

## Фотокатализируемая ферроценом полимеризация цианат-эфиров для 3D-печати

© Е.С. Сорин,<sup>1</sup> Д.А. Гуров,<sup>2</sup> Г.В. Малков,<sup>2</sup> **Г.Ф. Новиков**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
e-mail: dgurov@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 6 января 2021 г.

Принято к публикации 19 января 2021 г.

Методом фотоспектроскопии исследована кинетика фотодиссоциации ферроцена в олигомере бисфенола А дицианата. Получены термограммы полимеризации олигомера бисфенола А дицианата в присутствии фотодиссоциированного ферроцена. На основании кинетических расчетов и анализа полученных термограмм сделан вывод о возможности и перспективности применения системы на основе олигомера бисфенола А дицианата и ферроцена для 3D-печати.

**Ключевые слова:** цианат-эфир, ферроцен, кинетика, фотодиссоциация, полимеризация, фотоспектроскопия, дифференциальная калориметрия.

DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50860.316-20

### Введение

В авиакосмической промышленности зачастую есть необходимость в конструкционно-ответственных деталях, обладающих довольно непростыми для изготовления формами. Для решения данной проблемы в последние годы все больше используют 3D-печать. Главная задача — подбор такого материала, который бы совмещал в себе хорошие физико-химические свойства и простоту процесса формования деталей.

В качестве полимерной основы для создания системы для 3D-печати было выбрано термореактивное связующее на основе олигомера бисфенола А дицианата (БАДЦи), изучение процессов отверждения которого приведено в [1]. В качестве фотокатализатора был выбран ферроцен ( $\text{FeCp}_2$ ), который сам по себе инертен к средневолновому УФ-излучению [2,3]. Известно применение замещенных производных  $\text{FeCp}_2$  в подобных системах [4], однако возможность применения „чистого“  $\text{FeCp}_2$  для поставленной выше задачи выглядит более выгодной в виду дешевизны и доступности. Соответственно, настоящая работа важна как с теоретической, так и с практической точек зрения. На первоначальном этапе исследований необходимо было показать, что  $\text{FeCp}_2$  является фоточувствительным внутри цианат-эфирного олигомера, а в дальнейшем определить его каталитическую активность в ходе реакции отверждения.

При этом для оценки эффективности системы в дальнейшем использовании в 3D-печати необходима количественная оценка кинетики фотохимической реакции.

В настоящей работе предпринята попытка изучить кинетику фотодиссоциации ферроцена при его облучении.

### 1. Экспериментальная часть

Для приближения исследований к реальным условиям на производстве мы использовали связующее на основе бисфенола А дицианата (БАДЦи) с конверсией  $\alpha = 40\%$  (рис. 1, *a*) с  $\text{FeCp}_2$  (рис. 1, *b*), смесь не вакуумировалась перед экспериментами. Исследовались образцы олигомера БАДЦи с добавлением  $\text{FeCp}_2$  (0.1, 0.5, 0.75 и 1 wt.%/0.0059M, 0.030M, 0.044M и 0.059M) и без добавления  $\text{FeCp}_2$ . Для приготовления образцов в кювету с олигомером БАДЦи ( $\alpha = 40\%$ ) при  $T = 353$  К добавлялась навеска  $\text{FeCp}_2$ , после чего в течение 1 h в тех же температурных условиях проводили перемешивание мешалкой со специальной насадкой, позволяющей равномерно промешивать вязкую смесь. После перемешивания расплав сливался на полиимидную пленку.

Для УФ-облучения и последующих спектрофотометрических исследований часть полученного образца (олигомер с концентрациями  $\text{FeCp}_2$  0–1 wt.%) помещалась на кварцевое стекло, подвергалась нагреванию до  $T = 353$  К, после чего прижималась вторым кварце-

