

УДК 541(64+14+15):539.2

ФОТО- И РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ N-ФЕНИЛМАЛЬМИДА. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

*Гордон Д. А., Михайлов А. И., Баркалов И. М.,
Пономарев В. И., Филипенко О. С., Атовмян Л. О.*

Установлена молекулярная и кристаллическая структура N-фенилмальмиды при комнатной и низкой температурах. На основании кристаллических и спектральных исследований показано, что как УФ-, так и γ -облучение монокристаллов N-фенилмальмиды сопровождается образованием ориентированного полимера вплоть до степеней превращения $\sim 50\%$. Полимерные цепи вытянуты вдоль оси удлинения кристалла. При увеличении степени превращения образец теряет двулучепреломление, т. е. аморфизуется. Сопоставлением радиационно-химического выхода реакции полимеризации и свободных радикалов, ее инициирующих, определена кинетическая длина цепи полимеризации $\eta_r(300 \text{ K}) \approx 1250$.

Полимеризация мальмидов, в том числе и N-фенилмальмиды (ФМИ), вызывает весьма большой интерес исследователей [1–3] в связи с тем, что получающиеся при этом полимеры обладают рядом ценных физико-механических свойств. Настоящая работа посвящена определению молекулярной и кристаллической структуры ФМИ, а также исследованию фото- и радиационной полимеризации монокристаллов ФМИ кристаллооптическим и спектральным методами.

В работе был использован ФМИ квалификации ч, после дополнительной очистки перекристаллизацией из насыщенного раствора в ацетоне. ФМИ ($C_8H_5O_2NC_6H_5$, $M=173$) представляет собой зеленовато-желтые кристаллы с т. пл. $89,5^\circ$. Для кристаллооптических исследований выращивание монокристаллов мономера из расплава проводили в кварцевых тонкослойных кюветах [4] с центральной частью, калиброванной по толщине от долей мкм до ~ 100 мкм. В этих условиях можно было получить удлиненные (до ~ 10 мм) монокристаллы с площадью поверхности от 2 до 10 mm^2 . Кристаллооптические измерения проводили на поляризационном микроскопе МИН-8. Для облучения образцов использовали УФ-свет лампы ДРШ-1000 и γ -излучение ^{60}Co . Спектральные исследования выполняли на спектрофотометре «Сагу-14» и спектрометре ЭПР-2 (ИХФ АН СССР). Выход полимера определяли по убыли интенсивности характеристической полосы поглощения ($\lambda=340 \text{ nm}$), а также гравиметрическим методом – взвешиванием продукта превращения, выделенного откачиванием (~ 40 ч) непрореагировавшего мономера на вакуумной установке до постоянного веса.

Молекулярная и кристаллическая структура N-фенилмальмиды при комнатной и низкой температурах. Кристаллы ФМИ принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/a$). Параметры элементарной ячейки изменяются как с течением времени, так и под воздействием облучения, причем в обоих случаях изменения совпадают по направлению. Результаты измерений параметров ячейки (по 10 кристаллам) приведены в табл. 1. Кристаллы в этом случае получены перекристаллизацией из насыщенного раствора ФМИ в ацетоне.

После облучения рентгеновыми и γ -лучами кристаллы становятся непрозрачными, белеют и растрескиваются, наиболее значительно изменяется параметр a и угол γ (при этом поверхность кристаллов ничем не была защищена от доступа воздуха).

Для определения кристаллической структуры был выбран изометричный образец (кристаллы имеют игольчатый габитус и сильно вытянуты

Таблица 1

Изменения параметров ячейки кристаллов ФМИ

Состояние образца	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	γ°	<i>V</i> , Å ³
Исходный	19,695(5)	3,967(2)	10,756(2)	81,43(3)	831
Через 1 год	19,870(10)	3,963(4)	10,748(5)	81,03(3)	836
После облучения рентгеновыми лучами (Mo)	19,900(10)	3,963(4)	10,754(5)	80,90(3)	837
После облучения γ -лучами (⁶⁰ Co)	20,059(8)	3,970(4)	10,751(6)	80,27(3)	844

Примечание. Здесь и в табл. 2—6 цифры в скобках означают точность измерения указанных параметров.

