На правах рукописи



Зимин Константин Сергеевич

РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» на кафедре производства летательных аппаратов.

Научный руководитель:	**Амирова Лилия Миниахмедовна** доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ», профессор кафедры производства летательных аппаратов
Официальные оппоненты:	**Вешкин Евгений Алексеевич** доктор технических наук, Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт», начальник
	Балакина Марина Юрьевна доктор химических наук, главный научный сотрудник, ИОФХ им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, лаборатория функциональных материалов, заведующий
Ведущая организация:	ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

Защита состоится «16» декабря 2026 года в 12:30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=185673&id_cat=141.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru.

Автореферат разослан «___»_____ 2026г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук — Каримова Лиана Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы.

В настоящее время исследования в области оптоэлектроники и светодиодной техники стремительно расширяются. Вместе с этим растет интерес к разработке и изучению новых типов люминофоров и полимерных композиций на их основе. В качестве матриц для люминесцентных полимерных композиционных материалов применяются как термореактивные смолы, сочетающие в себе низкие температуры отверждения и высокую механическую прочность, так и термопластичные матрицы, открывающие доступ к литью под давлением, экструзии и аддитивным технологиям. Инкапсуляция позволяет защитить подверженные деградации под действием влаги и кислорода люминофоры, а также значительно сокращает количество этапов производства. Полимерные композиционные материалы, содержащие люминесцентные частицы, могут успешно применяться для производства дисплеев, светодиодов, изделий солнечной энергетики, термочувствительных сенсоров, в качестве чернил для защиты от подделок, при контроле пропитки связующим во время вакуумной инфузии и многих других областях.

Однако мало работ посвящено улучшению технологичности производства и поиску способов повышения оптических свойств полимерных композиционных материалов с включенными люминофорами и новых направлений их применения. В связи с указанной проблематикой насущной задачей является разработка теоретического и экспериментального подхода к созданию функциональных полимерных композитов с люминесцентными наночастицами методами смешения, растворной технологии и экструзии, а также исследование их функциональных свойств для применения в оптоэлектронике.

Объекты исследования. Объектами исследования являются люминесцентные полимерные композиционные материалы на основе соединений редкоземельных элементов и неорганические люминофоры – перовскитные квантовые точки (ПКТ), фторидные и оксидные частицы, легированные лантаноидами (НЧ Ln). В качестве полимерных матриц выступали как термопластичные матрицы на основе полипропилена (ПП), полистирола (ПС), поливинилового спирта (ПВС), поливинилацетата (ПВА), так и термореактивные матрицы на основе эпоксидных, эпокси-фталонитрильных смол, триглицидилфосфата и силикона.

Предмет исследования. Предметом исследования являются технологические свойства переработки люминесцентных материалов с термопластичными и термореактивными матрицами, их термические, оптические, физико-механические свойства, стабильность, а также поиск области их применения.

Цель работы: разработать люминесцентные полимерные композиционные материалы и исследовать их функциональные свойства для применения в качестве филаментов для 3D-печати, оптической термометрии, защитных чернил от контрафактной продукции, светопреобразующего слоя в солнечных панелях и в мониторинге пропитки при вакуумной инфузии.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи.

1. Синтезировать различные люминесцентные наполнители, такие как перовскитные квантовые точки и лантаноидные фторидные и оксидные наночастицы, и структуры ядро/оболочка на их основе. Изучить морфологические и фотофизические свойства полученных наночастиц.

2. Изучить реологические свойства и оптимизировать температурно-временные режимы отверждения люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих.

3. Получить образцы люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе термореактивных и термопластичных матриц методами смешения, растворными технологиями и совместной экструзии.

4. Изучить влияние полимерной матрицы на стабильность и оптические характеристики люминесцентных наполнителей, а также оценить физико-механические, термические и эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов.

5. Провести апробацию полученных люминесцентных композиций для применения в светоизлучающих изделиях и покрытиях.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по п.1, п.2 и п.6.

Научная новизна работы:

Разработан одностадийный способ синтеза *in-situ* металлгалогенидных перовскитных квантовых точек непосредственно в расплаве при совместной экструзии полимера и прекурсоров в двухшнековом экструдере без использования растворителей, позволяющий получать люминесцентные филаменты для 3D-печати различной окраски: синего, зеленого и красного цвета.

Разработаны новые концентрированные композиции на основе ТГФТ с предельным содержанием нитрата европия (до 50 мас.%) при гомополимеризации которого сохраняется оптическая прозрачность и люминесценция ионов европия;

Теоретическая значимость работы.

Установлено, что высокая концентрация нитрата европия в ТГФТ достигается при предельном соотношении 7 молекул ТГФТ на один ион европия, что обеспечивает отсутствие концентрационного тушения в системе.

Установлена взаимосвязь между архитектурой наночастиц со структурой ядро/оболочка состава $NaYF_4$:Yb,Er@$NaGdF_4$:Ce,Tb и эффективностью их люминесценции в полимерной среде. Доказано, что формирование оболочки позволяет минимизировать поверхностные дефекты ядра и безызлучательные потери, обеспечивая увеличение квантового выхода апконверсионной люминесценции более чем в 2 раза.

Показано, что формирование перовскитных квантовых точек может происходить непосредственно из прекурсоров в расплаве полипропилена при экструзии, что служит научной основой для совмещения процессов формирования неорганической люминесцентной фазы и переработки термопластичного полимера.

Предложен возможный механизм преобразования УФ-излучения наночастиц Gd_2O_3:Eu и $NaGdF_4$:Ce/Eu: перенос заряда на длинах волн 200-300 нм в оксидных и 250-320 нм во фторидных системах обеспечивают эффективное поглощение УФ-области с переизлучением на длине волны 610-630 нм, соответствующей максимуму спектральной чувствительности кремниевых фотоэлементов.

