

doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-1-10-17

УДК 681.7.03; 667.6; 54.056

Оптические композиты на основе органических полимеров и полупроводниковых пигментов

Валерий Михайлович Волинкин¹, Сергей Константинович Евстропьев²✉,
Дмитрий Владимирович Булыга³, Артем Владимирович Морковский⁴,
Станислав Сергеевич Пашин⁵, Константин Владимирович Дукельский⁶,
Антон Владимирович Бурдин⁷, Игорь Борисович Бондаренко⁸

^{1,2,6,7} АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт
им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^{4,5} Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Самара, 443010, Российская
Федерация

⁸ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. профессора М.А. Бонч-
Бруевича, Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация

¹ Vvolynkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>

² evstropiev@bk.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

³ dmbulyga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

⁴ artuom.igrun@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3461-3350>

⁵ pashinstanislav@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-7898-974X>

⁶ kdukel@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

⁷ bourdine-av@psuti.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8737-5486>

⁸ igorlitmo@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9857-7200>

Аннотация

Предмет исследования. Представлены результаты разработки оптических органо-неорганических композиционных материалов, которые обладают высоким поглощением света в видимой части спектра и высоким отражением в ближней инфракрасной области спектра. Такие оптические материалы используются в качестве покрытий в промышленности и строительстве. **Метод.** Для создания оптических композитов использованы эпоксидные и эпоксидно-полиуретановые полимерные матрицы, содержащие неорганические полупроводниковые частицы (CuS, PbS, Fe₃O₄). При получении однородных композиционных материалов применены высокодисперсные порошки неорганических пигментов. Синтез дисперсных порошков сульфидов меди (CuS) и свинца (PbS) осуществлен методом химического осаждения из растворов в присутствии органического стабилизатора. Исследования кристаллической структуры и морфологии порошков неорганических пигментов выполнены методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Микротвердость по Виккерсу полученных композитов определена с помощью прибора ПМТ-3.

Основные результаты. На основании данных рентгенофазового анализа выполнен расчет среднего размера кристаллитов по формуле Шеррера. Установлено, что свежесоздаваемые порошки CuS и PbS состоят из нанокристаллов, имеющих размер 11–20 нм. Данные оптической микроскопии свидетельствуют о формировании в порошках агрегатов полупроводниковых нанокристаллов. Эксперименты продемонстрировали, что все синтезированные композиты обладают низким коэффициентом отражения (менее 0,06) в видимой части спектра и повышенным коэффициентом отражения в ближней инфракрасной области спектра (0,13–0,15 и более). Результаты исследования показали, что применение эпоксидно-полиуретановых полимерных матриц обеспечивает большую микротвердость композиционных материалов, по сравнению с композитами на основе эпоксидных полимеров. Наибольшие значения микротвердости наблюдались в композиционных материалах на основе эпоксидно-полиуретановых полимеров, содержащих высокодисперсные частицы Fe₃O₄.

Практическая значимость. Полученные в работе органо-неорганические композиты могут быть использованы в промышленности и строительстве в качестве материала черных светопоглощающих покрытий, которые характеризуются повышенным коэффициентом отражения света в ближней инфракрасной области спектра и высокой микротвердостью.

© Волинкин В.М., Евстропьев С.К., Булыга Д.В., Морковский А.В., Пашин С.С., Дукельский К.В., Бурдин А.В.,
Бондаренко И.Б., 2022

Ключевые слова

эпоксидный полимер, полиуретан, PbS, CuS, магнетит

Ссылка для цитирования: Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Булыга Д.В., Морковский А.В., Пашин С.С., Дукельский К.В., Бурдин А.В., Бондаренко И.Б. Оптические композиты на основе органических полимеров и полупроводниковых пигментов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22, № 1. С. 10–17. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-1-10-17

Optical composites based on organic polymers and semiconductor pigments

Valery M. Volynkin¹, Sergey K. Evstropiev²✉, Dmitry V. Bulyga³, Artyom V. Morkovsky⁴,
Stanislav S. Pashin⁵, Konstantin V. Dukelsky⁶, Anton V. Burdin⁷, Igor B. Bondarenko⁸

^{1,2,6,7} JSC S.I. Vavilov State Optical Institute, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation

³ ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^{4,5} Povolzhskiy State University of Telecommunications & Informatics, Samara, 443010, Russian Federation

⁸ The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications, Saint Petersburg, 193232, Russian Federation

¹ Vvolynkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>

² evstropiev@bk.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

³ dmbulyga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

⁴ artuom.igrun@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3461-3350>

⁵ pashinstanislav@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-7898-974X>

⁶ kdukel@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

⁷ bourdine-av@psuti.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8737-5486>