Таблица 2

Изменения параметров ячейки кристалла ФМИ в процессе съемки

Этапы съемки	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	γ°	<i>V</i> , Å ³
Предварительный (300 К)	19,732(9)	3,962(3)	10,752(4)	81,33(3)	830
Начало (300 К)	19,781(7)	3,694(4)	10,752(4)	81,25(3)	833
Середина (300 К)	19,973(7)	3,966(5)	10,753(5)	81,13(3)	834
Конец (300 К)	19,864(9)	3,970(5)	10,751(4)	80,87(3)	837
Охлаждение до 100 К	19,452(8)	3,844(5)	10,748(6)	82,85(3)	797
Обратный нагрев до 300 К	19,859(9)	3,952(6)	10,752(4)	81,50(3)	835

вдоль короткой оси *b*) размером ~0,3 мм. Исследование структуры выполнено в автоматизированной системе ДАР-УМ — БЭСМ-6 на монохроматизированном Cu K_α -излучении при 300 К (I) и 100 К (II), количество экспериментальных структурных амплитуд составило 797 F (I) и 753 F (II). В табл. 2 приведены параметры ячейки кристалла, на котором выполнено полное рентгеноструктурное исследование в течение 2 сут. Интересно, что, по нашим данным, изменения параметров под воздействием рентгеновых лучей при низкой температуре не наблюдаются, в то время как при комнатной температуре они пропорциональны времени облучения (т. е. зависят от дозы).

Наблюдаемое закономерное изменение параметров при облучении, по-видимому, связано с полимеризацией и радиационным повреждением в образцах.

Координаты неводородных атомов определены из экспериментального массива I прямым методом по программе «Рентген-75» [5].

Затем после уточнения структуры методом наименьших квадратов из разностного синтеза электронной плотности были локализованы атомы водорода и включены в заключительные циклы уточнения — в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном приближении для атомов водорода по обоим массивам экспериментальных данных. Результирующим факторам расходимости $R=0,045$ (300 К) и 0,067 (100 К) соответствуют координаты атомов в табл. 3—5. Более высокое значение R -фактора при низкой температуре связано с ухудшением (изменением) качества образца после рентгеновского облучения в процессе съемки при комнатной температуре. Длины связей и валентные углы представлены в табл. 6. На рис. 1 показана молекула ФМИ в эллипсоидах тепловых колебаний атомов при двух температурах.

Через атомы пятичленного цикла (A) и бензольного кольца (B) проведены плоскости; отклонения атомов от плоскостей приведены в табл. 7. Плоские циклы *a* и *b* образуют между собой угол 49,5° (I), 48° (II), величина которого уменьшается на 1,5° при понижении температуры. С понижением температуры наблюдается также небольшое удлинение мостиковой связи C₈—N₃ (на 0,025 Å), которое коррелирует с увеличением валентного угла C₁₃C₈C₉ на 2° и уменьшением двугранного угла на 1,5°, все остальные длины связей и валентные углы в ФМИ не изменяются. Для ряда

Таблица 3

Координаты и анизотропные тепловые параметры неводородных атомов

АТОМ	B_{ij} , Å	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
O1	5,06	779(1)	2004(7)	5297(0)	34	1125	79	-1	-12	154
	1,56	764(1)	1945(7)	5259(3)	14	334	17	-10	-7	35
O2	6,10	869(1)	-2389(8)	9217(2)	38	1563	85	88	12	258
	2,11	867(1)	-2434(7)	9218(3)	15	404	30	36	5	62
N3	4,28	1037(1)	-494(7)	7222(2)	27	793	62	51	0	50
	1,50	1026(1)	-546(8)	7193(3)	8	277	13	10	-4	55
C4	4,35	653(2)	-886(9)	8288(3)	30	991	82	21	1	42
	1,33	651(2)	-941(11)	8275(4)	13	249	27	-10	0	12
C5	5,34	-64(2)	771(10)	8024(3)	33	1026	97	50	8	22
	1,77	-75(2)	815(11)	8041(4)	11	277	36	26	1	-26
C6	4,94	-92(2)	2009(10)	6877(3)	29	945	83	35	-5	20
	1,73	-100(2)	2039(11)	6884(4)	11	242	18	28	-6	-8
C7	4,03	600(2)	1247(9)	6321(3)	32	734	68	-16	-8	1
	1,20	586(2)	1199(10)	6294(4)	13	207	10	-20	-6	18
C8	4,26	1753(2)	-1457(8)	7114(3)	26	552	64	16	-2	96
	1,68	1762(2)	-1556(9)	7076(4)	9	127	20	8	-9	39
C9	4,27	2176(2)	-550(8)	8036(3)	32	654	77	-2	-8	30
	1,25	2188(2)	-598(9)	8020(4)	10	113	19	9	-1	8
C10	5,69	2876(2)	-1454(9)	7938(4)	34	733	113	-35	-26	83
	1,93	2902(2)	-1488(10)	7897(4)	15	152	28	-6	-6	35
C11	5,65	3151(2)	-3242(9)	6893(4)	31	722	131	12	0	118
	1,94	3171(2)	-3239(10)	6842(4)	12	147	38	20	1	71
C12	5,15	2729(2)	-4132(8)	5984(3)	34	637	98	25	15	39
	1,76	2739(2)	-4168(9)	5924(4)	12	123	26	31	1	51
C13	4,30	2028(2)	-3275(8)	6085(3)	32	576	77	3	3	14
	1,36	2024(2)	-3340(9)	6026(4)	15	100	20	3	-3	29

