———— КОМПОЗИТЫ ————

УДК 541(64+14):546.72

# ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ФЕРРОЦЕН+ЦИАНАТ-ЭФИР

© 2022 г. Д. А. Гуров<sup>*a*,\*</sup>, Е. С. Сорин<sup>*b*</sup>, Г. Ф. Новиков

<sup>а</sup> Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" — ВИАМ 105005 Москва, ул. Радио, 17, Россия

<sup>b</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432 Черноголовка Московской обл., пр. академика Семенова, 1, Россия

> \*e-mail: dmitrii.gurov@phystech.edu Поступила в редакцию 11.04.2022 г. После доработки 14.06.2022 г. Принята к публикации 21.07.2022 г.

Исследована кинетика процессов, обусловленных диссоциацией ферроцена в олигомере бисфенола А дицианата под действием УФ-света. На основании кинетических данных рассчитаны константы скорости и сделано предположение о механизме протекающих в системе фотохимических реакций. Фотодиссоциация ферроцена при воздействии средневолнового УФ-излучения становится возможной благодаря наличию иминокарбаматных производных цианат-эфира в олигомерной смеси.

DOI: 10.31857/S2308113922700115

#### введение

Аддитивные технологии являются одним из основных компонентов четвертой промышленной революции "Индустрия 4.0", предполагающей широкое внедрение в промышленность информационных технологий и искусственного интеллекта [1, 2]. Специфика создания материалов с помощью аддитивной технологии требует разработки новых композитов, специально предназначенных для данных задач [3–5]. Однако без проведения фундаментальных работ в этом направлении, в частности структурных и кинетических исследований, осуществить такую разработку невозможно [6–8].

Один из перспективных методов аддитивных технологий — стереолитография [9, 10]. В данном методе для послойного увеличения толщины детали используют отверждаемые светом расплавленные фотоактивируемые композиции. Метод стереолитографии применяют в медицине [11], при изготовлении изделий из керамики [12] и деталей оптических устройств [13], а также печатных плат и объемных устройств, скомпонованных из электронных элементов [4].

Цианат-эфирные полимеры используют в виде компаундов для заливки печатных плат еще с начала 90-х годов XX века. Они имеют уникальные диэлектрические характеристики, но существует мало работ, в которых данные системы исследовались бы для применения в аддитивных технологиях.

В работе [14] изучены процессы отверждения в рассматриваемой в данной работе системе для 3D-печати, в которой в качестве полимерной основы было выбрано термореактивное связующее на основе олигомера бисфенола А дицианата (БАЛЦ). Для исследования возможности применения этого связующего в стереолитографии в качестве фотокатализатора был выбран ферроцен (FeCp<sub>2</sub>). Для полимеризации цианат-эфиров применяются катализаторы на основе переходных металлов. Ферроцен образует Red-Ox пару и фотодиссоциирует на ионы при энергии порядка 6.8 эВ [15]. Для снижения энергии фотодиссоциации обычно применяют замещенные производные ферроцена [16]. В данной работе авторы хотели проверить возможность фотодиссоциации незамещенного ферроцена, диспергированного в олигомере БАДЦ, при облучении энергией от 3.5 до 4.5 эВ, чтобы в дальнейшем использовать фотодиссоциированный ферроцен в качестве катализатора полимеризации цианат-эфира. В связи с этим в первую очередь необходимо было показать, что FeCp<sub>2</sub> фотодиссоциирует в изучаемом олигомере. Для оценки технологической эффективности системы при применении в 3D-печати необходимы исследования кинетики фотохимической реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали связующее БАДЦ с конверсией мономера  $\alpha = 40\%$  и основных компонентов олигомерной смеси на основе БАДЦ (мономер БАДЦ





димер иминокарбамата БАД,







тример БАДЦ







Смесь специально не вакуумировали для устранения влаги перед экспериментами для приближения к реальным условиям. Образцы олигомера содержали 0.5, 0.75 и 1.0 мас. % FeCp<sub>2</sub> (0.030, 0.044 и 0.059 моль/л); в холостом опыте FeCp<sub>2</sub> отсутствовал. Для приготовления образцов в кювету с олигомером при T = 353 К добавляли навеску FeCp<sub>2</sub>, после чего в течение 1 ч при той же температуре проводили перемешивание мешалкой со специальной насадкой, позволяющей равномерно распределить ферроцен в олигомере. После перемешивания расплав отливали на полиимидную пленку.