Практическая значимость работы.

Предложенная система ТГФТ с нитратом европия может служить концентратом для введения люминесцентной добавки ионов европия в эпоксидные полимеры на стадии приготовления и

обеспечивать их равномерное распределение с функцией маркировки и защиты полимерных изделий от подделок.

Разработано низковязкое люминесцирующее эпокси-фталонитрильное связующее с классом горючести UL-94 V-0 с функцией мониторинга фронта пропитки при вакуумной инфузии и оптимизирован его режим отверждения.

Разработана технология получения составов люминесцентных филаментов ПП/ПКТ для 3D-печати методом FDM с квантовым выходом до 65% и высокой влагостойкостью.

Получены опытные прототипы устройств на основе разработанных композитов: оптические термометры для микроэлектроники, спектрально-преобразующие покрытия для солнечных элементов, повышающие квантовую эффективность в УФ-области на 5-7% и двухрежимные чернила для защиты от подделок.

Получены патенты РФ на изобретения № 2803307 (композиция ПП/ПКТ) и № 2762559 (состав низковязкого эпокси-фталонитрильного связующего). Результаты внедрены в технологию получения электронных компонентов в ООО НПО «Квинтех».

Методология и методы исследования.

Методологической основой диссертационной работы является последовательный и системный подход к разработке и получению функциональных люминесцентных полимерных композиций и включает исследование оптических, люминесцентных, теплофизических, реологических, механических свойств, физико-химическую характеризацию структуры, а также технологии переработки полученных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способы синтеза и результаты исследования морфологических и фотофизических характеристик люминесцентных наночастиц - неорганических фторидных и оксидных комплексов, легированных лантаноидами, а также структур ядро/оболочка на их основе, галогенидных перовскитных квантовых точек.

2. Способы получения люминесцентных полимерных композиций методами смешения, растворными технологиями и экструзии на примере полипропилена, содержащего перовскитные квантовые точки, термореактивных матриц, наполненных европием, и неорганических фторидных и оксидных комплексов, легированных лантаноидами, и их структур ядро/оболочка в силиконовой и

полистирольной матрицах, в пленках поливинилацетата и поливинилового спирта.

3. Результаты исследования стабильности и влияния полимерной матрицы и люминесцентных наночастиц на фотолюминесцентные свойства композиций на основе термопластов, термореактопластов, силиконов и других полимерных матриц.

4. Демонстрация областей применения разработанных материалов в различных областях (люминесцентные полимеры, чернила для обнаружения подделок, бесконтактные оптические термометры, в составе кремниевых солнечных элементов, системы контроля пропитки в ходе получения полимерных композитов).

Степень достоверности результатов обеспечивается применением сертифицированного калиброванного оборудования и средств измерения с соответствующим уровнем точности, использованием современных программных комплексов для обработки и прогнозирования данных, согласованием расчетных и экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях: Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения». – Москва: 2020, 2021; Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020». – Москва; Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». – Москва; Сборник Тезисов Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань: 2021, 2022, 2025; Материалы Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: 2022, 2024; Научно-производственный Форум Полимерум. Сборник научных трудов. – Москва: 2025.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальной работы по получению композитов методами экструзии и растворного смешения, подготовке стандартных образцов; проведении измерений с применением современных методов исследования; анализе и обсуждении результатов эксперимента и математической обработке данных.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и

переработка синтетических и природных полимеров и композитов по п.1, 2 и 6.

Публикации. По результатам исследований по теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 6 статей изданы в журналах, рекомендуемых ВАК, получено 2 патента на изобретение и опубликовано 10 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалов российских и международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов исследования, двух глав результатов и их обсуждения, выводов и списка использованных источников в количестве 151 наименований, содержит 20 таблиц и 62 рисунка. Общий объем работы – 161 страница.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность проводимых в рамках данной диссертационной работы исследований, определяется цель и ставятся задачи, излагается научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология исследования, основные положения, выносимые на защиту, апробация работы, личный вклад и публикации автора.

Первая глава состоит из аналитического обзора отечественной и зарубежной литературы, обсуждена достоинства и недостатки органических и неорганических люминофоров. Рассмотрены методы переработки и области применения ЛПКМ.

Во второй главе приведены описание и условные обозначения объектов исследования, их синтез, а также технологии получения композиций ЛПКМ. Также приведены основные методы исследования и оборудование, описаны методики измерения и обработки результатов.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе термореактивных матриц.

Основное внимание в этой части исследования уделено применению трехвалентного иона европия (Eu^{3+}) в качестве люминофора и этот выбор обусловлен рядом уникальных фотофизических характеристик этого редкоземельного элемента. Ионы европия обладают большим энергетическим зазором между резонансным и основным состоянием, что позволяет им излучать в узком спектральном диапазоне (610-630 нм) красной области спектра.

Такой диапазон интересен для фотогальванических систем, в частности, кремниевых фотоэлементов. Помимо этого, европий обладает высокой фотохимической и термической стабильностью.

На первом этапе продемонстрировано получение эпоксидных полимеров с высоким содержанием ионов редкоземельных элементов. Для получения европий-содержащих полимеров использован фосфорсодержащий эпоксидный мономер – триглицидилфосфат (ТГФТ) и гексагидрат нитрата европия(III). Установлено, что нитрат европия хорошо растворяется в ТГФТ, причем максимальная растворимость достигает 50 мас.% соли (что соответствует 17,0 мас.% ионов Eu^{3+}).

