

НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕЗОНАНСНОГО ИК ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*А.В.Баринов, Ю.А.Бахиркин, Ю.А.Быковский, С.И.Мартынов,
А.А.Чистяков, А.И.Щербаков**

*Московский инженерно-физический институт
115409 Москва, Россия*

**Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева
125820 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 1993 г.

Обнаружена неравновесная диссоциация макромолекул полимера в конденсированной фазе под действием резонансного ИК лазерного излучения. Эффект обусловлен особенностями поглощения лазерного излучения на неоднородностях надмолекулярной структуры полимерных цепей и релаксации колебательной энергии по длинным макромолекулам аморфно-кристаллического полимера. Степень неравновесности диссоциации росла с ростом разупорядоченности макромолекул.

В работе [1] сообщалось об эффекте пространственно-селективной диссоциации полимерных макромолекул, избирательно поглощающих ИК лазерное излучение. Неравновесный эффект в этом случае возможен благодаря агрегации макромолекул в поглощающие излучение ассоциаты (кластеры) и локализации на них колебательной энергии в течение времени, сравнимого с временем диссоциации.

Мы сообщаем о первом наблюдении селективной (неравновесной) диссоциации макромолекул нитрата целлюлозы в конденсированной фазе для образцов, в которых отсутствовала агрегация молекул в кластеры, а следовательно, невозможен был эффект, описанный в [1]. Исследования в этом направлении представляют интерес для лазерного инициирования селективных неравновесных фотофизических и фотохимических процессов в конденсированной фазе и на поверхности.

Для проведения экспериментов использовались образцы нитрата целлюлозы (НЦ), приготовленные в виде пленок толщиной 0,1–0,2 мм. Линейный размер макромолекул составлял $(2,5 - 5,0) \cdot 10^3 \text{ \AA}$ при степени полимеризации 500–1000. В макромолекулах нитрата целлюлозы целлюлозные группы –ОН замещены на группы –ONO₂. Использовались образцы с различной (средней по образцу) степенью замещения \bar{X} : от $\bar{X} \simeq 3$, когда в каждом мономере все три группы –ОН замещены на группы –ONO₂ (полное замещение), до $\bar{X} \simeq 0,9$, при котором в среднем по образцу из каждых трех групп –ОН мономера замещена на –ONO₂ всего одна. Чем выше степень замещения, тем выше степень упорядоченности упаковки макромолекул (фактически степень кристалличности образца) [2,3]. Образцы с $\bar{X} < 1,75$ оказались аморфными (по данным рентгеноструктурного анализа), степень кристалличности остальных растет по мере увеличения степени замещения и при полном замещении составляет ~ 40%.

Для возбуждения валентных колебаний макромолекул использовался параметрический генератор света на кристалле LiNbO₃ с плавной перестройкой длины волны излучения в диапазоне 1,40 – 4,20 мкм, энергией в импульсе

$E \simeq 40$ мДж, длительностью импульса $\simeq 10$ нс [4]. Образцы исследуемых полимеров располагались в оптической вакуумной камере масс-спектрометра при давлении $P \simeq 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Перестраиваемое излучение параметрического генератора фокусировалось на образец в пятно диаметром ~ 1 мм. Характерная интенсивность излучения составляла $10^7 - 10^8$ Вт/см². Продукты диссоциации исследовались масс-спектрометрической методикой, подробно описанной в [5].

Экспериментальные результаты. Сравнивались масс-спектры продуктов диссоциации макромолекул нитрата целлюлозы при воздействии в полосы валентных О–Н и С–Н колебаний ($\lambda = 2,80$ мкм и $\lambda = 3,43$ мкм, соответственно) для образцов с различной степенью замещения групп –ОН на группы –ONO₂. Сравнение проводилось при одинаковых тепловых условиях, то есть при одинаковых температурах поверхности образцов T , облученных излучением различных длин волн, и одинаковых градиентах температуры ($-\partial T/\partial z$) (где z – координата по оси, перпендикулярной поверхности образца), направленных перпендикулярно поверхности. Это достигалось подбором одинаковых интенсивностей излучения для возбуждения как О–Н, так и С–Н полос и таких длин волн, для которых коэффициенты поглощения $k_{\text{ОН}}$ и $k_{\text{СН}}$ совпадали. Специальным экспериментом было проверено отсутствие деформации этих полос поглощения при воздействии на полимер указанными интенсивностями излучения, что наблюдалось для других конденсированных сред, например воды и этилового спирта, при мощном резонансном ИК лазерном воздействии в О–Н полосы поглощения [6,7]. Контроль температуры поверхности осуществлялся по время-пролетным спектрам продуктов диссоциации [5].