Примечание. Здесь и в табл. 4 первая строка соответствует измерениям при 300 К, а вторая — при 100 К.

Таблица 4

Координаты атомов водорода

АТОМ	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	АТОМ	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$
H5	-42(1)	105(8)	869(2)	H11	368(1)	-371(7)	680(3)
	-42(3)	111(1)	875(5)		367(3)	-385(2)	687(7)
H6	-53(1)	327(8)	637(3)	H12	294(2)	-549(6)	521(2)
	-49(3)	348(2)	644(6)		292(3)	-550(1)	509(5)
H9	195(1)	71(5)	873(2)	H13	168(1)	-412(7)	546(2)
	198(3)	85(1)	874(5)		170(2)	-391(1)	526(5)
H10	316(1)	-84(7)	860(3)				
	326(3)	-87(2)	870(6)				

других молекулярных кристаллов отмечается сокращение (удлинение) связей при комнатной или низкой температурах [6, 7], а валентные или двугранные углы между плоскостями не изменяются с понижением температуры.

На рис. 2, 3 показана упаковка молекул ФМИ на плоскостях ab и ac , в табл. 8 приведены кратчайшие межмолекулярные расстояния.

Молекулы в кристалле вытянуты длинной осью вдоль самого большого параметра ячейки a , так же как в структуре N-фенилфталимида [8], и образуют в плоскости ac слегка гофрированный слой, в котором между центральносимметричными молекулами установлена слабая водородная связь типа $C_6-H_5 \dots O_2$ ($O_2 \dots H_5 = 2,45 \text{ \AA}$ (300 К)). Слои накладываются друг на

Таблица 5

Длины связей в молекуле ФМИ

Связь	<i>d</i>		Связь	<i>d</i>	
	300 K	100 K		300 K	100 K
N3—C4	1,397(4)	1,391(5)	C10—C11	1,394(5)	1,388(5)
N3—C7	1,408(4)	1,405(5)	C11—C12	1,365(5)	1,371(5)
N3—C8	1,415(4)	1,440(4)	C12—C13	1,382(4)	1,392(5)
C4—C5	1,497(5)	1,509(5)	(C—C) _{cp}	1,381(5)	1,387(5)
C4—O2	1,207(4)	1,214(5)	C5—H5	1,00(2)	1,01(6)
C5—C6	1,325(5)	1,328(6)	C6—H6	1,07(2)	1,07(6)
C6—C7	1,482(4)	1,477(5)	C9—H9	0,97(2)	1,01(5)
C7—O1	1,209(5)	1,210(5)	C10—H10	0,96(3)	1,15(7)
C8—C9	1,380(4)	1,389(5)	C11—H11	1,03(2)	0,97(6)
C8—C13	1,385(4)	1,385(5)	C12—H12	1,04(3)	1,07(5)
C9—C10	1,381(5)	1,394(5)	C13—H13	1,06(3)	1,08(5)