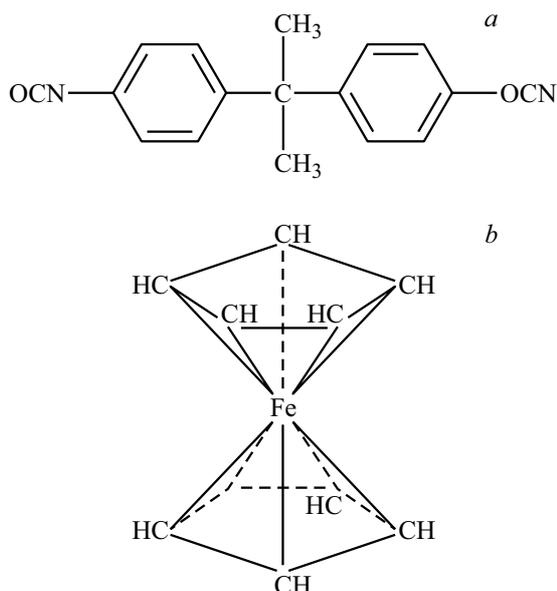


Рис. 1. *a* — бисфенол А дицианат (БАДЦи), *b* — ферроцен.

вым стеклом до образования пленки толщиной 100  $\mu\text{m}$ . Исходные образцы в виде пленок, зажатых между кварцевыми стеклами, облучались при комнатной температуре лампой ДРШ-250 со светофильтром УФС-5 и водным фильтром для исключения ИК-излучения. Удельная мощность облучения такой связки составляла 0.21  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Перед началом и после каждой минуты облучения снимался спектр поглощения образца, т.е. облученный в течение 1 min образец спустя некоторое время облучался еще несколько раз по 1 min (суммарное время облучения — 7 min). Образцы до и после облучения исследовались на спектрофотометре Shimadzu 3101 PC (АЦКП ИПХФ РАН) в диапазоне длин волн 900–190 nm. Затем образцы были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме сканирования на ДСК Mettler Toledo 2500 в диапазоне от 20 до 350°C со скоростью нагрева 20°C/min (ИПХФ РАН).

## 2. Обсуждение результатов

Эволюция спектров образцов ненаполненного (0 wt.%  $\text{FeCp}_2$ ) и наполненного олигомера (1 wt.%  $\text{FeCp}_2$ ) БАДЦи в зависимости от времени облучения представлена на рис. 2 и 3 соответственно. Аналогичные серии измерений проведены для концентраций 0.1, 0.5 и 0.75 wt.%. Облучение производилось в течение 7 min, так как при больших временах облучения спектр матрицы практически не изменялся, что, скорее всего, свидетельствует о том, что фотореакция не протекает при больших временах облучения.

На рис. 2 видно, что спектр матрицы сам претерпевает изменения после начала облучения, а также имеет особенность в виде максимума в области  $\sim 350\text{--}380\text{ nm}$ .

С увеличением концентрации  $\text{FeCp}_2$  (рис. 3) площадь под пиком (отсутствующим на спектрах чистого олигомера БАДЦи (вставка на рис. 2) в области 400–500 nm увеличивается. При этом в процессе облучения площадь области, ограниченной прямой между минимумами функции, уменьшается.

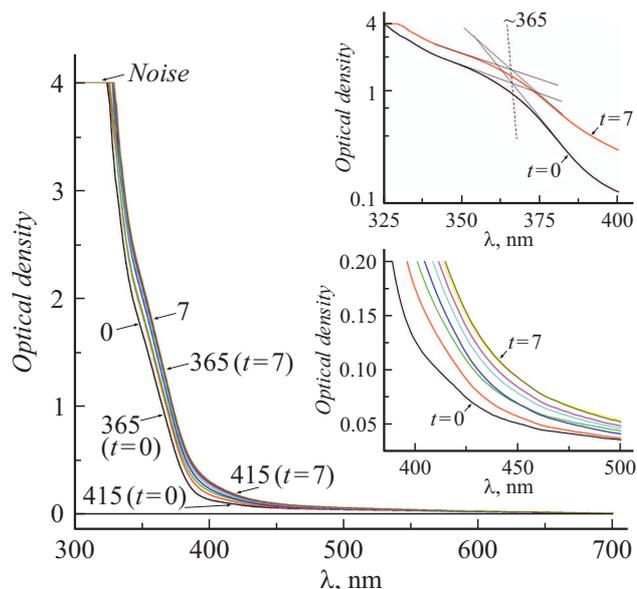


Рис. 2. Эволюция спектров поглощения БАДЦи в зависимости от времени облучения с масштабируемыми вставками для разных областей длин волн. Нижний спектр соответствует  $t = 0\text{ min}$ , верхний спектр соответствует  $t = 7\text{ min}$ , интервал между спектрами — 1 min.