Методом реологических испытаний определены времена гелеобразования путем экстраполяции зависимости обратной вязкости от времени на ось ординат и энергия активации композиций по уравнению Аррениуса. Введение нитрата европия оказывает каталитическое влияние на процесс отверждения ТГФТ, однако при комнатной температуре у системы имеется достаточно широкое окно переработки. Энергия активации разнится в диапазонах 52-80 кДж/моль, что связано с одновременным протеканием испарения воды, растворения соли, комплексообразования и раскрытия оксиранового кольца. Твердые образцы показывают высокие оптические характеристики – почти не изменяется показатель преломления, а рост интенсивности люминесценции продолжает расти и при 50 мас.% концентрации европия. Также добавление европия не оказывает влияния на термомеханические свойства композиций. Это указывает на способность применять такой состав в качестве концентрата европия для модификации коммерческих эпоксидных смол, тем самым придавая им люминесцентные свойства.

Дальнейшим шагом стало использование этого состава для получения эпокси-фталонитрильных композиций. Фталонитрильные смолы обладают высокой термостойкостью и механическими характеристиками, но имеют высокие температуры плавления, что затрудняет их переработку. Смешение фталонитрильных мономеров с эпоксидными смолами позволяет снизить температуру плавления и вязкость композиции, одновременно повышая теплостойкость получаемых полимеров. Полученные композиции исследовали методом ДСК при различных скоростях нагрева (рисунок 1), и кинетического моделирования в программе Thermokinetics, в результате чего определен оптимальный режим отверждения: 90 °C –

120 мин, 190 °С – 120 мин. При этом достигаемая степень конверсии составляет 92% (рисунок 2). Для повышения температуры стеклования отвержденного связующего возможно постотверждение при температуре 250 °С.

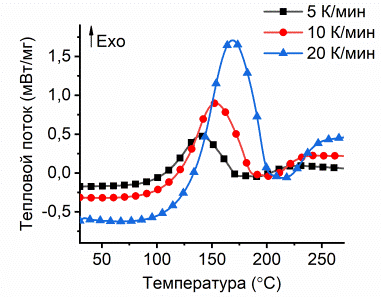


Рис. 1. ДСК-термограммы фосфорсодержащей эпокси-фталонитрильной композиции при трех скоростях нагрева

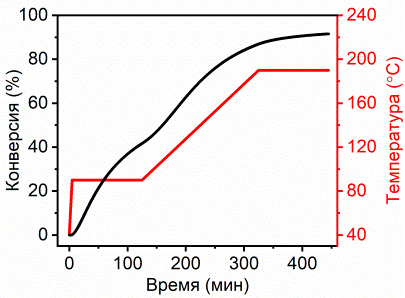


Рис. 2. Оптимизированный двухступенчатый режим отверждения фосфорсодержащей эпокси-фталонитрильной композиции

На основе реологических испытаний способом, описанным выше, определены времена гелеобразования. С увеличением температуры от 80 до 120 °С время гелеобразования плавно снижается с 4126 до 1147 секунд. Энергия активации процесса отверждения составила 38,1±1,9 кДж/моль (рисунок 3). Исследуемая композиция имеет достаточно низкую вязкость и широкий интервал температур переработки – температурный диапазон, в котором вязкость ниже 200 мПа·с. Введение триглицидилфосфата в эпокси-фталонитрильные композиции решает несколько задач одновременно: снижает вязкость связующего, что улучшает технологичность процесса пропитки армирующих наполнителей, и придает материалу огнезащитные свойства благодаря наличию фосфора в составе ТГФТ. Нитрат европия в данной системе выполняет двойную функцию: выступает как люминесцентная добавка и как индикатор процесса пропитки благодаря своим люминесцентным свойствам.

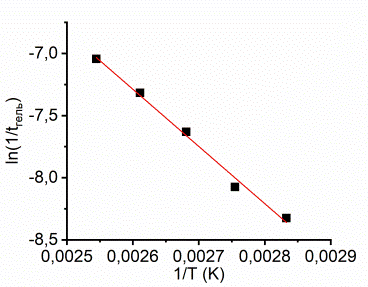


Рис. 3. График Аррениуса времени гелеобразования от температуры

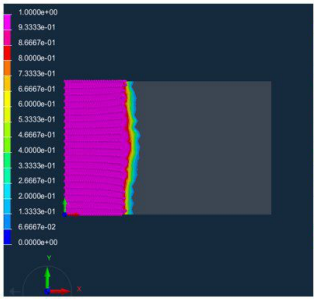


Рис. 4. Фотографии из программы PAM-RTM. Моделирование пропитки заготовки из углеткани

В этом разделе успешно продемонстрировано получение люминесцентных полимерных материалов с высоким содержанием редкоземельных элементов. Использование соли европия имеет определенные ограничения, связанные с ее гигроскопичностью и термической стабильностью в условиях длительной эксплуатации. Поэтому в дальнейшем исследуются неорганические фториды и оксиды, легированные ионами лантаноидов, которые обладают принципиально иной природой взаимодействия с полимерной средой.

Оксидные люминофоры $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ обладают рядом преимуществ: эффективное возбуждение люминесценции в УФ-области спектра (200-300 нм), интенсивная красная эмиссия Eu^{3+}, высокая химическая и термическая стабильность оксидной матрицы. Люминесцентная композиция получена на основе силиконовой матрицы, выбор силикона проводили на основе спектров пропускания на рисунке 5. Люминесцентные частицы диспергировали в циклогексане, после чего полученную суспензию вводили в силиконовую смолу. Растворитель удаляли под вакуумом до полного испарения циклогексана. Затем в композицию добавляли отвердитель, тщательно перемешивали и заливали в формы. После завершения процесса отверждения образцы силиконовых композитов извлекали из форм и использовали без дополнительной механической или термической обработки.