⁸ igorlitmo@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9857-7200>

Abstract

The aim of the work was the development of optical organic-inorganic composite materials with high absorption of light the visible part of the spectrum and high reflection in the near infrared region of the spectrum. Such materials are used in industry and construction as coatings. To create these optical composites, epoxy and epoxy-polyurethane polymer matrices containing inorganic semiconducting particles (CuS, PbS, Fe₃O₄) were used. Highly dispersive powders of inorganic pigments were used for the preparation of homogeneous composite materials. The wet precipitation method with the application of organic stabilizing additions was applied for the preparation of dispersive CuS and PbS powders. Optical microscopy and X-ray diffraction analysis helped to study the crystal structure and morphology of the obtained semiconductor pigments. PMT-3 device was applied for microhardness measurements of the prepared composite materials. Based on the data of X-ray diffraction analysis, the average crystallite size was calculated using the Scherrer formula. It was found that freshly precipitated CuS and PbS powders consist of nanocrystals with a size of 11–20 nm. Optical microscopy data indicate the formation of aggregates of semiconductor nanocrystals in powders. Experiments have shown that all synthesized composites have low light reflection coefficient (less than 0.06) in the visible part of the spectrum and an increased light reflection coefficient in the near infrared region of the spectrum (0.13–0.15 and more). The results of the study showed that the use of epoxy-polyurethane polymer matrices provides greater microhardness of composite materials, compared to the composites based on epoxy polymers. The highest microhardness values were observed in composite materials based on epoxy-polyurethane polymers containing highly dispersed Fe₃O₄ particles. Obtained organic-inorganic composites could be used as materials for light-absorbing coatings in different industrial applications.

Keywords

epoxy polymer, polyurethane, PbS, CuS, magnetite

For citation: Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Bulyga D.V., Morkovsky A.V., Pashin S.S., Dukelsky K.V., Burdin A.V., Bondarenko I.B. Optical composites based on organic polymers and semiconductor pigments. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 10–17 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-1-10-17

Введение

Композиционные материалы черного цвета широко применяются в промышленности и строительстве. Такие материалы сильно поглощают свет всего видимого спектрального диапазона [1–3]. Композиты часто содержат пигменты черного цвета различного химического состава: технический углерод [1–3], хромит меди [2], смешанный хромит железа и никеля [2], различные смешанные оксиды [1, 4, 5], сульфид свинца (PbS) [6–8] и др.

Для некоторых применений композитов низкое отражение света в видимой части спектра должно

сочетаться с относительно высоким отражением в инфракрасной (ИК) области спектра [2]. В работах [6–10] рассмотрены светопоглощающие материалы, обладающие такими спектральными свойствами. Эти композиционные материалы имеют сложную структуру и их практическое применение во многих случаях нецелесообразно.

Для получения красящих композиций, обладающих повышенным отражением света в ближней ИК области спектра в работах [7, 8] в качестве неорганического компонента использован порошок свежесозданного PbS. Этот метод основан на химической реакции между ионами Pb²⁺ и сульфид-анионами в растворе,

сопровождающейся образованием малорастворимого PbS.

Метод осаждения из растворов — технологически простой и распространенный метод получения неорганических пигментов [5]. Методика осаждения из растворов, содержащих органические стабилизирующие добавки, широко используется для получения различных наночастиц, в том числе PbS [11–19]. Для ограничения роста нанокристаллов PbS и их стабилизации применяется широкий круг органических стабилизаторов: олеиновая кислота [18], поливинилпирролидон [13, 16], тиофенол [11], этилендиаминтетрауксусная кислота [19] и др. [12, 14, 15, 17].

Для многих практических приложений существенным является высокая механическая прочность и твердость композитов. Воздействие различных внешних факторов (ветер, пыль), атмосферных осадков может привести к микродеформациям, повреждению и разрушению композиционных материалов. В связи с этим проблема сочетания требуемых спектральных свойств материалов с их высокой механической прочностью и твердостью — актуальна.

Использование PbS, являющегося токсичным материалом, во многих практических приложениях ограничено, и задача создания светопоглощающего органо-неорганического композита, содержащего менее токсичные неорганические пигменты, является актуальной. Цель настоящей работы — разработка и исследование свойств композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров или их модифицированных аналогов, содержащих различные полупроводниковые пигменты, как уже использовавшийся ранее PbS, так и более экологически безопасные сульфид меди (CuS) и магнетит (Fe₃O₄).

Материалы и методы

В качестве полимерной основы светопоглощающих органо-неорганических композитов выбрана эпоксидная полимерная матрица. Эпоксидные полимерные композиции широко применяются в оптике в качестве оптических клеев [20, 21] и различных нелинейно-оптических композиционных материалов [22, 23].

В качестве неорганических модифицирующих компонентов в настоящей работе использованы полупроводниковые соединения, имеющие небольшую ширину запрещенной зоны и, соответственно, сильно поглощающие свет видимой части спектра. В состав полимерной матрицы авторами были введены PbS и CuS, а также Fe₃O₄.

Для формирования однородного материала использованы высокодисперсные неорганические модификаторы. С помощью высокодисперсного коммерческого микропорошка Fe₃O₄ был получен композит, содержащий оксидный модификатор. Для создания высокодисперсных порошков сульфидов металлов применен метод осаждения из водных растворов в присутствии органических стабилизаторов, ограничивающих рост осаждаемых частиц сульфидов. Синтез высокодисперсного PbS данным методом описан в работах [11–13, 16].