Для УФ-облучения и последующих спектрофотометрических исследований часть полученного образца (олигомер FeCp<sub>2</sub>) помещали на кварцевое стекло, нагревали до 353 К, после чего прижимали вторым кварцевым стеклом с использованием фторопластовых разделителей толщиной 100 мкм. Исходные образцы в виде пленок, зажатых между кварцевыми стеклами, облучали при комнатной температуре лампой ДРШ-250 со светофильтром УФС-5 в диапазоне 280-380 нм, а также с применением волного фильтра лля исключения возможного вклада ИК-излучения. Удельная мощность падающего облучения, измеренная болометрическим методом на приборе ИМО-2Н, с использованием фильтров УФС-5/вода составляла 0.21 Вт/см<sup>2</sup>. Перед началом и после каждой минуты облучения снимался спектр поглощения образца, суммарное время облучения – 7 мин. Спектры поглощения в диапазоне длины волн 900-190 нм снимали на спектрофотометре "Shimadzu 3101 PC" (Аналитический центр коллективного пользования ИПХФ РАН).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция спектров поглощения образцов олигомера БАДЦ и олигомера БАДЦ с диспергированным  $FeCp_2$  (1%) в зависимости от продолжительности облучения представлена на рис. 1 и 2. Спектры поглощения практически не изменяются на временах облучения более 6 мин; данный факт, скорее всего, указывает на то, что фотореакция не протекает при бо́льших временах облучения. Изменения спектра в паузах между облучениями были пренебрежимо малы.

На рис. 1а видно, что спектр олигомерной матрицы претерпевает изменения после начала облучения, а также имеет особенность в виде максимума в области ~350-380 нм (рис. 16). Согласно

**№** 4

2022



**Рис. 1.** а – Эволюция спектров поглощения олигомера БАДЦ в зависимости от продолжительности облучения в области длины волн 400–500 нм: нижний спектр соответствует t = 0 мин, каждый последующий снимался с интервалом, равным одной минуте, верхний спектр соответствует t = 7 мин; б – спектры поглощения БАДЦ до (1) и после облучения (2) в области длины волн 325–400 нм. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.



**Рис. 2.** Эволюция спектров поглощения олигомера БАДЦ + FeCp<sub>2</sub> (1%) в зависимости от продолжительности облучения (нижний спектр соответствует t = 0 мин, каждый последующий снимался с интервалом, равным одной минуте, верхний спектр соответствует t = 7 мин) в области длины волн 400–500 (а) и 600–700 нм (б).

литературным данным [17], это связано с находящимися в олигомере полупродуктами олигомеризации. Исходя из механизма, описанного в работе [14], можно предположить, что такой максимум связан с иминокарбаматом (а также его димером и тримером) цианат-эфира (см. структурные формулы выше), который образуется за счет иона H<sup>+</sup> свободной воды в процессе олигомеризации мономера БАДЦ. Площадь под пиком, слабо различимым на спектрах ненаполненного олигомера, в области ~350–380 нм увеличивается в ходе облучения, что, возможно, свидетельствует о том, что в результате облучения количество групп NH иминокарбаматных производных возросло. Предположение о взаимосвязи данного максимума с полупродуктом олигомеризации иминокарбаматом было сделано ранее в работе [17].

В спектрах поглощения образцов, содержащих FeCp<sub>2</sub>, появляется максимум в области  $\sim$ 400—500 нм (рис. 2a). При этом в процессе облучения амплитуда максимума уменьшается. Из литературных данных известно, что в указанной области длины волн у ферроцена существует пик поглощения [18].



**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности от продолжительности облучения для амплитуды максимума (*I*), фона, полученного путем снятия спектров чистого БАДЦ (2) и фона, определяемого линейной интерполяцией минимумов поглощения системы в районе длины волн ~465 нм (3); на вставке показан спад поглощения на длине волны ~465 нм в зависимости от продолжительности облучения в логарифмической шкале.

Спектры олигомерной матрицы с ферроценом и без него претерпевают изменения в ходе облучения. Известно, что в ходе УФ-облучения цианат-эфиры "чернеют", происходит рост оптической плотности в УФ- и видимой части спектра [16]. В связи с этим большой проблемой представляется как определение точного местоположения максимумов поглощения ферроцена и полупродуктов олигомеризации, так и разделение вкладов компонентов в оптическую плотность для дальнейшего исследования кинетики в зависимости от времени облучения особенно при малых концентрациях FeCp<sub>2</sub>.