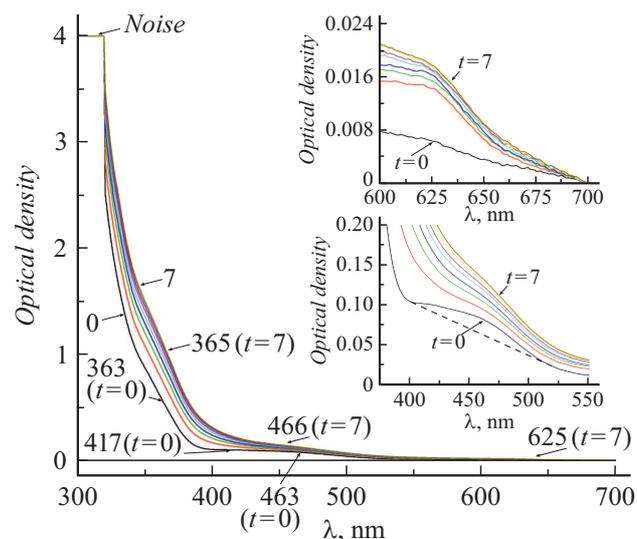


Рис. 3. Эволюция спектров поглощения БАДЦи +  $\text{FeCp}_2$  (1 wt.%) в зависимости от времени облучения (нижний спектр соответствует  $t = 0\text{ min}$ , верхний спектр соответствует  $t = 7\text{ min}$ ; интервал между спектрами — 1 min) с масштабируемой вставкой области длин волн, соответствующих максимуму ферроцена.

Спектры олигомерной матрицы с ферроценом и без него претерпевают изменения в ходе облучения, поэтому большой проблемой представляется как определение точного местоположения максимумов, так и разделение вкладов компонентов в оптическую плотность для дальнейшего исследования кинетики в зависимости от времени облучения, особенно на малых концентрациях  $\text{FeCp}_2$ .

Из законов Бугера–Ламберта–Бера и Вант–Гоффа следует выражение (1) для скорости первичной фотохимической реакции [5]:

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

где  $c$  — концентрация,  $[\text{mol/l}; \text{mol/cm}^3]$ ,  $t$  — время облучения,  $[\text{s}]$ ,  $\phi$  — квантовый выход реакции,  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $[\text{Wcm}^{-2}/\text{s}; \text{mol}(\text{фотонов}) \cdot \text{cm}^{-2}/\text{c}]$ ,  $\varepsilon$  — молярный коэффициент экстинкции,  $[\text{l mol}^{-1}/\text{cm}; \text{cm}^2/\text{mol}]$ ,  $l$  — толщина поглощающего слоя,  $[\text{cm}]$ , и которое при  $\varepsilon cl \ll 1$  превращается в выражение (2), что говорит о первом порядке фотохимической реакции по реагенту:

$$-\frac{dc}{dt} = \phi I_0 \varepsilon c. \quad (2)$$

Решая дифференциальное уравнение со следующими пределами интегрирования:

$$\int_{c_0}^{c_i} \frac{dc}{c} = - \int_{t_0=0}^{t_i} \phi I_0 \varepsilon dt,$$

получаем

$$\ln \frac{c_i}{c_0} = -\phi I_0 \varepsilon t_i,$$

где  $c_0$  — начальная концентрация вещества,  $c_i$  — концентрация вещества после облучения в течение  $t_i$ .

Откуда выводится классическая зависимость (3) концентрации исходного вещества от времени реакции:

$$c_i = c_0 e^{-\alpha t_i}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — константа скорости реакции,  $[\text{s}^{-1}]$ :

$$\alpha = \phi I_0 \varepsilon, \quad (4)$$

определив которую из экспериментальных значений, можно будет рассчитать и квантовый выход реакции.