Для синтеза частиц сульфидов металлов использованы водные растворы нитрата свинца (Pb(NO₃)₂), сульфата меди (CuSO₄) и сульфида натрия (Na₂S), в качестве стабилизаторов — поливинилпирролидон (M_w = 1 300 000; Sigma Aldrich). В водные растворы Pb(NO₃)₂ и CuSO₄ был добавлен раствор поливинилпирролидона, а затем медленно, при интенсивном перемешивании, в эту смесь был добавлен раствор Na₂S. Полученный осадок отделялся фильтрованием и после тщательной промывки дистиллированной водой подвергался сушке при 70 °С. В табл. 1 приведены химические составы растворов, использовавшихся для получения порошков неорганических модификаторов.

Высушенные неорганические модификаторы небольшими порциями при перемешивании вводились в жидкую полимерную композицию. Основу полимерной композиции составила эпоксидная смола YD-128 (Kukdo Chemical Co., Ltd; Республика Корея). В качестве отвердителя эпоксидной смолы использован джеффамин Д-230 (JEFFAMINE® D-230, Huntsman Corp., Belgium).

Выбор данной марки отвердителя обусловлен необходимостью формирования композита с повышенной связностью полимерного каркаса и большей твердостью. Предварительные эксперименты показали, что применение более высокомолекулярных аналогов выбранного отвердителя (джеффамин Д-400 или джеффамин Д-2000) снижает характеристики композита. В некоторые композиции в качестве отвердителя, играющего также роль пластификатора, вводился нетоксичный отвердитель аминного типа (торговая марка «ЭТАЛ-45»).

Полимеризация композиционных материалов выполнена при комнатной температуре в течение 24 ч. Образцы синтезированных материалов имели форму пластин прямоугольной формы толщиной 20–30 мм.

Для оценки возможности повышения механических свойств материалов в состав некоторых композиций были введены добавки полиуретана. Химический состав полученных композитов приведен в табл. 2.

Таблица 1. Химические составы растворов, использованных для синтеза порошков различных неорганических модификаторов

Table 1. Chemical compositions of the solutions used for the synthesis of the powders of different inorganic modifiers

Номер образца	Исходные компоненты, масс. %					
	Pb(NO ₃) ₂	Fe ₃ O ₄	Cu(SO ₄) ₂ ·5H ₂ O	Na ₂ S·9H ₂ O	H ₂ O	Поливинилпирролидон
1	4,6	—	—	1,8	92,2	1,4
2	—	—	4,5	2,1	92,1	1,3
3	—	4,7	—	—	93,9	1,4

Таблица 2. Химические составы полимерных и композиционных материалов

Table 2. Chemical compositions of polymeric and composite materials

Номер образца	Химический состав, масс. %						
	PbS	Fe ₃ O ₄	CuS	Эпоксидная смола 128	Джеффамин Д-230	Отвердитель аминного типа ЭТАЛ-45М	Полиуретан
4	—	—	—	75	25	—	—
5	—	—	—	72	21	—	7
6	16	—	—	63	21	—	—
7	—	16	—	63	21	—	—
8	11	—	—	62	21	—	6
9	—	13	—	61	20	—	6
10	40	—	—	40	—	20	—
11	—	—	20	54	—	26	—
12	7,5	7,5	—	57	—	28	—
13	30	—	—	47	—	23	—

Выполнено исследование методом рентгенофазового анализа на приборе Rigaku Ultima IV структуры порошков PbS и CuS, полученных авторами настоящей работы. На основании полученных данных осуществлен расчет среднего размера кристаллитов по формуле Шеррера:

$$d = k\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где d — размер кристаллита; $k = 0,9$; λ — длина волны рентгеновского излучения для линии CuK α ($\lambda = 0,15406$ нм); β — FWHM (ширина пика на дифрактограмме на половине его максимума). Для расчетов использованы пики максимальной интенсивности.

Микроидентификация поверхности твердых материалов — широко распространенный метод оценки прочности поверхностных слоев материалов [24, 25]. Измерение микротвердости в настоящей работе проведено на приборе ПМТ-3 по стандартной методике, описанной в работе [25]. При измерениях продолжительность приложения нагрузки составляла 10 с, а измерение размеров отпечатка индентора осуществлено сразу же после снятия нагрузки. Микротвердость рассчитана по формуле:

$$H_V = 1,854 \cdot P/d^2,$$

где P — нагрузка на индентор; d — длина диагонали остаточного отпечатка индентора.

Измерение спектров отражения материалов произведено на спектрофотометре Perkin Elmer 900 с приставкой для измерения отражения света.

Экспериментальные результаты

Рассмотрим экспериментальные результаты синтезированных авторами настоящей работы порошков PbS, CuS и Fe₃O₄, использованных при получении композиционных материалов в образцах № 6, 11 и 7 соответственно.

На рис. 1, а приведена рентгенограмма синтезированного порошка PbS, на которой видны пики, ха-

рактерные для кубических кристаллов PbS. Наиболее интенсивный пик связан с отражением от плоскости (200) кристаллов PbS. Рассчитанные параметры кристаллической ячейки синтезированных кристаллов PbS следующие: $a = 0,59414(18)$ нм, a — период решетки (расстояние между атомами по ребру элементарной кубической решетки); $V = 0,210$ нм³, где V — объем элементарной кубической ячейки. Средний размер кристаллов составил 11 нм, что свидетельствует о высокой эффективности применения поливинилпирролидона для ограничения роста формирующихся наночастиц PbS. При использовании в качестве стабилизатора трилона-Б в работе [23] синтезированы более крупные нанокристаллы PbS, имеющие средний размер 64 нм.