Поскольку в экспериментах наблюдалось уменьшение амплитуды поглощения для максимума ~465 нм под действием УФ-света до некоторого предельного значения (рис. 2а), естественно разделить поглощение в данной области на две части, которые назовем условно как поглощение реагента и поглощение фона. На рис. 3 показано изменение оптической плотности фона и реагента на длине волны ~465 нм от продолжительности облучения. Зависимости 1 (поглощение реагента) и 3 (поглощение фона) получены "трехточечным" методом: значения D для максимума 465 нм на рис. 3 – путем вычитания поглощения фона, определяемого линейной интерполяцией минимумов поглощения ферроцена в области длины волн 400-500 нм (см. рис. 2а, аналогичная базовая линия, показанная пунктиром, проводится для каждого спектра поглощения).

Фон, полученный "трехточечным" методом, ведет себя схожим образом по времени облучения, как и отдельно исследованный цианатэфирный олигомер, что позволяет применить данный метод для дальнейшей обработки результатов. Несмотря на значительную погрешность "трехточечного" метода, вызванную большим поглощением матрицы на этой длине волны, можно наблюдать, что закон спада близок к экспоненциальному (вставка на рис. 3). Естественно было бы связать такую кинетику с реакцией фотодиссоциации ферроцена.

Из законов Бугера–Ламберта–Бера и Вант-Гоффа следует выражение для скорости данной фотохимической реакции [19]:

$$-dc/dt = \phi I_0 l^{-1} (1 - e^{-\varepsilon cl}), \qquad (1)$$

где *с* — концентрация, *t* — время облучения,  $\phi$  — квантовый выход реакции,  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции, *l* — толщина пленки. В нашем случае выполняется соотношение  $\varepsilon cl \ll 1$ . Действительно, при  $\varepsilon = 96$  моль ×  $\pi^{-1}$ /см (справочное значение) [18], *c* = 0.00295-0.059 моль/л, *l* = 0.01 см, величина  $\varepsilon cl = 0.0566 \ll 1$ . Тогда формула (1) превращается в выражение

$$-dc/dt = \phi I_0 \varepsilon c \tag{2}$$

Решения уравнения (2) представлено ниже:

$$c_i = c_0 \exp(-\alpha t_i) \tag{3}$$

Здесь  $c_0$  — начальная концентрация вещества,  $c_i$  — концентрация вещества после облучения в течение  $t_i$ ,  $\alpha$  — константа скорости реакции

$$\alpha = \phi I_0 \varepsilon \tag{4}$$

Для зависимости концентрации ферроцена от продолжительности облучения в произвольный  $(c_i)$  и начальный  $(c_0)$  момент времени  $(c_i \le c_0)$  имеем

$$c_i = c_0 (D_i / D_0),$$
 (5)

где  $D_i$  и  $D_0$  — оптическая плотность ферроцена в произвольный (соответствующий  $c_i$ ) и начальный (до облучения) момент времени, значения которых были получены "трехточечным" методом.

Спады концентрации ферроцена в течение облучения для различных  $c_0$ , полученные из расчетов с использованием формулы (5), представлены на рис. 4. Концентрационный спад для  $c_0 = 0.75\%$ немного отличается по наклону от спадов для  $c_0 =$ = 0.5% и 1%, что может быть обусловлено неоднородностями образца. По набору значений коэффициентов наклонов полученных прямых (ось ординат в логарифмическом масштабе) было найдено значение константы скорости фотохимической реакции  $\alpha = (4.22 \pm 1.28) \times 10^{-3} c^{-1}$  и ее квантового выхода  $\phi \approx 0.245$ .

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 4 2022



Рис. 4. Концентрационные зависимости оптической плотности ферроцена в системе ферроцен + олигомер БАДЦ от продолжительности облучения.



**Рис. 5.** Эволюция спектров зеркального отражения образца олигомера БАДЦ + FeCp<sub>2</sub> (1%) в зависимости от продолжительности облучения (верхний спектр соответствует t = 0 мин, далее 1, 3, 6, 10 мин) в области длины волн 300–800 нм (а) и эволюция спектров с использованием в качестве абсциссы величины  $lg_{10}(1/R)$  в области длины волн 300–450 нм (б).