Таблица 6

Валентные углы в молекуле ФМИ

Угол	ω		Угол	ω	
	300 K	100 K		300 K	100 K
C4—N3—C7	108,4(3)	109,3(3)	C11—C12—C13	120,7(3)	121,7(4)
C4—N3—C8	128,2(3)	124,1(3)	C8—C13—C12	119,4(3)	118,3(4)
C4—N3—C8	126,2(3)	126,4(3)	C6—C5—H5	129(1)	132(3)
O2—C4—N3	125,2(3)	126,4(3)	C5—C6—H6	129(1)	129(4)
O2—C4—C5	127,9(3)	126,9(4)	C7—C6—H6	122(1)	121(4)
N3—C4—C5	106,9(3)	106,6(4)	C8—C9—H9	116(1)	119(3)
C4—C5—C6	108,9(3)	107,8(4)	C10—C9—H9	124(1)	122(3)
C5—C6—C7	108,3(3)	109,4(3)	C9—C10—H10	119(2)	119(3)
N3—C7—C6	107,6(3)	106,8(3)	C11—C10—H10	122(2)	121(3)
O1—C7—C6	127,9(3)	128,4(4)	C10—C11—H11	118(2)	114(4)
O1—C7—N3	124,6(3)	124,8(4)	C12—C11—H11	121(2)	126(4)
N3—C8—C9	119,5(3)	118,1(3)	C11—C12—H12	119(2)	124(3)
N3—C8—C13	120,2(3)	119,8(3)	C13—C12—H12	120(2)	115(3)
C9—C8—C13	120,3(3)	122,1(3)	C12—C13—H13	123(1)	119(3)
C8—C9—C10	120,1(3)	118,4(4)	C8—C13—H13	117(1)	122(2)
C9—C10—C11	119,5(4)	120,0(4)			
C10—C11—C12	120,1(3)	120,5(4)			

друга трансляционно вдоль короткого периода *b*, при этом между ними установлены два контакта того же типа C—H...O ($O_2 \dots H_{12} = 2,60 \text{ \AA}$ и $O_1 \dots H_6 + 2,59 \text{ \AA}$ (300 K)) и кратчайший контакт между двойными связями CH=CH для атомов $C_5 \dots C_6 = 3,69 \text{ \AA}$ (300 K) и $3,60 \text{ \AA}$ (100 K).

Величины двойных связей $C_5=C_6=1,325$ ($1,328 \text{ \AA}$)¹ и $C=O=1,207-1,209$ ($1,210-1,214 \text{ \AA}$) отвечают стандартным значениям.

Геометрия пятичленного и бензольного циклов молекулы ФМИ близка к установленной в N-фенилфталимиде, хотя двугранный угол в молекуле последнего равен $58,4^\circ$ (на 8° больше, чем в ФМИ).

Кристаллооптические и спектральные исследования. Как уже отмечалось, ФМИ в нормальном состоянии — зеленовато-желтое кристаллическое вещество. Полимер его представляет собой порошкообразное вещество белого цвета [1], т. е. полимеризация ФМИ сопровождается коротковолновым смещением спектра поглощения, что позволяет использовать для исследования полимеризации ФМИ спектральный метод.

На рис. 4 представлены спектры поглощения монокристалла ФМИ до облучения (кривая 1) и после облучения УФ- и γ -излучением (кривые 2—3), а также спектры поглощения продуктов превращения (кривые 4—6), выделенных откачиванием непрореагировавшего мономера в этих же образцах. Из рисунка видно, что по мере облучения как УФ-, так и

¹ Значения в скобках соответствуют низкой температуре.

Таблица 7

Отклонения атомов от плоскостей фрагментов А и Б молекулы ФМИ

АТОМ	Отклонение, Å		АТОМ	Отклонение, Å	
	300 К	100 К		300 К	100 К
Фрагмент А					
N3	-0,005	-0,01	C8	0,003	0,002
C4	0,004	0,01	C9	0,003	0,003
C5	-0,001	-0,004	C10	-0,006	-0,006
C6	-0,002	-0,004	C11	0,003	0,005
C7	0,004	0,01	C12	0,003	-0,004
O1	-0,01	-0,01	C13	-0,006	-0,003
O2	0,05	0,04	H13	-0,1	0,07
H5	-0,1	-0,1	H9	0,00	0,07
H6	0,03	-0,07	H10	-0,02	-0,07
			H11	0,08	-0,05