Люминофорная композиция на основе $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ применена в качестве светопреобразующего покрытия на поликристаллической кремниевой солнечной панели. Измерения фотоэлектрических характеристик на рисунке 6 показали отсутствие влияния покрытия на фотоотклик в диапазоне 350-1100 нм по сравнению с немодифицированным образцом, а в зоне УФ спектра ($\lambda < 350$ нм)

наблюдается воспроизводимое увеличение квантовой эффективности на ~5-7% по сравнению с контрольным образцом. Этот эффект связан с процессом даун-конверсии: УФ-излучение, слабо используемое кремнием, поглощается люминофором и переизлучается в красной области спектра, соответствующей интенсивным полосам люминесценции Eu^{3+} и области высокой спектральной чувствительности кремния, что приводит к дополнительной генерации носителей заряда и росту фототока.

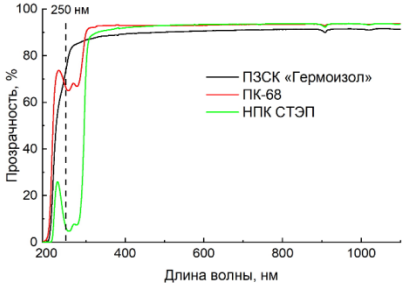


Рис. 5. Спектры оптического пропускания различных силиконовых полимерных матриц

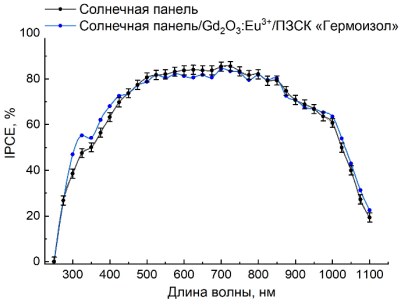


Рис. 6. Спектры внешней квантовой эффективности солнечного элемента без покрытия (черная кривая) и со светопреобразующим покрытием (синяя кривая)

Четвертая глава посвящена включению неорганических люминофоров в термопластичные матрицы. Обсуждается получение люминесцентных полимерных композиций, влияние термопластичных матриц на фотолюминесцентные характеристики и их применение.

Матрица должна обеспечивать оптическую прозрачность и отсутствие самопоглощения в наиболее важном спектральном диапазоне. Среди термопластичных полимеров наивысшую прозрачность в спектральном диапазоне работы кремниевых солнечных элементов (300-1100 нм) показал ПВС, включая критически важную ультрафиолетовую область ($\lambda < 300$ нм), где происходит поглощение люминофорами. Спектральные характеристики приведены на рисунке 7. В качестве люминофоров помимо оксидных $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ использованы и фторидные матрицы, активированные ионами европия.

Процесс получения функциональных покрытий включал несколько технологических стадий. На первом этапе осуществляли диспергирование синтезированных наночастиц в водном растворе поливинилового спирта. Полученные композиции наносили на

поверхность поликристаллических кремниевых солнечных элементов методом распыления. Процесс нанесения осуществляли в несколько итераций для достижения требуемой толщины пленки. После каждого слоя проводили сушку покрытия при комнатной температуре с последующим контролем фототока солнечного элемента при облучении с длиной волны 254 нм. Такой подход позволял найти оптимальную толщину покрытия, обеспечивающую максимальное преобразование УФ-квантов при минимальных оптических потерях в видимом диапазоне.

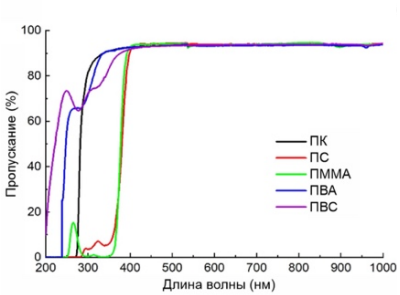


Рис. 7. Спектры пропускания различных полимерных матриц, используемых для формования люминесцентных покрытий

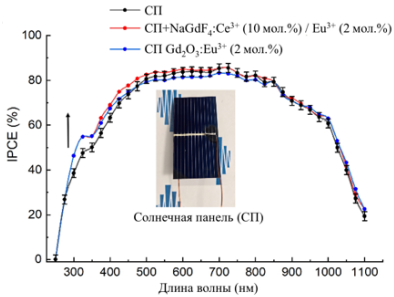


Рис. 8. Спектры внешней квантовой эффективности солнечного элемента без покрытия (черная кривая) и со светопреобразующим покрытием (синяя кривая)

Для оценки эффективности разработанных покрытий проведены измерения спектральной зависимости квантовой эффективности поликристаллических кремниевых солнечных элементов. На рисунке 8 спектры покрытых элементов в большей части диапазона идентичны непокрытым, а в области УФ (~300 нм) зарегистрировано заметное увеличение квантовой эффективности на 5-7%. Это подтверждает, что процесс преобразования света действительно происходит: УФ-кванты, поглощенные люминофором, частично преобразуются в видимое излучение ионов Eu^{3+}, которое снова поглощается атомами кремния солнечного элемента, приводя к эффективной генерации фототока. Технология получения таких покрытий методом распыления водных дисперсий является простой и масштабируемой, но их дальнейшее практическое применение ограничено за счет узких спектральных характеристик и проявлением только даун-конверсионной люминесценции.

