

Список литературы

1. Ströbele M., Meyer H.J. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2012. – Vol. 38. – № 3. – P. 178–182.
2. Shamshurin M., Gushchin A., Adonin S., Benassi E., Sokolov M. // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61 (42). – P. 16586–16595.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЭКСТРУЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Ш. М. Шарафеев, О. В. Казьмина, В. А. Кутугин, А. В. Губанов, А. В. Меженин, Г. В. Полушин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
sharafeev@tpu.ru

В настоящее время в технологии огнеупоров активно внедряются и исследуются различные методы 3D-печати [1, 2], в т. ч. метод DIW (Direct Ink Writing), сущность которого заключается в экструзии материала через печатающую головку, движущуюся по заданной траектории в трехмерном пространстве. Проблемы в данной области связаны с противоречивыми требованиями по реологическим и структурно-механическим характеристикам материалов для печати, которые, с одной стороны, должны обладать достаточно высокой текучестью, но, с другой стороны, должны иметь невысокую усадку при сушке и обжиге для предотвращения появления внутренних напряжений и дефектов в готовом изделии.

Перспективным материалом для 3D-печати огнеупоров являются высококонцентрированные вяжущие суспензии (ВКВС) на основе кварцевого стекла, которые обладают низкой вязкостью при высоком (85–90 % мас.) содержании твердой фазы. Большинство исследований в области применения ВКВС касаются вопросов их применения в технологии литья или виброзаливки огнеупоров и керамики, вследствие чего актуальным является изучение реологических свойств данных систем с точки зрения их применения в 3D-печати методом экструзии.

Целью данного исследования являлось установление реологических особенностей поведения ВКВС в присутствии кристаллических наполнителей различного гранулометрического состава, а также изучение их экструзионной способности.

Суспензии кварцевого стекла с влажностью 20 % готовили путем мокрого помола трубок

кварцевого стекла (99,5 % SiO₂) до полного прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. При помоле в суспензию вводился поливиниловый спирт в количестве 5 % от массы воды для придания композициям более высокой пластичности. В качестве огнеупорного наполнителя был использован оксид кремния квалификации «ч.», преобладающий размер частиц 0,2–0,5 мкм. Оксид кремния подвергался измельчению и фракционированию на наборе сит с применением вибростенда. Реологические характеристики суспензии определялись на модифицированном ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+Pro. Скорость экструзии композиций определялась на стенде по поршневой экструзии при давлении 45 кПа с использованием набора фильер различной геометрической конфигурации.

Было установлено, что реологические кривые композиций на основе ВКВС с нефракционированным кварцевым наполнителем описываются законом Гершеля-Балкли и представляют собой жидкости со слабовыраженной дилатансией. Использование измельченного наполнителя (с размером частиц менее 150 мкм) для приготовления композиций приводит к образованию дилатантных суспензий (индекс поведения потока при этом увеличивается до значений 1,5–1,6). Фракционирование наполнителя для получения композиций позволяет снизить их эффективную вязкость при использовании средней и крупной (0,250–0,315 мкм и 315–500 мкм соответственно) фракций, однако при этом значительно увеличивается время их затвердевания даже при термообработке при 70–110 °С. Введение фракции мелких размеров (0,125–0,250 мкм) позволяет добиться разумного компромисса между

относительно низкой вязкостью композиции и скоростью их твердения, однако при этом наблюдается значительное (в 1,5–2,0 раза) снижение прочностных характеристик обожженных материалов вследствие образования более пористой микроструктуры по сравнению с огнеупорами с крупными наполнителями.

Скорость экструзии композиций с нефракционированным наполнителем закономерно увеличивается с увеличением диаметра сопла и уменьшается с увеличением содержания наполнителя в композиции. Композиции с мелкодис-

персным (менее 150 мкм) наполнителем имеют низкую скорость экструзии вследствие высокой их дилатансии. Композиции с крупным наполнителем практически не подвергаются экструзии, поскольку при приложении к ним давления происходит его расслоение вследствие фильтрации наиболее подвижной частиц суспензии через крупные частицы наполнителя.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00471).

Список литературы

1. *Ordonez E. // Materials and Design, 2022. – V. 217. – P. 110617.*
2. *Chen R. // J. Eur. Cer. Soc. – 2023. – V. 43. – № 15. – P. 7196–7204.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ

М. А. Шестопалов, А. А. Иванов, Ю. А. Воротников, Н. А. Воротникова, Т. Н. Позмогова

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
shtopy@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$, где М – Мо, W или Re; X – галоген или халькоген, L – терминальный п-донорный лиганд, представляют собой металлические агрегаты нанометрового размера с расстояниями металл-металл, равными таковым между атомами в самих металлах. Таким образом, электронная плотность делокализована внутри всего металлического ядра кластерного комплекса. Такая структура является стабильной благодаря восьми прочно связанным внутренним лигандам (X). Дополнительно каждый атом металла координирован одним терминальным лигандом L, который может быть органической или неорганической природы.

С момента открытия люминесцентных свойств $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ в начале 80-х годов основное внимание было обращено на синтез комплексов M_6 со схожими фотофизическими свойствами. Фактически, при возбуждении светом от УФ до зеленого такие соединения фосфоресцируют в красной/ближней инфракрасной области спектра с микросекундными временами жизни, квантовыми выходами, которые могут достигать почти 100 % и характеризующуюся широкой полосой эмиссии. Такой эффект обусловлен нали-

чием долгоживущих возбужденных триплетных состояний. Триплетные состояния взаимодействуют с молекулярным кислородом, что приводит к тушению красного излучения и образованию синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ с высокими квантовыми выходами.

Эти уникальные фотофизические свойства привели к широкому спектру применений: от преобразователей солнечного света для фотоэлектрических элементов до люминесцентных жидких кристаллов. В частности, в последние годы были приложены огромные усилия для исследования таких соединений в биомедицинских областях, включающих фотодинамическую терапию онкозаболеваний или фотоиндуцированную инактивацию болезнетворных микроорганизмов (вирусов, бактерий и грибов).

Так, к примеру, включение таких кластерных комплексов в кислород-проницаемые органические полимерные матрицы по типу фторопластов или полиуретанов позволяет получить пленочные материалы, обладающие присущими кластерным комплексам свойствами – фосфоресценция и способность фотосенсибилизировать продуцирование синглетного кислорода,