Оставшаяся концентрация  $\text{FeCp}_2$  к моменту времени  $t_i$  равна  $c_i - c_k$ , при этом  $c_k < c_i < c_0$ , где  $c_k$  — концентрация  $\text{FeCp}_2$  в момент времени облучения, после которого спектры оптической плотности системы не претерпевают изменения. После нормировки получим, что доля оставшегося  $\text{FeCp}_2$  ( $c_i/c_0$ ) к моменту  $t_i$  примерно равна

$$\frac{c_i}{c_0} \cong \frac{c_i - c_k}{c_0 - c_k}. \quad (5)$$

Приближенная формула (5) точна при  $c_i = c_0$  и в пределе  $c_k \rightarrow 0$ :

$$\lim_{c_k \rightarrow 0} \left( 1 - \frac{c_0 - c_i}{c_0 - c_k} \right) = \frac{c_i}{c_0},$$

и которая записывается в виде выражения

$$c_i = c_0 \frac{c_i - c_k}{c_0 - c_k}.$$

Выразим концентрацию  $c$  с помощью закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$c_i = \frac{D_{(\text{FeCp}_2)_i}}{\varepsilon l}, \quad c_k = \frac{D_{(\text{FeCp}_2)_k}}{\varepsilon l}, \quad c_0 = \frac{D_{(\text{FeCp}_2)_0}}{\varepsilon l}.$$

Так как  $\varepsilon cl \ll 1$  ( $\varepsilon = 961 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $l = 0.01 \text{ cm}$ ,  $c = 0.059 \text{ mol/l}$ ;  $\varepsilon cl = 96 \cdot 0.01 \cdot 0.059 = 0.0566 \ll 1$ ), можем записать

$$\begin{aligned} c_i = c_0 \frac{\frac{D_{(\text{FeCp}_2)_i}}{\varepsilon l} - \frac{D_{(\text{FeCp}_2)_k}}{\varepsilon l}}{\frac{D_{(\text{FeCp}_2)_0}}{\varepsilon l} - \frac{D_{(\text{FeCp}_2)_k}}{\varepsilon l}} &= c_0 \frac{\frac{1}{\varepsilon l} (D_{(\text{FeCp}_2)_i} - D_{(\text{FeCp}_2)_k})}{\frac{1}{\varepsilon l} (D_{(\text{FeCp}_2)_0} - D_{(\text{FeCp}_2)_k})} \\ &= c_0 \frac{(D_{(\text{FeCp}_2)_i} - D_{(\text{FeCp}_2)_k})}{(D_{(\text{FeCp}_2)_0} - D_{(\text{FeCp}_2)_k})}. \end{aligned}$$

В свою очередь, общая оптическая плотность спектра

$$D = D_{\text{FeCp}_2} + D_M \Rightarrow D_{\text{FeCp}_2} = D - D_M,$$

где  $D_M$  — оптическая плотность матрицы.

Далее подставляем  $D_{\text{FeCp}_2} = D - D_M$ :

$$\begin{aligned} c_i = c_0 \frac{(D - D_M)_i - (D - D_M)_k}{(D - D_M)_0 - (D - D_M)_k} \\ = c_0 \frac{D_i - D_k + D_{M_k} - D_{M_i}}{D_0 - D_k + D_{M_k} - D_{M_0}}. \end{aligned}$$

Рассмотрим отдельно отношение оптических плотностей:

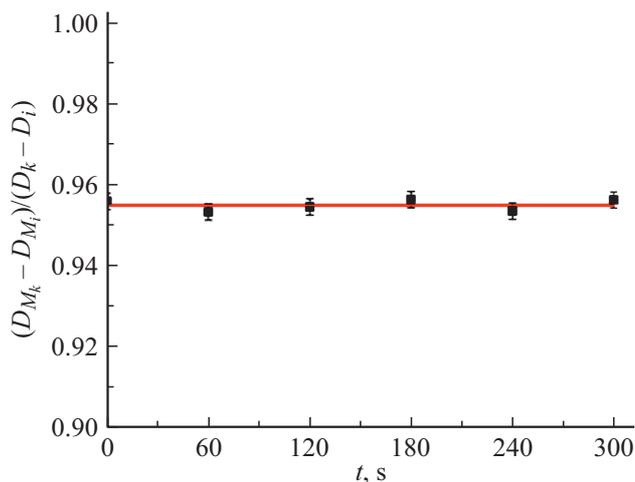
$$\frac{D_i - D_k + D_{M_k} - D_{M_i}}{D_0 - D_k + D_{M_k} - D_{M_0}} = \frac{(D_i - D_k) \left( 1 - \frac{D_{M_k} - D_{M_i}}{D_k - D_i} \right)}{(D_0 - D_k) \left( 1 - \frac{D_{M_k} - D_{M_0}}{D_k - D_0} \right)}.$$