На рис. 1, b приведена рентгенограмма синтезированного порошка CuS, полученного при применении в качестве стабилизатора поливинилпирролидона. Заметим, что видны пики, характерные для гексагональных кристаллов CuS (JCPDS № 06-0464).

Рентгенограмма порошка Fe₃O₄, использованного при получении композиций образцов № 7, 9 и 12, показана на рис. 1, c, где хорошо видны пики, характерные для Fe₃O₄. Параметры элементарной ячейки кристаллов составили $a = 0,59461(46)$ нм, $c = 1,6779(32)$ нм (c — параметр элементарной ячейки кристалла), $V = 0,593(1)$ нм³. Расчеты по формуле Шеррера (1) показали, что средний размер кристаллитов в порошке составляет 20 нм.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что как синтезированные порошки PbS и CuS, так и коммерческий порошок Fe₃O₄, состоят из нанокристаллов, размер которых не превышает 30 нм. Малый размер частиц неорганических модификаторов необходим для получения однородных по структуре композитов.

Все синтезированные материалы имели черный цвет и обеспечивали интенсивное поглощение света в видимой части спектра.

Приведем спектры отражения образцов композитов в ближней ИК области спектра (рис. 2). Видно, что с увеличением длины волны для всех образцов

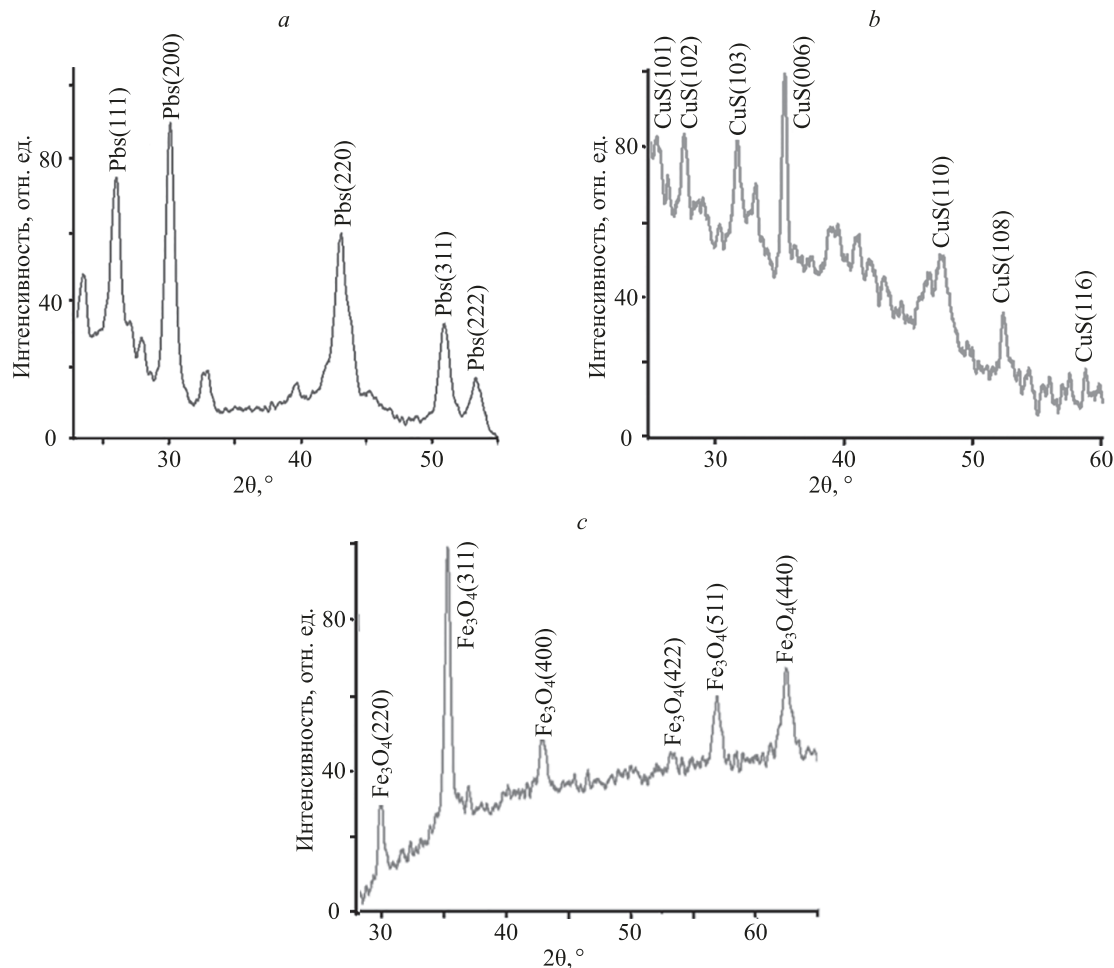


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных порошков: PbS (a), CuS (b) и Fe_3O_4 (c), использованных при получении композиций образцов № 6, 11 и 7 соответственно

Fig. 1. XRD patterns of prepared powders PbS (a), CuS (b) and Fe_3O_4 (c) used for the fabrication of the composites 6 (a), 11 (b) and 7 (c)

происходит увеличение отражения света в ближней ИК области спектра. Наиболее заметное увеличение в области 1000–2000 нм наблюдается для образца № 11 (CuS/эпоксидная смола), но его отличие от других образцов невелико. Термообработка материалов несколько увеличивает отражение света от их поверхности. В целом вид полученных спектров аналогичен виду спектров отражения многослойных PbS-содержащих покрытий, описанных в [8].