Возбуждение С–Н валентных колебаний ($\lambda = 3,43$ мкм) заведомо приводит к чисто тепловой диссоциации для всех образцов. Это понятно, так как С–Н связи содержатся в каждом мономере, а межмолекулярная релаксация в многоатомных молекулах – очень быстрый процесс ($\sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с [8]). Сравнение масс-спектров продуктов диссоциации при воздействии в О–Н и С–Н полосы поглощения для образцов со степенью замещения $\bar{X} > 1,8$, которые являются аморфно-кристаллическими по данным рентгеноструктурного анализа, показывает их совпадение в пределах ошибки эксперимента ($\sim 5\%$ от амплитуды каждого массового пика), что говорит о тепловом характере диссоциации и в случае возбуждения О–Н валентных колебаний ($\lambda = 2,80$ мкм). Для образцов со средней степенью замещения $\bar{X} < 1,75$, которые являются аморфными, наблюдается заметное различие в масс-спектрах (рис.1), которое возрастает с уменьшением \bar{X} . Как и в [1], это выражается в большей амплитуде массовых пиков $A_{28}(\text{CO})$, $A_{29}(\text{CHO})$, $A_{30}(\text{CH}_2\text{O})$, $A_{44}(\text{CO}_2)$ при $\lambda = 2,80$ мкм, чем при $\lambda = 3,43$ мкм. В то же время, $A_{46}(\text{NO}_2)$ при $\lambda = 2,80$ мкм меньше A_{46} при $\lambda = 3,43$ мкм. Отметим, что продукты диссоциации CO, CH₂O (материнский пик фрагмента CHO), CO₂ имеют одинаковую энергию активации $E \simeq 1,9$ эВ и образуются, как правило, в результате раскрытия глюкопиридинового кольца [9]. Молекулярный фрагмент NO₂(A₄₆) является характерным продуктом диссоциации замещенных (нитрованных) частей макромолекул, а энергия активации его образования составляет $\simeq 1,7$ эВ [10]. Наблюдаемые различия в масс-спектрах можно охарактеризовать как результат стимулирования лазерным излучением в конденсированной фазе неравновесных реакций диссоциации макромолекул нитрата целлюлозы при резонансном воздействии в полосу ОН валентных колебаний ($\lambda = 2,80$ мкм). Это проявляется в том, что относительная доля продуктов диссоциации глюкопиридинового кольца с более высокой

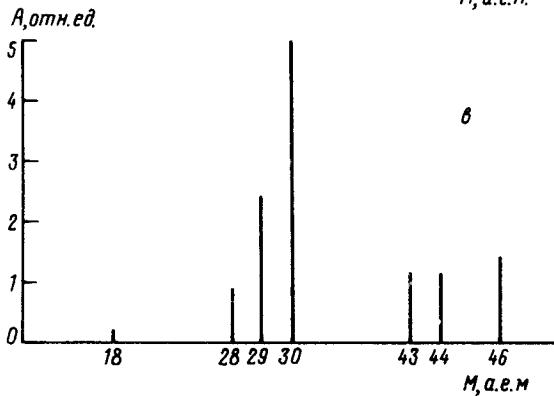
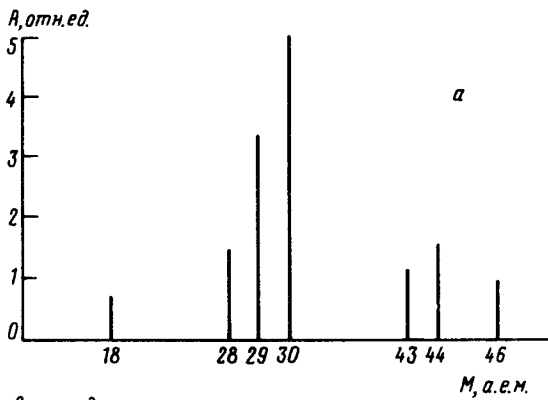