Так как матрица дает бóльший вклад в оптическую плотность, выражение  $\frac{D_{M_k} - D_{M_i}}{D_k - D_i}$  численно будет приблизительно одинаковым для всех времен облучения (т.е. для всех  $0 \leq i \leq 7$ ), что подтверждается обработкой данных для спектров поглощения наполненного и ненаполненного олигомера:  $\frac{D_{M_k} - D_{M_i}}{D_k - D_i} = 0.955$  (рис. 4), т.е.

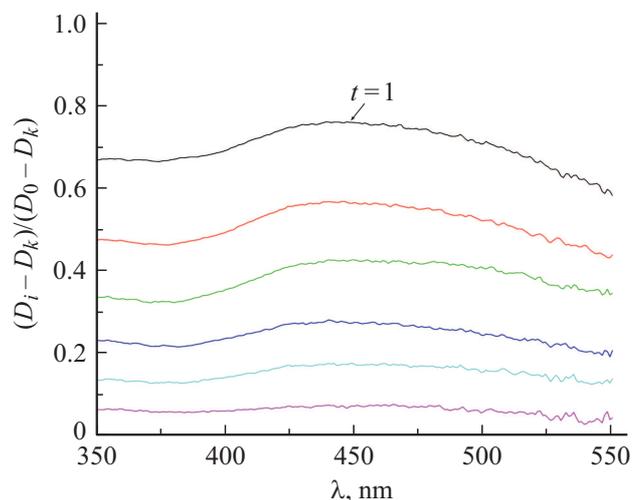
$$\frac{D_{M_k} - D_{M_i}}{D_k - D_i} = \frac{D_{M_k} - D_{M_0}}{D_k - D_0}.$$

Тогда получим

$$c_i = c_0 \frac{D_i - D_k}{D_0 - D_k}. \quad (6)$$



**Рис. 4.** Зависимость отношения вклада оптической плотности матрицы в общую оптическую плотность от времени облучения.



**Рис. 5.** Эволюция конверсионных зависимостей для концентрации ферроцена 1 wt.% ( $t = 1-1$  min облучения; каждый последующий спектр снимался с интервалом, равным 1 min).

По полученным графикам зависимости  $f(\lambda) = (D_i - D_k) / (D_0 - D_k)$  легко определяется точное положение пика поглощения ферроцена (рис. 5), так как данный метод позволяет исключить вклад фонового процесса (изменение спектра матрицы олигомера при воздействии УФ-излучения). Также появляется возможность количественно рассчитать изменения концентрации  $FeCr_2$  по значению амплитуды максимума в данных координатах.

По конверсионным графикам, описанным выше, были построены концентрационные спады в зависимости от времени облучения для всех начальных концентраций ферроцена в системе (рис. 6).

Далее по набору значений коэффициентов наклонов полученных прямых (ось ординат в логарифмическом

масштабе) находим значение константы скорости фотохимической реакции:  $\alpha = 5.4 \pm 0.55 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ .

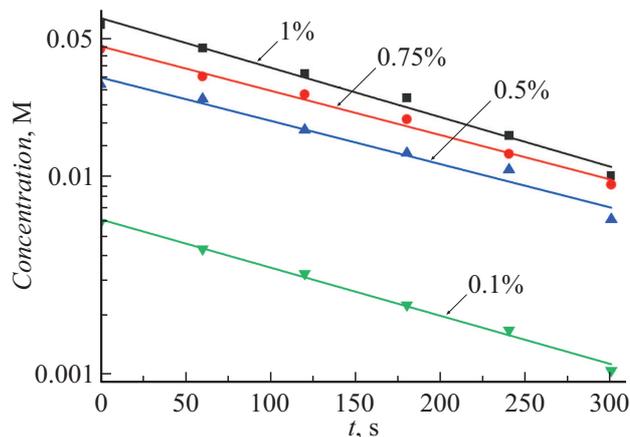
Найдем выражение для квантового выхода из соотношения (4):