Результаты измерения микротвердости полученных покрытий приведены в табл. 3. Эксперименты показали, что с увеличением содержания неорганических пигментов микротвердость покрытий возрастает. Из данных табл. 3 видно, что введение полиуретана в состав полимерной матрицы также привело к некоторому увеличению их микротвердости.

Среди использованных неорганических модификаторов наиболее твердым является Fe_3O_4 и его добавки в составе композита привели к сильному увеличению микротвердости материалов. При введении PbS в эпоксидную полимерную матрицу микротвердость покрытия возрастает на 14 %, а при использовании смешан-

Таблица 3. Микротвердость полимерных и композиционных материалов

Table 3. Microhardness of polymeric and composite materials

Номер образца	Микротвердость, МПа
4	110
5	116
6	125
7	132
8	125
9	190
11	100
12	187
13 (после термообработки)	194

ных добавок PbS и Fe_3O_4 увеличение микротвердости составило более 70 %. CuS является довольно мягким материалом, поэтому его добавление в состав композита не привело к возрастанию микротвердости.

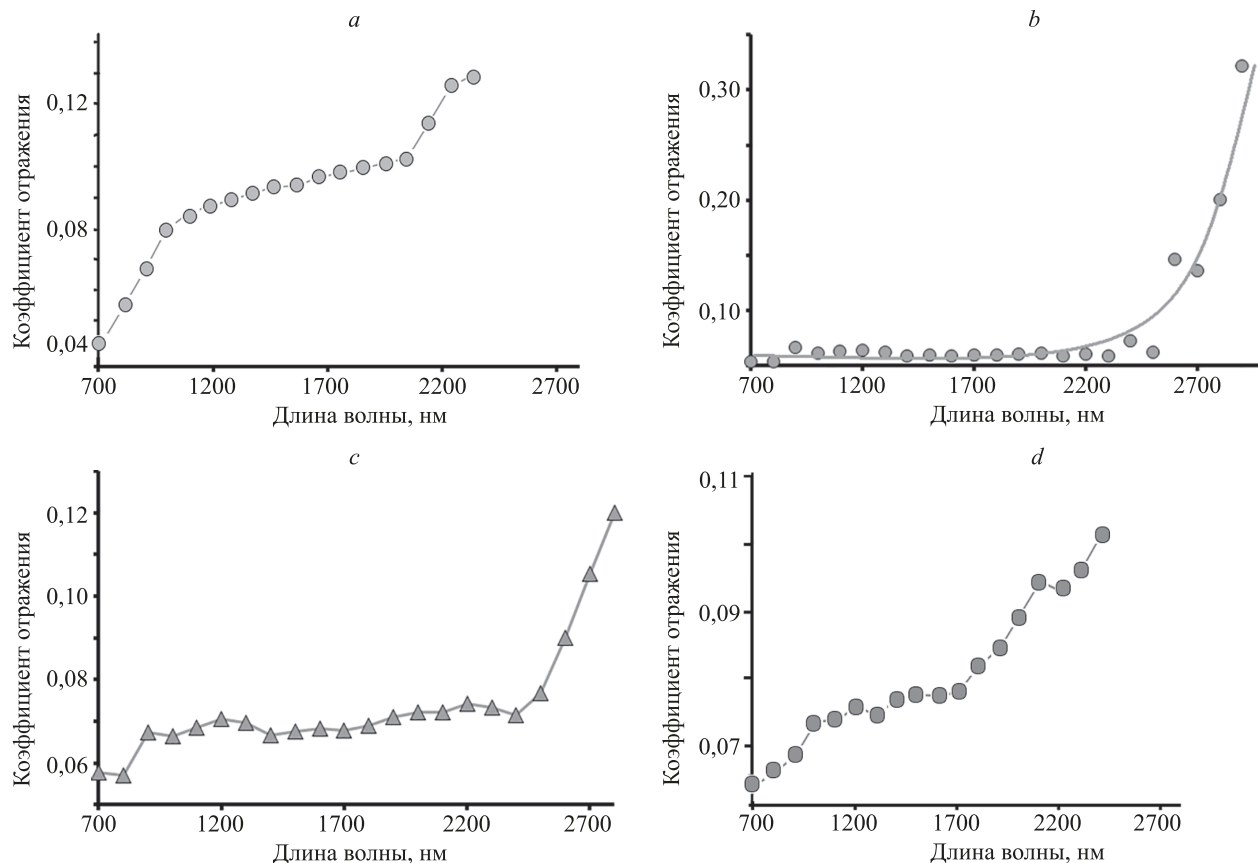


Рис. 2. Спектры отражения композиционных материалов в ближней инфракрасной области спектра для образцов: № 11 (a); № 12 (b); № 13 (c) и № 13 после дополнительной термообработки (120 °C) в течение двух часов (d)

Fig. 2. Reflection spectra of composite materials 11 (a); 12 (b); 13 (c); 13 after additional thermal treatment (120 °C) for two hours (d)

Закключение

Введение полупроводниковых неорганических модификаторов (PbS, CuS, Fe₃O₄) в состав эпоксидных и эпоксидно-полиуретановых полимерных матриц позволяет формировать композиты, обладающие высоким поглощением света в видимой части спектра и повышенным (до 0,15) коэффициентом отражения света в

ближней инфракрасной области спектра. Добавление полиуретана в состав эпоксидных полимерных матриц увеличивает микротвердость композитов, не уменьшая светоотражения в ближней инфракрасной области спектра. Композиты, содержащие сульфид меди, характеризуются высоким светоотражением в ближней инфракрасной области спектра, но небольшой микротвердостью.