В связи с этим следующим шагом стало применение фторидных матриц на основе иттрия и гадолиния, легированных редкоземельными элементами Yb^{3+}, Er^{3+} и Ce^{3+}, Tb^{3+}. Особый интерес представляют наночастицы со структурой ядро/оболочка (Я/О), где ядро из $NaYF_4$:Yb,Er окружено оболочкой из $NaGdF_4$:Ce,Tb. Такая архитектура позволяет реализовать как стоксовую люминесценцию (преобразование ультрафиолетового излучения в видимое), так и антистоксовую люминесценцию (преобразование ближнего инфракрасного излучения в видимое) одновременно.

Морфологический анализ синтезированных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии на рисунке 9 подтвердил успешность реализации стратегии ядро/оболочка.

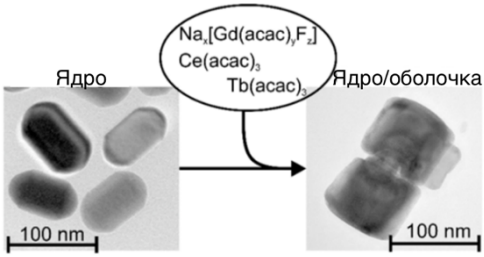


Рис. 9. ПЭМ-изображения наночастиц $NaYF_4$:Yb/Er и после покрытия их слоем $NaGdF_4$:Ce/Tb

Ионы Yb^{3+} и Er^{3+} в ядре обеспечивают эффективную апконверсию при возбуждении на длине волны 980 нм. Иттербий выступает в роли сенсибилизатора, а эрбий — в роли активатора, излучающего в зелёной и красной областях спектра. Ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} в оболочке отвечают за даун-конверсионную люминесценцию при УФ-возбуждении (254 нм). Церий эффективно поглощает ультрафиолет и передаёт энергию тербию через подрешётку гадолиния, что приводит к характерному зелёному излучению Tb^{3+}.

Для демонстрации возможности мониторинга температуры (рисунок 10) получена полимерная пленка из полистирола, содержащая наночастицы Я/О. Затем композитная пленка наносили на стеклянную подложку с размещенной на ней медной проволокой толщиной 20 мкм. При пропускании электрического тока силой 0,5 А через проволоку происходил ее нагрев, а определение локальной температуры проводили с использованием конфокального микроскопа с пространственным разрешением 10 мкм. Результаты показали, что поверхность проволоки нагревалась до 330 К и температура

экспоненциально уменьшалась по мере удаления от проволоки. Данный эксперимент продемонстрировал возможность мониторинга распределения температуры с точностью 1,6 К, что подчеркивает потенциал разработанных материалов для мониторинга и контроля температуры в микроэлектронике в реальном времени.

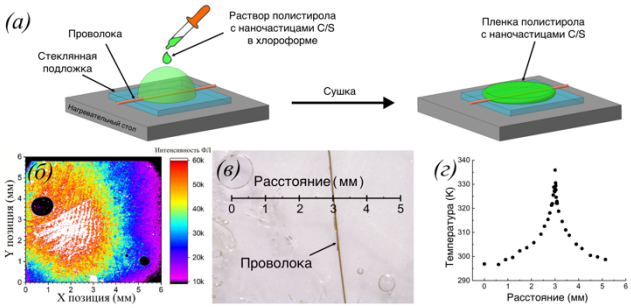


Рис. 10. (а) Схема подготовки проб; (б) Изображение люминесцентной конфокальной микроскопии области, содержащей нагревательную проволоку; (в) Оптическое изображение области с медной проволокой диаметром 20 мкм; (г) Локальное распределение температуры

Также изучена возможность использования разработанных наночастиц Я/О в качестве флуоресцентных маркеров в целях борьбы с подделками. Были приготовлены дисперсии поливинилового спирта и наночастиц Я/О. Изображение наносилось на бумагу методом трафаретной печати (рисунок 11). При дневном свете следов отпечатка или рисунка практически не наблюдалось. Однако желто-зеленый и зеленый рисунок становятся отчетливо различимыми при облучении либо лазером с длиной волны 980 нм, либо УФ-лампой с длиной волны 254 нм соответственно. Водный раствор щелочи, аммиак, ацетон и хлороформ не оказали заметного влияния на качество и цвет получаемого изображения, что свидетельствует о хорошей химической стабильности полученных флуоресцентных чернил.

Таким образом, двухрежимная люминесценция частиц Я/О (ядро/оболочка) открывает широкие возможности для их применения в качестве многофункциональных маркеров, сенсоров температуры и материалов для защиты от подделок.

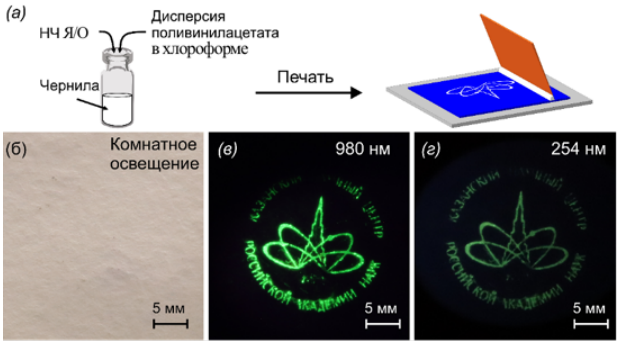


Рис. 11. (а) Схематическая иллюстрация подготовки образцов и нанесения изображения с помощью трафаретной печати. Фотографии рисунка, напечатанного с использованием двухрежимных флуоресцентных чернил при (б) дневном свете или облучении (в) 980 нм и (г) 254 нм

Перовскитные квантовые точки (ПКТ) состава $CsPbHal_3$ привлекают внимание благодаря своим превосходным фотоэлектрическим свойствам: высокому квантовому выходу фотолюминесценции (PLQY > 90%), узкой полосе излучения на полувысоте (FWHM 20-35 нм), широкому диапазону настраиваемой длины волны излучения и простоте синтеза. Поэтому разработка люминесцентных полимерных композитов на основе ПКТ и полипропилена (ПП) представляет собой инновационное направление создания функциональных материалов для 3D-печати и оптоэлектроники.