$$\varphi = \frac{\alpha}{I_0 \epsilon}. \quad (7)$$

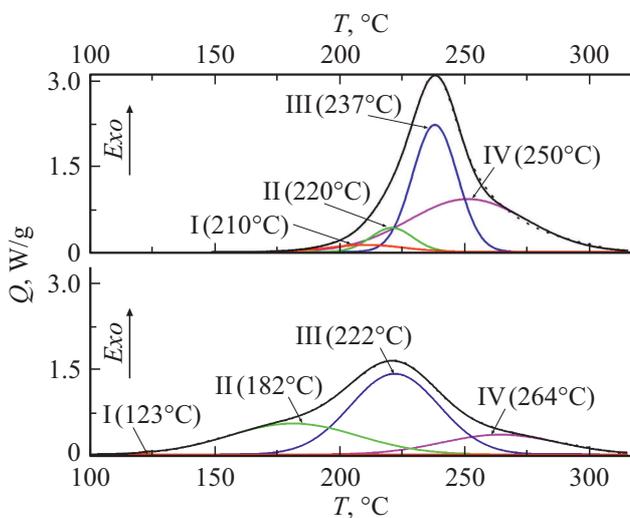
При облучении пластинки площадью  $7 \text{ cm}^2$  в течение 7 min мощность падающего излучения (с поправкой на спад мощности из-за применяемого фильтра) составила  $61.74 \text{ W}$ , что составляет примерно  $1.79 \cdot 10^{-4} \text{ E/s}$ .

Подставляя значения вышеупомянутых величин в (7), находим квантовый выход реакции  $\varphi = 0.314$ .

После облучения образцы дополнительно исследовались в режиме сканирования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 7). Из полученных термограмм можно наблюдать, что начало экзотермического максимума сдвигается в сторону меньших температур:  $100^\circ\text{C}$  после УФ и  $150^\circ\text{C}$  без



**Рис. 6.** Концентрационные спады для ферроцена по времени облучения.



**Рис. 7.** Термограммы необлученного (0 min УФ) и облученного (7 min УФ) образцов БАДЦи +  $FeCr_2$ , (верхний и нижний сканы соответственно), полученные в режиме сканирования.

Влияние УФ-света на свойства цианат-эфирного олигомера и полимера в присутствии ферроцена и его производных (БЕДЦи — бисфенол Е дицианат)

Состав	Температура начала экзотермического пика, °С	Температура стеклования, °С
БЕДЦи + [CpFe( $\eta^6$ -C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]PF <sub>6</sub>	131 [4]	—
БЕДЦи + [CpFe( $\eta^6$ -C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]PF <sub>6</sub> + UV	111 [4]	—
БАДЦи + FeCp <sub>2</sub>	149	232
БАДЦи + FeCp <sub>2</sub> + UV	100	277

УФ, форма максимумов также отличается. При этом площади под максимумами совпадают для облученного и необлученного образцов, что говорит об одинаковой степени конверсии цианатных групп. Для анализа вклада фотодиссоциированного FeCp<sub>2</sub> в процессы, формирующие отверждение, максимум был разложен на компоненты функциями Гаусса. Сравнивая положение компонент, полученных после разложения, можно наблюдать, что для облученного образца *T* (I) меньше на 87°С, *T* (II) меньше на 38°С, *T* (III) меньше на 15°С. При этом положение максимума *T* (IV) больше на 14°С. Это показывает вклад катиона фотодиссоциированного FeCp<sub>2</sub> в полимеризацию цианат-эфира в качестве катализатора. Полуширина максимумов II и III, характеризующая распределение частиц внутри микрофаз полупродуктов по размеру, больше в облученном образце. Исходя из механизма полимеризации [6], можно предположить, что при нагреве облученного образца образуется комплекс иминокарбамата с катионом фотодиссоциированного FeCp<sub>2</sub>, который катализирует реакции образования следующих полупродуктов: иминокарбаматный димер и тример. При этом сдвиг по температуре максимума IV в большую сторону может быть связан с дополнительным разложением устойчивого комплекса для образования циклотримера, которое не успевает произойти на высокой скорости сканирования (20°С/min), однако в случае изотермического отверждения этим можно будет пренебречь.