Литература

1. Takeda H., Yabuki K. Visible light absorbing film, structural member having this visible light absorbing film and visible light absorbing ink which forms visible light absorbing film. Patent US 7927696 B2. 2011.
2. Qin J., Qu J., Song J.R., Song Z.N., Zhang W.D., Shi Y.X., Zhang T., Xue X., Zhang R.P., Zhang H.Q., Zhang Z.Y., Wu X. The optical properties of black coatings and their estimated cooling effect and cooling energy savings potential // Journal of Power and Energy Engineering. 2014. V. 2. P. 68–75. <http://dx.doi.org/10.4236/jpee.2014.24011>
3. Гершбейн А.М. Способ получения изображения и печатная краска для осуществления этого способа. Патент RU 2244631 C2. Бюл. 2005. № 2.
4. Sanada K. Infrared reflecting black pigment, coating material and resin composition. Patent EP 1847512 A1. 2006.
5. Мартинкевич А.А., Прокопчук Н.Р. Пигменты для современных лакокрасочных материалов: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2014. 130 с.
6. Fang V., Kenedy J., Futter J., Manning J. A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures: GNS Science Report 2013/39. 23 p.

References

1. Takeda H., Yabuki K. Visible light absorbing film, structural member having this visible light absorbing film and visible light absorbing ink which forms visible light absorbing film. Patent US7927696B2, 2011.
2. Qin J., Qu J., Song J.R., Song Z.N., Zhang W.D., Shi Y.X., Zhang T., Xue X., Zhang R.P., Zhang H.Q., Zhang Z.Y., Wu X. The optical properties of black coatings and their estimated cooling effect and cooling energy savings potential. *Journal of Power and Energy Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 68–75. <http://dx.doi.org/10.4236/jpee.2014.24011>
3. Gershbejn A.M. Method for production of image and printing ink for realization of this method (modifications). Patent RU 2244631 C2, 2005. (in Russian)
4. Sanada K. Infrared reflecting black pigment, coating material and resin composition. Patent EP 1847512 A1, 2006.
5. Martinkevich A.A., Prokopchuk N.R. *Pigments for Modern Paints and Varnishes*. Minsk, BSTU Publ., 2014, 130 p. (in Russian)
6. Fang V., Kenedy J., Futter J., Manning J. A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures. *GNS Science Report 2013/39*, 23 p.