На следующем этапе были получены люминесцентные полимерные композиции из полипропилена и перовскитных квантовых точек (ПП/ПКТ) состава ПП/$CsPbBr_3$, ПП/$CsPbBr_2Cl$ и ПП/$CsPbI_2Br$. Разработан новый метод синтеза перовскитных квантовых точек непосредственно в процессе экструзии полипропилена (метод *in-situ*), который объединяет образование кристаллов перовскита и экструзию полимера в одном процессе. Этот подход позволяет избежать многостадийной подготовки перовскитов с защитой их поверхности и последующего включения в полимерную матрицу, что является существенным преимуществом для масштабирования производственного процесса.

Процесс получения композитной нити осуществляли следующим образом: прекурсоры перовскитных квантовых точек смешивали с гранулами полипропилена и подвергали экструзии в двухшнековом экструдере при температуре 190-200 °C. При этих

температурах полипропилен переходит в вязкотекучее состояние и служит растворителем, в котором прекурсоры диспергируются и взаимодействуют с образованием перовскитных квантовых точек. Данный подход позволяет получить люминесцентный полимерный композит с регулировкой цвета люминесценции за счет изменения состава ПКТ. В результате приготовлено три композиции с различными составами перовскитных квантовых точек: ПП/$CsPbBr_3$ (зеленая), ПП/$CsPbBr_2Cl$ (синяя), ПП/$CsPbI_2Br$ (красная). Полученная нить после охлаждения в водяной бане демонстрировала яркую люминесценцию, что свидетельствовало об успешном формировании квантовых точек в полимерной матрице (рисунок 12).

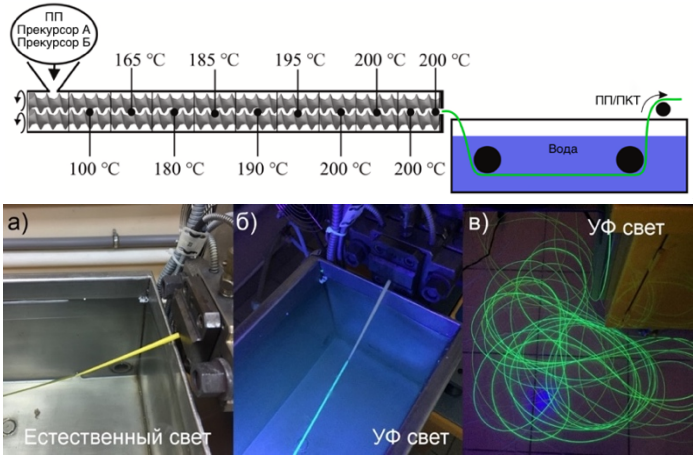


Рис. 12. Схема и процесс экструзии нити-филамента ПП/ПКТ: а) выход расплава из фильеры экструдера под естественным освещением б) под УФ-излучением в) фотографии готовой нити-филамента после охлаждения

Полученные композитные нити были использованы для 3D-печати методом послойного наплавления (FDM) на принтере Anycubic i3 Mega. Температура печати составляла 210-220 °C, что подтвердило достаточную термостабильность разработанных материалов. Напечатанные 3D-модели (рисунок 13) сохранили люминесцентные свойства, хотя квантовый выход фотолюминесценции снизился примерно на 30% по сравнению с исходной нитью, что связано с термической деградацией перовскитов при контакте расплавленного филамента с воздухом.



Рис. 13. Модели, изготовленные методом 3D-печати из полученной композиции: под естественным светом и УФ-света

Исходные нити ПП/ПКТ обладают высокой люминесцентностью, отличными характеристиками в спектрах ФЛ и высокими показателями PLQY (> 60%). Кроме того, эти композиты обладают высокой устойчивостью на воздухе, водостойкостью и высокой термостойкостью. Это позволяет сочетать уникальные оптические свойства перовскитных квантовых точек с настольной 3D-печатью. Данная стратегия может быть применена при изготовлении крупномасштабных флуоресцентных дисплеев, светодиодов, солнечных концентраторов и других оптоэлектронных устройств. Возможность использования коммерчески доступных 3D-принтеров и экологически безопасного процесса производства делает данную технологию перспективной для промышленного внедрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработан способ *in-situ* синтеза перовскитных квантовых точек ($CsPbBr_3$, $CsPbBr_2Cl$, $CsPbI_2Br$) размером ~21 нм совместно с экструзией полипропилена. Композиции обладают узкими полосами излучения (FWHM 19-31 нм) и квантовым выходом фотолюминесценции до 65%. Синтезированы лантанидные комплексы со структурой ядро/оболочка $NaYF_4$:Yb/Er@$NaGdF_4$:Ce/Tb с размером 170 нм, в которых оболочка минимизирует дефекты ядра, обеспечивая стоксовую (PLQY 96% при 254 нм) и антистоксовую (PLQY 0,19% при 980 нм) люминесценцию.