Сравнительный анализ активности, т.е. влияния на значение температуры начала реакции полимеризации, для облученных и необлученных систем на основе цианат-эфиров с добавлением известного в качестве фотокатализатора [CpFe( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]PF<sub>6</sub> [4] и изучаемого в настоящей работе незамещенного ферроцена FeCp<sub>2</sub> представлен в таблице. Снижение температуры начала экзотермического пика (т.е. температуры начала реакции) на 50°С для образца с фотоиндуцированным ферроценом является хорошим показателем его каталитической активности: температура начала реакции получилась даже ниже, чем в образцах с известными производными ферроцена. При этом в данном случае достаточно трудный синтез по замещению не требуется. Для облученного образца с FeCp<sub>2</sub> температура стеклования, определенная методом ДСК, больше на 45°С, чем для необлученного образца с FeCp<sub>2</sub>, что свидетельствует

о большей конверсии в образце с фотоиндуцированным катализатором и более высоких физико-механических свойствах.

## Выводы

Детальный механизм фотодиссоциации будет изучаться нами подробно позднее, но на данный момент можно предположить следующее. Так как оказалось, что сама матрица является фоточувствительной, то есть при воздействии УФ-излучением в ней происходят фотоиндуцированные процессы переноса зарядов, можно предположить, что в том числе благодаря этому энергия фотоионизации FeCp<sub>2</sub> снижается с 6.88 до ~4.5 eV, другими словами, сама матрица является катализатором фотодиссоциации ферроцена. Атака циан-ионом идет сначала по атому железа феррициний-катиона, образовавшегося при облучении, о чем свидетельствует появление пика в области 625 nm (см. вставку на рис. 3) [7] (механизмы окисления, возможные и в нашей системе, представлены в [8]) после чего циан-группа перемещается в циклопентадиенильное кольцо [9]. Об отсутствии вторичных цепных процессов говорит маленький квантовый выход реакции (< 1), который, в свою очередь, свидетельствует о том, что образуются устойчивые молекулы, и фотохимическая реакция на этом заканчивается, что не противоречит предположенному выше механизму реакции.

В 3D-печати используются диоды с удельными мощностями излучения большими, чем использованные в настоящей работе, в связи с чем глубина протекания фотохимической реакции будет намного больше в реальных рабочих условиях.

Образование/разложение комплексов полупродуктов полимеризации с катионом фотодиссоциированного ферроцена требует дополнительного изучения, однако каталитический эффект его в полимеризации цианат-эфиров, по мнению авторов, был ими показан.

В настоящей работе показана возможность практического применения данной системы для 3D-печати.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.A. Gurov, E.V. Rabenok, G.F. Novikov. *Rus. Chem. Bull.*, **6**, 1045 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2178-4
- [2] N.S. Kochetkova, M.-G.A. Shvekhgeimer, L.V. Balabanova. *Usp. Khim.*, **53**, (12), 1168 (1984). DOI: 10.1070/rc1984v053n12abeh003146
- [3] В.М. Фомин. *Применение сэндвичевых комплексов переходных металлов в электронике и катализе. Реакции окисления*. Уч.-мет. мат. по программе повышения квалификации „Физико-химические основы нанотехнологий“ (Нижний Новгород, 2007)
- [4] T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas. *Chem. Mater.*, **7**, 801 (1996). DOI: 10.1021/cm00052a028
- [5] В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. *Основы физической химии* (БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2013), с. 276.
- [6] Д.А. Гуров. Автореф. канд. дисс. (Московская обл., Черноголовка, ИПХФ РАН, 2019)
- [7] C. Swearingen, J. Wu, J. Stucki, A. Fitch. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5598 (2004). DOI: 10.1021/es030645
- [8] V.M. Fomin, A.V. Markin. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **92** (3), 985 (2008). DOI: 10.1007/s10973-007-8119-3
- [9] А.Н. Несмеянов. *Избранные труды: в 4-х т. Исследования в области органической химии* (Изд-во АН СССР, М., 1959), т. 3.