Таблица 8

Межмолекулярные расстояния R в структуре ФМИ

Расстояние	R, Å		Расстояние	R, Å	
	300 К	100 К		300 К	100 К
O1...C6	3,46	3,40	O2...C5	3,38	3,35
O1...H6	2,59	2,54	O2...H12	2,60	2,58
O2...H5	2,45	2,38	O2...C12	3,47	3,40
C5...C6	3,69	3,60			

γ -излучением происходит коротковолновое смещение спектра поглощения, что свидетельствует о возможном протекании полимеризации в монокристаллах ФМИ под действием этих излучений. В пользу полимеризации свидетельствует тот факт, что спектр поглощения полимера, полученного под действием γ -излучения на поликристаллический образец ФМИ [2], близок к спектру поглощения продукта превращения в наших образцах (рис. 4, спектры 4–6). Кроме того, протекание полимеризации подтверждалось растворением облученных образцов, а также остатков, выделенных откачиванием непрореагировавшего мономера, в ДМФ. Известно [1], что полимер ФМИ растворяется в ДМФ, при этом раствор имеет рубиновую окраску. В нашем случае так же во всех образцах раствор приобретал красный оттенок. ММ полимера, полученного γ -облучением при комнатной температуре, составляет $\sim 200\ 000$ [1]. ММ полимера, выделенного из УФ-облученных кристаллов ФМИ, определить не удалось из-за малого количества продукта, образующегося в этих экспериментах. Из рис. 4 видно, что интенсивность характеристической полосы поглощения мономера, лежащей в области $\lambda=340$ нм, монотонно убывает по мере облучения, при этом общий характер спектра поглощения практически не меняется. Это позволяет по убыли интенсивности поглощения $\lambda=340$ нм следить за выходом полимера (рис. 5). Точность определения выхода полимера таким методом контролировалась гравиметрическими опытами, причем гравиметрия проводилась и на образцах, облученных γ -излучением, так как можно было брать для облучения большие навески и тем самым уменьшать ошибку измерения. Выход полимера для образца, выращенного в оптической кювете и облученного γ -излучением (доза $\approx 0,60$ кГр), определенный по убыли поглощения $\lambda=340$ нм и гравиметрическим методом, составил $\sim 12,6 \pm 0,3\%$. Выход полимера, определенный гравиметрически, в образце большой навески, облученном γ -излучением в тех же условиях, что и образец, выращенный в оптических кюветах, составил $\sim 12,5\%$. Эти результаты свидетельствуют о том, что по убыли интенсивности поглощения мономера при $\lambda=340$ нм можно определять выход полимера ФМИ.