2. На основе термо- и реокинетических исследований оптимизированы составы полимерных композиций с ионами европия. Для системы ТГФТ/Eu установлено каталитическое влияние ионов

европия на гомополимеризацию ТГФТ, определена максимальная растворимость соли (до 50 мас.%), энергия активации гелеобразования (52-80 кДж/моль) и оптимизирован ступенчатый режим отверждения. Для эпокси-ТГФТ-фталонитрильной системы с 10 мас.% нитрата европия определены времена гелеобразования, энергия активации процесса отверждения 38,1 ± 1,9 кДж/моль и предложен двухступенчатый режим отверждения, обеспечивающий степень конверсии 92%.

3. Реализованы методы получения ПКМ: совместная экструзия прекурсоров люминесцентных наночастиц с полипропиленом (получение филаментов), растворное смешение в хлороформе для систем на основе полистирола, поливинилацетата и поливинилового спирта, смешение на стадии мономера для эпоксидных и силиконовых матриц с последующим отверждением.

4. Выявлено влияние полимерных матриц на фотофизические свойства и стабильность люминесцентных наночастиц. Полипропилен обеспечивает эффективную защиту перовскитных наночастиц от атмосферного воздействия. Ускоренное старение (эквивалентное 1 году) снижает PLQY не более чем на 50%. Механические свойства нитей при разрыве не ухудшаются. Углепластики на основе эпокси-фталонитрильных связующих обладают пределом прочности на сжатие 370 МПа, на растяжение 550 МПа, модулями упругости при изгибе 30 и растяжении 65 ГПа, T_g ~ 200 °C и горючестью UL-94 V-0. В композитах на основе ПВС и ПС с лантанидными наночастицами сохранена высокая оптическая прозрачность в видимом диапазоне.

5. Продемонстрировано практическое применение полученных люминесцентных ПКМ в светоизлучающих изделиях. Филаменты ПП/ПКТ успешно применены в FDM-печати при 200 °C. Напечатанные изделия продемонстрировали высокую водостойкость, сохранили геометрическую точность и люминесцентные свойства (снижение PLQY после печати составило 30%). Пленки ПС с наночастицами ядро/оболочка предложены в качестве бесконтактных оптических термометров для измерения распределения температуры на неравномерно нагретой поверхности с точностью до 1,6 К и разрешением 10 мкм. Композиция ПВА с наночастицами ядро/оболочка может использоваться в качестве двухрежимных флуоресцентных чернил для защиты от подделок. Спектрально-преобразующие (Gd_2O_3:Eu и $NaGdF_4$:Ce/Eu) повышают квантовую эффективность кремниевых солнечных элементов в УФ-области на 5-

7% за счёт даун-конверсии УФ-излучения в красную область (610-630 нм). Добавление гексагидрата нитрата европия в эпоксидные системы позволяет инициировать реакцию отверждения и контролировать процесс пропитки углеткани методом вакуумной инфузии за счет люминесценции ионов европия.

Ниже представлены некоторые перспективные направления дальнейших работ. Создание гибридных многофункциональных материалов путем модификации перовскитных квантовых точек ап-конверсионными лантанидами позволит совместить высокую яркость эмиссии с термочувствительностью лантанидов. Важной задачей является переход к бессвинцовым перовскитным структурам для исключения токсичности и расширения цветового многообразия при создании градиентных оптических материалов и спектрально-селективных фильтров. Кроме того, интересным направлением является внедрение ап-конверсионных наночастиц в фотополимерные смолы для аддитивного производства, что обеспечит преобразование глубоко проникающего ближнего ИК-излучения в УФ-диапазон и обеспечит равномерную объемную полимеризацию изделий.

Список работ по материалам диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Solodov, A.N. High-throughput, low-cost and “green” production method for highly stable polypropylene/perovskite composites, applicable in 3D printing / A.N. Solodov, J. Shayimova, D. Balkaev, A.S. Nizamutdinov, **K.S. Zimin**, A.G. Kiiamov, R.R. Amirov, A.M. Dimiev // Additive Manufacturing. – 2022. – P. 103094. DOI 10.1016/j.addma.2022.103094. (WoS Q1 / Scopus Q1)

2. Solodov, A.N. Fluorescent polymer composites based on core-shell $NaYF_4$:Yb/Er@$NaGdF_4$:Ce/Tb structures for temperature monitoring and anti-counterfeiting protection / A.N. Solodov, **K.S. Zimin**, R.M. Gataullina, A.A. Zagidullin, A.V. Leontyev, A.G. Shmelev, L.A. Nurtdinova, V.G. Nikiforov, O.K. Khasanov, L.M. Amirova, D.A. Tayurskii, A. Ivanova, A. Kiiamov, D.K. Zharkov // Optical Materials. – 2025. – P. 116511. DOI 10.1016/j.optmat.2024.116511. (WoS Q1 / Scopus Q1)

3. **Zimin, K.S.** Luminescent Gd_2O_3:Eu, $NaGdF_4$:Eu and $NaGdF_4$:Ce/Eu Nanoparticles: Synthesis, Photophysical Properties and Application for Enhanced Solar Cell Efficiency / **K.S. Zimin**, R.M.