Рис.1. Сокращенные масс-спектры продуктов диссоциации нитрата целлюлозы с $\bar{X} \approx 1,5$ при воздействии в полосы: а - ОН ($\lambda = 2,80$ мкм) и б - СН ($\lambda = 3,43$ мкм) валентных колебаний. Погрешность измерений составляет $\sim 5\%$ от амплитуды каждого массового пика

энергией активации выше, чем в термодинамически равновесном случае. Количественно долю NO_2 можно охарактеризовать отношением (A_{29}/A_{46}). Вместо A_{29} можно взять выход других продуктов диссоциации, образующихся в результате раскрытия глюкопиридинового кольца мономера, например: $A_{28}(\text{CO})$, $A_{44}(\text{CO}_2)$, поскольку все они имеют одинаковую энергию активации. Тогда степень неравновесности диссоциации можно охарактеризовать параметром

$$\beta = (A_{29}/A_{46})_{2,80\text{ мкм}} / (A_{29}/A_{46})_{3,43\text{ мкм}}$$

График зависимости β от \bar{X} представлен на рис.2. Для $\lambda = 3,43$ мкм, как уже отмечалось, мы имеем дело с чисто тепловой (равновесной) диссоциацией, для которой параметр β равен единице. Его увеличение, которое наблюдается при $\lambda = 2,80$ мкм для образцов с $\bar{X} < 1,75$, означает инициирование в этом случае неравновесной диссоциации макромолекул нитрата целлюлозы.

Обнаруженный эффект нельзя объяснить неравновесным распределением колебательной энергии в пределах каждого мономера, так как характерные времена $V - V'$ релаксации в этом случае $\sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с, что существенно меньше характерных для наших условий времен реакций диссоциации ($\sim 10^{-9}$ с) [9]. Объяснение, на наш взгляд, следует искать в особенностях надмолекулярной структуры аморфных полимеров. В настоящее время считается доказанным наличие микроблоков (то есть областей плотной упаковки макромолекул) в аморфных полимерах (рис.3), которые играют роль физи-

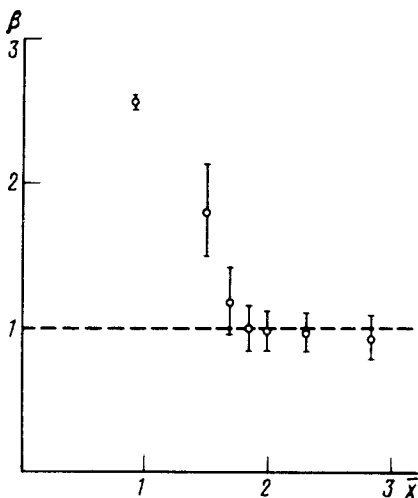


Рис.2

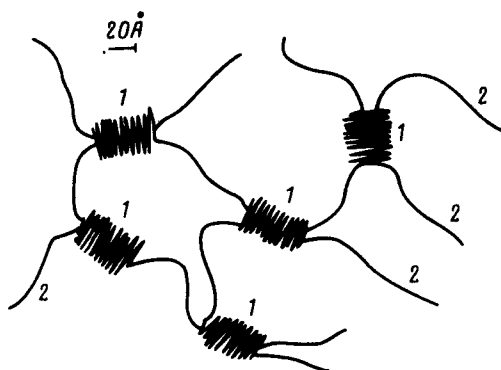


Рис.3

Рис.2. Зависимость степени неравновесности (селективности) диссоциации β от степени нитрации \bar{X} исследуемых полимеров нитрата целлюлозы (β см. в тексте)