7. Волынкин В.М., Киселев В.М., Евстропьев С.К., Бурчинов А.Н., Матвеевцев А.В. Светопоглощающее покрытие. Патент RU 2626838 C2. Бюл. 2017. № 22.
8. Киселев В.М., Бурчинов А.А., Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Матвеевцев А.В. Светопоглощающие композиционные покрытия на основе оксидных полых микросфер и сульфида свинца // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 12. С. 60–64.
9. Graighead H.G., Howard R.E. Light-absorbing materials. Patent US 4284689 A. 1981.
10. Самсонов К.Н. Светопоглощающее покрытие. Полезная модель RU 126149 U1. Бюл. 2013. № 8.
11. Nabiyouni G., Moghimi E., Hedayati K., Jalajardi R. Room temperature synthesis of lead sulfide nanoparticles // Main Group Metal Chemistry. 2012. V. 35. N 5-6. P. 173–178. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2012-0036>
12. Chongad L.S., Sharma A., Banerjee M., Jain A. Synthesis of lead sulfide nanoparticles by chemical precipitation method // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 755. P. 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/012032>
13. Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. Stabilization of PbS quantum dots by high molecular polyvinylpyrrolidone // Polymers for Advanced Technology. 2016. V. 27. N 3. P. 314–317. <https://doi.org/10.1002/pat.3642>
14. Lu S., Sohling U., Krajewski T., Mennig M., Schmidt H.K. Synthesis and characterization of PbS nanoparticles in ethanolic solution stabilized by hydroxypropyl cellulose // Journal of Materials Science Letters. 1998. V. 17. N 24. P. 2071–2073. <https://doi.org/10.1023/A:1006671814597>
15. Huang Z., Zhai G., Zhang Z., Zhang C., Xia Y., Lian L., Fu X., Zhang D., Zhang J. Low cost and large scale synthesis of PbS quantum dots with hybrid surface passivation // CrystEngComm. 2017. V. 19. N 6. P. 946–951. <https://doi.org/10.1039/C6CE02471H>
16. Багров И.В., Данилов В.В., Евстропьев С.К., Киселев В.М., Кисляков И.М., Панфутова А.С., Хребтов А.И. Фотоиндуцированное изменение люминесцентных свойств суспензий наночастиц PbS, стабилизированных поливинилпирролидоном // Письма в Журнал технической физики. 2015. Т. 41. № 2. С. 25–33.
17. Jiao Y., Gao X., Lu J., Chen Y., Zhou J., Li X. A novel method for PbS quantum dot synthesis // Materials Letters. 2012. V. 72. P. 116–118. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.068>
18. Fu H., Tsang S.-W., Zhang Y., Ouyang J., Lu J., Yu K., Tao Y. Impact of the growth conditions of colloidal PbS nanocrystals on photovoltaic device performance // Chemistry of Materials. 2011. V. 23. N 7. P. 1805–1810. <https://doi.org/10.1021/cm200051j>
19. Shyju T.S., Anandhi S., Sivakumar R., Gopalakrishnan R. Studies on lead sulfide (PbS) semiconducting thin films deposited from nanoparticles and its NLO application // International Journal of Nanoscience. 2014. V. 13. N 1. P. 1450001. <https://doi.org/10.1142/S0219581X1450001X>
20. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: ЦОП «Профессия», 2020. 576 с.
21. Sang J.J., Kohli D.K., Shah K.G. Structural adhesive and bonding application thereof. Patent USA 8974905 B2. 2015.
22. Kulagina A.S., Sandulenko A.V., Volynkin V.M., Evstropiev S.K. Synthesis and nonlinear optical properties of vanadium-doped plasticized epoxy polymer composites // Advanced Composites and Hybrid Materials. 2021. V. 4. N 2. P. 324–331. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00227-y>
23. Belousova I.M., Videnichev D.A., Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Murav'ova T.D., Rakov E.G. Nonlinear optical limiters of pulsed laser radiation based on carbon-containing nanostructures in viscous and solid matrices // Polymers for Advanced Technologies. 2014. V. 25. N 9. P. 1008–1013. <https://doi.org/10.1002/pat.3343>
24. Нацик В.Д., Фоменко Л.С., Лубенец С.В. Исследование ползучести и стеклования эластомеров методом микроиндентирования: эпоксидная смола и наноккомпозиты на ее основе // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 5. С. 940–952.
25. Low I.M., Shi C. Vickers indentation responses of epoxy polymers // Journal of Materials Science Letters. 1998. V. 17. N 14. P. 1181–1183. <https://doi.org/10.1023/A:1006517005082>
7. Volynkin V.M., Kiselev V.M., Evstropiev S.K., Burchinov A.N., Matveentsev A.V. Light-absorbing coating. Patent RU 2626838 C2, 2017. (in Russian)
8. Kiselev V.M., Burchinov A.A., Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Matveentsev A.V., Composite light-absorbent coatings based on hollow oxide microspheres and lead sulfide. *Journal of Optical Technology*, 2015, vol. 82, no. 12, pp. 824–826. <https://doi.org/10.1364/JOT.82.000824>
9. Graighead H.G., Howard R.E. Light-absorbing materials. Patent US 4284689 A, 1981.
10. Samsonov K.N. Light-absorbing coating. Patent RU 126149 U1, 2013. (in Russian)
11. Nabiyouni G., Moghimi E., Hedayati K., Jalajardi R. Room temperature synthesis of lead sulfide nanoparticles. *Main Group Metal Chemistry*, 2012, vol. 35, no. 5-6, pp. 173–178. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2012-0036>
12. Chongad L.S., Sharma A., Banerjee M., Jain A. Synthesis of lead sulfide nanoparticles by chemical precipitation method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 755, pp. 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/012032>
13. Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. Stabilization of PbS quantum dots by high molecular polyvinylpyrrolidone. *Polymers for Advanced Technology*, 2016, vol. 27, no. 3, pp. 314–317. <https://doi.org/10.1002/pat.3642>
14. Lu S., Sohling U., Krajewski T., Mennig M., Schmidt H.K. Synthesis and characterization of PbS nanoparticles in ethanolic solution stabilized by hydroxypropyl cellulose. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, vol. 17, no. 24, pp. 2071–2073. <https://doi.org/10.1023/A:1006671814597>
15. Huang Z., Zhai G., Zhang Z., Zhang C., Xia Y., Lian L., Fu X., Zhang D., Zhang J. Low cost and large scale synthesis of PbS quantum dots with hybrid surface passivation. *CrystEngComm*, 2017, vol. 19, no. 6, pp. 946–951. <https://doi.org/10.1039/C6CE02471H>
16. Bagrov I.A., Danilov V.V., Evstrop'ev S.K., Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Panfutova A.S., Khrebtov A.I. Photoinduced variation of the luminescent properties of PbS nanoparticle suspensions stabilized by polyvinylpyrrolidone. *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, no. 1, pp. 65–68. <https://doi.org/10.1134/S1063785015010198>
17. Jiao Y., Gao X., Lu J., Chen Y., Zhou J., Li X. A novel method for PbS quantum dot synthesis. *Materials Letters*, 2012, vol. 72, pp. 116–118. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.068>
18. Fu H., Tsang S.-W., Zhang Y., Ouyang J., Lu J., Yu K., Tao Y. Impact of the growth conditions of colloidal PbS nanocrystals on photovoltaic device performance. *Chemistry of Materials*, 2011, vol. 23, no. 7, pp. 1805–1810. <https://doi.org/10.1021/cm200051j>
19. Shyju T.S., Anandhi S., Sivakumar R., Gopalakrishnan R. Studies on lead sulfide (PbS) semiconducting thin films deposited from nanoparticles and its NLO application. *International Journal of Nanoscience*, 2014, vol. 13, no. 1, pp. 1450001. <https://doi.org/10.1142/S0219581X1450001X>
20. Chursova L.V., Panina N.N., Grebeneva T.A., Kutergina I.Iu. *Epoxy Resins, Hardeners, Densifiers and Binders Based on Them*. St. Petersburg, Professija Publ., 2020, 576 p. (in Russian)
21. Sang J.J., Kohli D.K., Shah K.G. Structural adhesive and bonding application thereof. Patent USA 8974905 B2, 2015.
22. Kulagina A.S., Sandulenko A.V., Volynkin V.M., Evstropiev S.K. Synthesis and nonlinear optical properties of vanadium-doped plasticized epoxy polymer composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, vol. 4, no. 2, pp. 324–331. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00227-y>
23. Belousova I.M., Videnichev D.A., Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Murav'ova T.D., Rakov E.G. Nonlinear optical limiters of pulsed laser radiation based on carbon-containing nanostructures in viscous and solid matrices. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, vol. 25, no. 9, pp. 1008–1013. <https://doi.org/10.1002/pat.3343>
24. Natsik V.D., Fomenko L.S., Lubenets S.V. Investigation of the creep and glass transition of elastomers by the microindentation method: epoxy resin and related nanocomposites. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 1020–1033. <https://doi.org/10.1134/S1063783413050260>
25. Low I.M., Shi C. Vickers indentation responses of epoxy polymers. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, vol. 17, no. 14, pp. 1181–1183. <https://doi.org/10.1023/A:1006517005082>