Gataullina, J.R. Shayimova, L.A. Nurtdinova, A.G. Shmelev, D.K. Zharkov, A.N. Solodov, L.M. Amirova, E.O. Mityushkin, A.V. Leontyev, O.K. Khasanov, V.G. Nikiforov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2025. – Vol. 89, Suppl. 3. – P. 466-477. DOI 10.1134/S1062873825714795. (Scopus Q3)

4. Amirov, R.R. Effect of europium (III) nitrate on the gelation process of triglycidyl phosphate and the properties of the resulting polymers / R.R. Amirov, K.A. Andrianova, **K.S. Zimin**, A. Shmelev, L.M. Amirova // Journal of Polymer Research. – 2026. – Т. 33. – №. 4. – P. 133. DOI 10.1007/s10965-026-04856-z. (Scopus Q2 / WoS Q3)

5. **Zimin, K.S.** Spectral Conversion of Ultraviolet Radiation Using Down-Conversion Eu^{3+}-Activated Phosphors Based on Gd_2O_3 and $NaGdF_4$ / **K.S. Zimin**, R.M. Gataullina, Ju.R. Shaiymova, L.A. Nurtdinova, A.G. Shmelev, D.K. Zharkov, A.N. Solodov, L.M. Amirova, E.O. Mityushkin, A.V. Leont'ev, O.Kh. Khasanov, V.G. Nikiforov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2026. – Т. 90, №. 7. – P. 1021-1029. DOI 10.1134/S1062873826700760. (Scopus Q3) [**Зимин, К.С.** Спектральное преобразование ультрафиолетового излучения с использованием даун-конверсионных Eu^{3+}-люминофоров / **К.С. Зимин**, Р.М. Гатауллина, Ю.Р. Шайымова, Л.А. Нуртдинова, А.Г. Шмелев, Д.К. Жарков, А.Н. Солодов, Л.М. Амирова, Е.О. Митюшкин, А.В. Леонтьев, О.Х. Хасанов, В.Г. Никифоров // Известия РАН. Серия физическая. – 2026. – Т.90. – №7. – С.1467-1480. DOI 10.7868/S3034646026070031]

6. **Зимин, К.С.** Низковязкое люминесцирующее связующее для получения трудногорючих теплостойких углепластиков / **К.С. Зимин**, Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, Р.Р. Амиров // Бутлеровские сообщения. – 2026. – Т.85. – №3. – С.75-83. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-3-75. (К2)

Патенты РФ:

7. Патент 2803307 Российская Федерация, МПК C08K 3/16, C08L 23/10, C09K 11/02, B33Y 80/00. Полимерный композитный материал с перовскитными квантовыми точками, способ его получения и способ использования в 3D-печати / А.Н. Солодов, **К.С. Зимин**, Р.Р. Амиров, А.М. Димиев ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ (РФ). – № 2023103290; заявл. 07.02.2023: опубл. 12.09.2023 Бюл. № 26. – 14 с.

8. Патент 2762559 Российская Федерация, МПК C08L 63/04, C08K 5/1515, C08K 5/315, C08K 5/5373. Теплостойкое низковязкое

связующее для изготовления изделий методами вакуумной инфузии и пропитки под давлением и способ его получения / Р.Р. Амиров, **К.С. Зимин**, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ (РФ). – № 2021110966; заявл. 19.04.2021: опубл. 21.12.2021 Бюл. № 36. – 10 с.

Материалы конференций:

9. **Зимин К.С.**, Андрианова К.А. Исследование свойств эпокси-фталонитрильных композиций и возможности их применения в производстве композиционных материалов // XLVII Гагаринские чтения 2021. Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции. Москва. – 2021. – С. 1003-1004.

10. Андрианова К.А., **Зимин К.С.**, Гайфутдинов А.М., Амиров Р.Р., Амирова Л.М. Исследование процесса отверждения и свойств эпокси-фталонитрильных композиций // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020". Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. Москва. – 2020. – С. 199.

11. Гайфутдинов А.М., **Зимин К.С.**, Андрианова К.А. Эпокси-фталонитрильные связующие для ПКМ // Гагаринские чтения – 2020. Сборник тезисов докладов. Москва. – 2020. – С. 1047-1048.

12. **Зимин К.С.**, Андрианова К.А., Амирова Л.М. Оптимизация режимов отверждения фталонитрильных связующих для композиционных материалов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». – 2020. – С. 1377.

13. **Зимин К.С.**, Солодов А.Н., Балькаев Д.А. Люминесцентная полимерная композиция на основе свинцово-галогенидных (перовскитных) квантовых точек // Сборник Тезисов IV Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». Казань. – 2021. – С. 114.

14. Гайфутдинов А.М., **Зимин К.С.**, Низамиев Р.Р., Амирова Л.М., Андрианова К.А. Разработка огнестойкого полимерного материала на основе глицидилового эфира кислот фосфора (ГЭФ) // Сборник Тезисов V Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». Казань. – 2022. – С. 109.

15. **Зимин К.С.**, Гайфутдинов А.М., Амирова Л.М., Солодов А.Н. Люминесцентные кристаллы на основе хлорида/бромида тетраметиламмония марганца // Сборник Тезисов V Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». Казань. – 2022. – С. 130.

16. Гатауллина Р.М., **Зимин К.С.**, Шайымова Ю.Р., Солодов А.Н., Димиев А.М., Амиров Р.Р. Новый высокостабильный полипропиленовый композит с перовскитными квантовыми точками для 3D-печати методом FDM // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XVIII Международной научно-практической конференции. Нальчик. – 2022. – С. 87.

17. **Зимин К.С.**, Солодов А.Н., Амирова Л.М. Флуоресцентные полимерные композиции на основе апконверсионных наночастиц для мониторинга температуры электронных компонентов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XX Международной научно-практической конференции. Нальчик. – 2024. – С. 130.

18. **Зимин К.С.**, Амирова Л.М., Солодов А.Н. Разработка люминесцентных полимерных композиционных материалов и их применение // Научно-производственный Форум Полимерум. Сборник научных трудов. Москва. – 2025. – С. 10-11.

Подписано в печать
Формат 60x90$^{1/16}$. Бумага офсетная.
Гарнитура «Times New Roman». Печать цифровая.
Усл. печ. 1,0 л. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано с готового оригинала-макета
в ООО «ЭС АЙ ТИ»
420021, г. Казань, ул. Московская, 53/6