J.-Ch. Arnault. 2017. ScienceDirect. 476 p. DOI: 10.1016/C2015-0-01721-X.
- Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Паркаева С.А., Спицын Б.В.** Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии. *Сорбц. и хроматограф. проц.* 2008. Т. 8. В. 1. С. 66-74.
- Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., Яковлев Р.Ю.** Химическое модифицирование поверхности детонационного наноалмаза. М.: Отдел печати Хим. ф-та МГУ им. М.В.Ломоносова. 2019. 94 с.
- Денисов С.А., Спицын Б.В.** Газофазный метод очистки продуктов детонационного синтеза наноалмаза от неалмазных форм углерода и не углеродных примесей. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2009. Т. 23. № 9 (102). С. 71-76.
- Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д., Самуилов А.Я.** Влияние различных фенольных соединений на термомеханические свойства литьевых полиуретанов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. №7. С. 100-102.
- Мазурин В.Л.** Полиуретан как конструкционный материал XXI века. *Научно-техн. вед. СПбГПУ.* 2013. № 2 (171). С. 165-170.
- Бобрышев А.Н., Зубарев П.А., Кувшинов П.И., Лакно А.В.** Анализ распределения наполнителя в структуре композитов. *Интернет-вестн. ВолгГАСУ. Сер.: Политем.* 2012. Вып. 1(20). Точка доступа: [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/BobryshevZubarevKuvshinovLakhno-2012\\_\\_1\\_20.pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/BobryshevZubarevKuvshinovLakhno-2012__1_20.pdf)
- Чулков В.П., Архангельский В.Ю., Вареных Ф.Х., Джангириян В.Г.** Основные процессы и аппараты пиротехнической технологии. Сергиев Посад: Изд-во «Весь Сергиев Посад». 2009. 528 с.
- Абдуллин И.А., Ившин С.С., Федоров Ю.И., Кравченко Э.Ф.** Влияние добавки углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики высоконаполненных полимерных систем. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2016. Т. 19. № 18. С. 39-40.
- Рябов С.А., Минеев А.Е.** Изучение полимерных композитов на основе полиуретанового связующего и углеродных нанотрубок функционализированных метилдиэтанолламинном и триэтанолламинном. *Новации в области естественных и математических наук. Сб. науч. тр. по итогам междунар. науч.-практ. конф. № 2.* Рязань. 2017. С. 16-19.
- <http://sktb-technolog.ru/chemical/nanodiamonds/>
- <https://shop.ocsial.com/russia/>
- Саундерс Дж.Х., Фриш К.К.** Химия полиуретанов. М.: Химия. 1968. 470 с.
- Oertel G.** Polyurethane handbook. Munich: Hanser Publishers. 1994. 688 p. DOI: 10.1002/acp.1994.010450518.
- Randall D., Lee S.** The polyurethane book. J. Wiley. 2002. 477 p.
- Szycher M.** Szycher's Handbook of Polyurethanes. CRC Press. 1999. 696 p. DOI: 10.1201/9781482273984.
- Caraculacu A.A., Coseri S.** Isocyanate in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 799-851. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00033-2.
- Майер-Вестус У.** Полиуретаны: покрытия, клеи и герметики. М.: «Пэйнт-Медиа». 2009. 399. с.
- Petrovic Z.S., Ferguson J.** Polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.* 1992. V. 16. P. 695-836. DOI: 10.1016/0079-6700(91)90011-9.
- Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications. Ed. by J.-Ch. Arnault. 2017. ScienceDirect. 476 p. DOI: 10.1016/C2015-0-01721-X.
- Belyakova L.D., Larionov O.G., Parkaev S.A., Spitsyn B.V.** The study of surface chemistry of ultrafine diamond by gas chromatography. *Sorbts.Khromatograf. Prots.* 2008. V. 8. N 1. P. 66-74 (in Russian).
- Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Yakovlev R.Yu.** Chemical modification of the surface of detonation nanodiamonds. М.: Otdel pechati khim. f-ta MGU im. M.V. Lomonosova. 2019. 94 p. (in Russian).
- Denisov S.A., Spitsyn B.V.** Gas-phase method of purification of detonation synthesis products of nanodiamond from non-diamond forms of carbon and non-carbon impurities. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 23. N 9 (102). P. 71-76 (in Russian).
- Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ya.D., Samuilov A.Ya.** The effect of various phenolic compounds on the thermomechanical properties of injection polyurethanes. *Vestn. Kазan. Tekhnol. Un-ta.* 2012. N 7. P. 100-102 (in Russian).
- Mazurin V.L.** Polyurethane as a structural material of the XXI century. *Nauch.-tekhn. ved. SPbGTU.* 2013. N 2 (171). P. 165-170 (in Russian).
- Bobryshev A.N., Zubarev P.A., Kuvshinov P.I., Lakhno A.V.** Analysis of the distribution of filler in the structure of composites. *Internet-vestn.VolgGASU. Ser.: Politem.* 2012. N 1 (20). (in Russian). Access Point: [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/BobryshevZubarevKuvshinovLakhno-2012\\_\\_1\\_20.pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/BobryshevZubarevKuvshinovLakhno-2012__1_20.pdf).
- Chulkov V.P., Arkhangelsky V.Yu., Varenikh F.Kh., Dzhangiryan V.G.** The main processes and devices of pyrotechnic technology. *Sergiev Posad: Izd-vo "Ves' Sergiev Posad".* 2009. 528 p. (in Russian).
- Abdullin I.A., Ivshin S.S., Fedorov Yu.I., Kravchenko E.F.** The effect of carbon nanotube additives on the physicochemical characteristics of highly filled polymer systems. *Vestn. Kазan. Tekhnol.Un-ta.* 2016. V. 19. N 18. P. 39-40 (in Russian).
- Ryabov S.A., Mineev A.E.** The study of polymer composites based on polyurethane binder and carbon nanotubes functionalized methyldiethanolamine and triethanolamine. *Innovations in the field of natural and mathematical sciences. Sb. nauch. tr. po itogam mezhdunar. nauch.-prakt. konf. N 2.* Ryazan. 2017. P. 16-19 (in Russian).
- <http://sktb-technolog.ru/chemical/nanodiamonds/>
- <https://shop.ocsial.com/russia/>
- Saunders J.H., Frisch K.K.** Chemistry of Polyurethanes. М.: Khimiya. 1968. 470 p. (in Russian).
- Oertel G.** Polyurethane handbook. Munich: Hanser Publishers. 1994. 688 p. DOI: 10.1002/acp.1994.010450518.
- Randall D., Lee S.** The polyurethane book. J. Wiley. 2002. 477 p.
- Szycher M.** Szycher's Handbook of Polyurethanes. CRC Press. 1999. 696 p. DOI: 10.1201/9781482273984.
- Caraculacu A.A., Coseri S.** Isocyanate in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 799-851. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00033-2.
- Meyer-Westus U.** Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants. М.: Paint Media. 2009. 399 p. (in Russian).
- Petrovic Z.S., Ferguson J.** Polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.* 1992. V. 16. P. 695-836. DOI: 10.1016/0079-6700(91)90011-9.

Поступила в редакцию (Received) 08.05.2020  
Принята к опубликованию (Accepted) 25.03.2021