Волынкин Валерий Михайлович — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6601999426](https://orcid.org/0000-0002-6325-1507), <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>, Vvolynkin@yandex.ru

Евстропьев Сергей Константинович — доктор химических наук, доцент, начальник отдела, АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6507317768](https://orcid.org/0000-0002-0160-8443), <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Булыга Дмитрий Владимирович — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-8861-2527), <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>, dmbulyga@yandex.ru

Морковский Артем Владимирович — студент, Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Самара, 443010, Российская Федерация, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0003-3461-3350), <https://orcid.org/0000-0003-3461-3350>, artuom.igrun@gmail.com

Пашин Станислав Сергеевич — заместитель директора, Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Самара, 443010, Российская Федерация, [sc 57190843183](https://orcid.org/0000-0002-7898-974X), <https://orcid.org/0000-0002-7898-974X>, pashinstanislav@outlook.com

Дукельский Константин Владимирович — кандидат технических наук, доцент, генеральный директор, АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6602633236](https://orcid.org/0000-0002-1627-7499), <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>, kdukel@mail.ru

Бурдин Антон Владимирович — доктор технических наук, доцент, заместитель генерального директора, АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6701518987](https://orcid.org/0000-0001-8737-5486), <https://orcid.org/0000-0001-8737-5486>, bourdine-av@psuti.ru

Бондаренко Игорь Борисович — кандидат технических наук, доцент, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. профессора М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация, [sc 57191340641](https://orcid.org/0000-0001-9857-7200), <https://orcid.org/0000-0001-9857-7200>, igorlitmo@rambler.ru

Valery M. Volynkin — PhD, Leading Researcher, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6601999426](https://orcid.org/0000-0002-6325-1507), <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>, Vvolynkin@yandex.ru

Sergey K. Evstropiev — D.Sc., Associate Professor, Head of Department, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6507317768](https://orcid.org/0000-0002-0160-8443), <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Dmitry V. Bulyga — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-8861-2527), <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>, dmbulyga@yandex.ru

Artyom V. Morkovsky — Student, Povolzhskiy State University of Telecommunications & Informatics, Samara, 443010, Russian Federation, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0003-3461-3350), <https://orcid.org/0000-0003-3461-3350>, artuom.igrun@gmail.com

Stanislav S. Pashin — Deputy Director, Povolzhskiy State University of Telecommunications & Informatics, Samara, 443010, Russian Federation, [sc 57190843183](https://orcid.org/0000-0002-7898-974X), <https://orcid.org/0000-0002-7898-974X>, pashinstanislav@outlook.com

Konstantin V. Dukelsky — PhD, Associate Professor, CEO, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6602633236](https://orcid.org/0000-0002-1627-7499), <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>, kdukel@mail.ru

Anton V. Burdin — D.Sc., Associate Professor, Deputy CEO, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6701518987](https://orcid.org/0000-0001-8737-5486), <https://orcid.org/0000-0001-8737-5486>, bourdine-av@psuti.ru

Igor B. Bondarenko — PhD, Associate Professor, Associate Professor, The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications, Saint Petersburg, 193232, Russian Federation, [sc 57191340641](https://orcid.org/0000-0001-9857-7200), <https://orcid.org/0000-0001-9857-7200>, igorlitmo@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 01.12.2021
Одобрена после рецензирования 13.01.2021
Принята к печати 29.01.2022

Received 01.12.2021
Approved after reviewing 13.01.2021
Accepted 29.01.2022



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»