Рис.3. Схематическое изображение надмолекулярной структуры исследуемых полимеров. Цифрами обозначены различные участки полимерных цепей: 1 – микроблоки с плотной упаковкой и низкой степенью замещения (фактически целлюлозные участки), избирательно поглощающие излучение с $\lambda = 2,80$ мкм; 2 – аморфные области с высокой степенью замещения

ческих связей или сшивок между макромолекулами [11]. Наличие таких надмолекулярных образований приводит к неравномерности замещения по молекулярной цепи: к неравномерностям дейтерирования или, как в нашем случае, замещения групп $-OH$ на группы $-ONO_2$ (неравномерность нитрации). В микроблоках в силу плотной упаковки степень замещения ниже, чем в других областях макромолекул. Такие микроблоки являются по сути целлюлозными участками полимерных цепей и, в основном, поглощают излучение с $\lambda = 2,80$ мкм. Сильная разупорядоченность макромолекул аморфных полимеров (образцы с $\bar{X} < 1,75$ все аморфные) приводит к слабой связи их друг с другом, а следовательно, и к слабому обмену энергией. Поэтому основной канал релаксации – это миграция колебательной энергии непосредственно по полимерным цепям. Характерное время релаксации можно оценить по формуле $\tau_V = N/2\pi cK$ [12] (здесь N – число мономеров между блоками, c – скорость света, K – константа ангармонизма). Для $N \sim (10^2 - 10^3)$, $K \sim 1 \text{ см}^{-1}$ имеем $\tau_V \sim (5 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-9}) \text{ с}$. Таким образом, время колебательной релаксации сравнимо с характерным временем реакции диссоциации, что говорит о реальности предложенного механизма.

Отсутствие неравновесной (пространственно-селективной по микроблокам) диссоциации для аморфно-кристаллических полимеров (см. рис.2, $\bar{X} > 1,8$) связано с большим количеством водородных связей, формирующих аморфно-кристаллическую структуру и играющих существенную роль в межмолекулярной колебательной релаксации возбужденных макромолекул. Появляется дополнительный канал миграции поглощенной энергии между полимерными цепями (а не вдоль, как в случае аморфных образцов). Поэтому эффект неравновесной диссоциации макромолекул наблюдался только на аморфных полимерах нитрата целлюлозы. Рост степени неравновесности (селективности)

диссоциации с уменьшением степени замещения может быть связан с двумя причинами: низкая средняя степень замещения приводит, во-первых, к более высокой степени ее неравномерности [13], во-вторых, – к более высокой степени разупорядоченности макромолекул [2,3], что в конечном итоге приводит к низкой эффективности межмолекулярной релаксации и локализации лазерного возбуждения на неоднородностях надмолекулярной структуры по крайней мере в течение времени, сравнимого с временем диссоциации.

-
1. Ю.А.Бахиркин, Ю.А.Быковский, В.И.Лукша и др., ЖЭТФ **100**, 1739 (1991).
 2. S.Watanabe, J.Hayashi, and K.Imai, J. Polym. Sci. C **23**, 809 (1968).
 3. Р.М.Мясникова, А.Ф.Свиридов, Е.Ф.Титова и др., Кристаллография **29**, 247 (1984).
 4. Ю.А.Бахиркин, Ю.А.Быковский, В.А.Украинцев и др., Кристаллография **36**, 1226 (1991).
 5. Ю.А.Быковский, М.М.Потапов, В.А.Украинцев и др., Химия высоких энергий **21**, 361 (1987).
 6. К.Л.Водопьянов, ЖЭТФ **97**, 205 (1990).
 7. H.Graener, T.Q.Ye, and A.Laubereau, J.Chem. Phys. **91**, 1043 (1989).
 8. В.М.Акулин, Н.В.Карлов, Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике, М.: Наука, 1987, с.227.
 9. Ю.А.Бахиркин, Ю.А.Быковский, А.Ф.Свиридов и др., Химическая физика **9**, 1030 (1990).
 10. С.Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, М.: Мир, 1967.
 11. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель, Физика полимеров, Л.: Химия, 1990, с.94.
 12. В.С.Летохов, Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах, М.: Наука, 1983, с.356.
 13. Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н.Байкласа, А.Сегала, М.: Мир, 1974.