Дополнительно были получены и исследованы спектры зеркального отражения образца олигомера бисфенола Адицианата + FeCp<sub>2</sub> (1%) в зависимости от продолжительности УФ-облучения. На спектрах отражения наблюдается особенность в области 360-390 нм (вероятно, связанная с наличием в иминокарбамате и его димере и тримере группы NH (имеющаяся в работе [17], см. приведенные выше формулы), которая плохо идентифицируется как максимум в спектрах поглощения, но ярко выражена как минимум в спектрах зеркального отражения. Для того, чтобы получить аналог спектров поглощения из спектров отражения, спектры на рис. 5а были перестроены в координатах  $lg_{10}(1/R)$  (рис. 5б). Это возможно только в том случае, если образец на указанной

длине волн является непрозрачным (это хорошо видно из спектров поглощения рис. 16). Затем была получена зависимость значений максимума  $lg_{10}(1/R)$  от продолжительности облучения (рис. 6) и из величины ее наклона найдено значение константы скорости фотохимической реакции  $\alpha = (3.22 \pm 0.6) \times 10^{-5} c^{-1}$ .

В заключение следует отметить, что максимум на спектрах поглощения образцов в области ~650 нм (рис. 26), вероятнее всего, свидетельствует об образовании в исследуемой системе феррицинийкатиона [20]. Механизмы окисления, возможные и в нашем случае, описаны в работах [21, 22] и показаны ниже.



Здесь 
$$R = NCO$$
 —  $CH_3$   
-  $CH_3$   
-  $CH_3$   
-  $CH_3$ 

Можно предположить, что ферроцен, будучи введенным в нагретый до температуры плавления (T = 353 K) расплав БАДЦ образует с полупродуктами, содержащимися в олигомере, комплексы. При последующем воздействии на данную систему УФ-излучения образовавшиеся комплексы диссоциируют на катион феррициния и анионрадикалы иминокарбамата и его димера. Детальный механизм образования иминных анион-радикалов при воздействии видимого и УФ-излучения, в том числе в присутствии сенсибилизатора, представлен в работах [23, 24].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10 "Энергоэф-



**Рис. 6.** Зависимость значений максимума  $\lg_{10}(1/R)$  от продолжительности облучения.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

фективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций" ("Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [25].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. // Электрометаллургия. 2022. № 1. C. 2.
- 2. Kablov E.N. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. V. 90. № 2. P. 225.
- 3. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M // Inorganic Materials: Appl. Res. 2020. V. 11. № 1. P. 7.
- 4. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2021. № 3. Ст. 04.
- 5. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. № 10. Ст. 04.
- 6. Бойправ О.В., Лобунов В.В., Лыньков Л.М., Аль-Машатт Е.А.А. // Авиац. материалы и технологии, 2020. № 2. C. 89.
- 7. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Мельников А.А., Антюфеева Н.В., Гусева М.А. // Авиац. материалы и технологии. 2021. № 3. С. 45.
- 8. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Павленко С.А., Гусева М.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2021. № 7. Ст. 06.
- 9. Singh S., Ramakrishna S., Singh R. //J. Manufactur. Proc. 2017. V. 25. P. 185.
- 10. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. // Int. J. Adv. Manufactur. Technol. 2016. V. 83. № 1. P. 389.
- 11. Calignano F., Galati M., Iuliano L. // J. Healthcare Eng. 2019. V. 2019. Art. ID 9748212.
- 12. Deckers J., Vleugels J., Kruth J.P. // J. Ceram. Sci. Technol. 2014. V. 5. № 4. P. 245.

2022

- 13. *Heinrich A., Rank M., Maillard P.* // Adv. Opt. Technol. 2016. V. 5. № 4. P. 293.
- 14. *Gurov D.A., Rabenok E.V., Novikov G.F.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 1045.
- 15. *Meot-Ner M.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 8. P. 2830.
- 16. Kotch T.G., Lees A.J., Fuerniss S.J., Papathomas K.I. // Chem. Mater. 1996. V. 7. P. 801.
- 17. Xu Y.E., Paik Sung C.S. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9044.
- 18. Bozak R.E. // Adv. Photochem. 1971. V. 8. P. 227.
- Еремин В.В., Успенская И.А., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.

- 20. *Swearingen C., Wu J., Stucki J., Fitch A.* // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 8. P. 5598.
- 21. Sanderson C.T., Palmer B.J., Morgan A., Murphy M., Dluhy R.A., Mize T., Amster I.J., Kutal C. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 26. P. 9648.
- 22. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена. М.: Наука, 1969.
- 23. *Hu J., Wang J., Nguyen T.H., Zheng N. //* Beilstein J. Org. Chem. 2013. V. 9. P. 1977.
- 24. *Hoffmann N.* // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. № 11. P. 1949.
- 25. *Каблов Е.Н.* // Авиац. материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3.