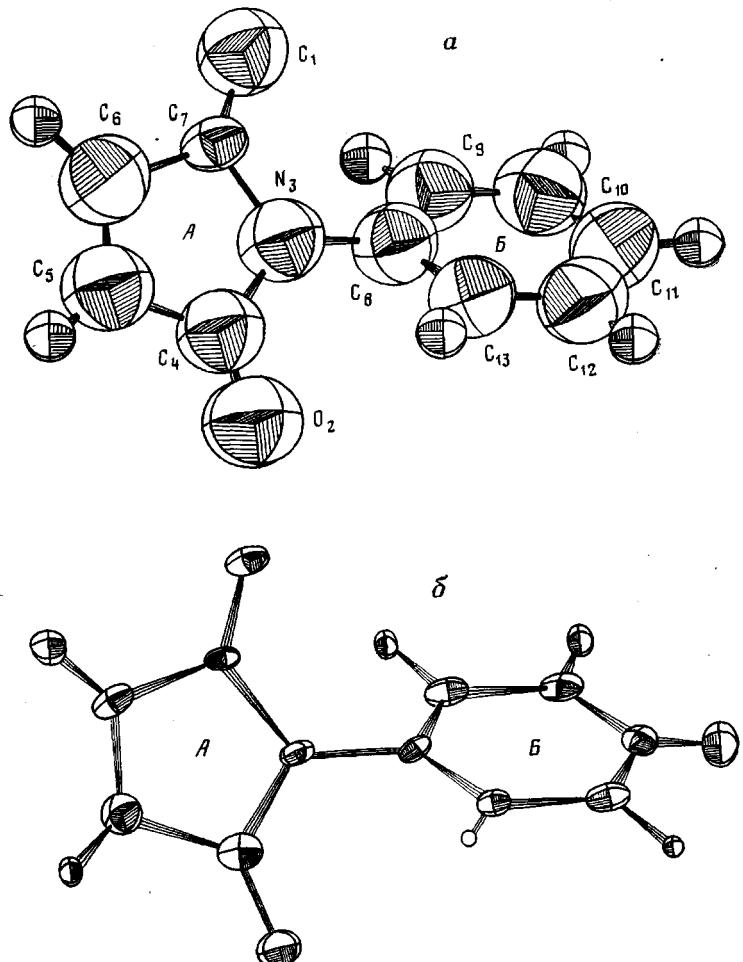


Рис. 1. Молекула ФМИ в эллипсоидах тепловых колебаний атомов:
а – 300, б – 100 К

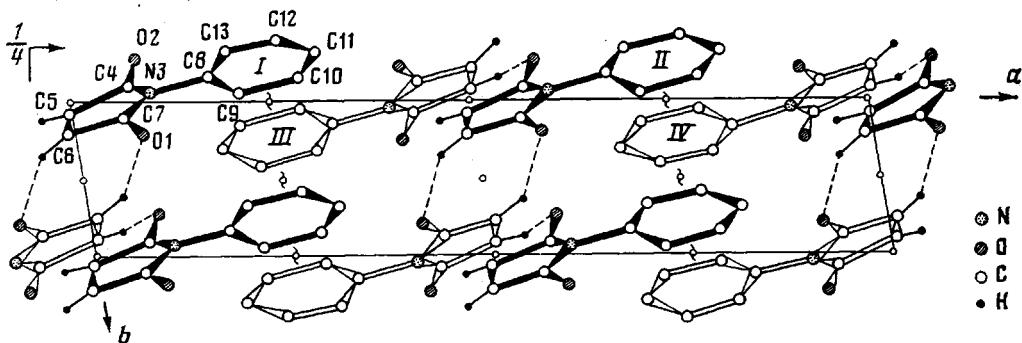


Рис. 2. Упаковка молекул ФМИ в проекции на плоскость *ab* элементарной ячейки.
Молекулы I, II находятся на уровне $3/4$ вдоль оси *c*, III, IV – на уровне $\sim 1/4$ *c*.
Штриховой линией показаны связи $O_2 \dots H_5-C_5$ в слое и $O_1 \dots H_6-C_6$ между слоями

Наблюдения под микроскопом показали, что образцы под действием УФ-облучения обесцвечиваются (из прозрачно-желтых превращаются в прозрачно-бесцветные), при этом форма, размеры, поверхность и двулучепреломление сохраняются до весьма глубоких степеней превращения ($\sim 50\%$). Все это относится и к γ -облученным монокристаллам ФМИ с той разницей, что в случае γ -облучения трудно судить об изменении цвета образца при наблюдении визуально, так как и в кварцевых кюветах и в кристалле образуются центры с темной окраской. При увеличении степени

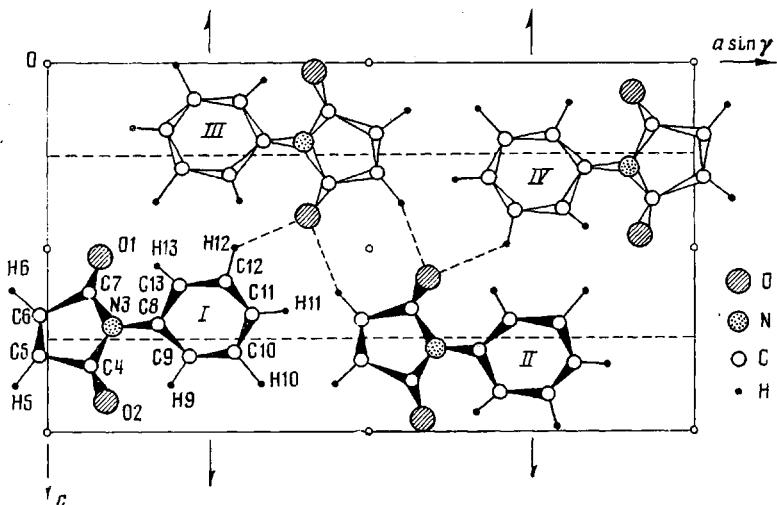


Рис. 3. Упаковка молекул ФМИ в проекции на плоскость ac элементарной ячейки

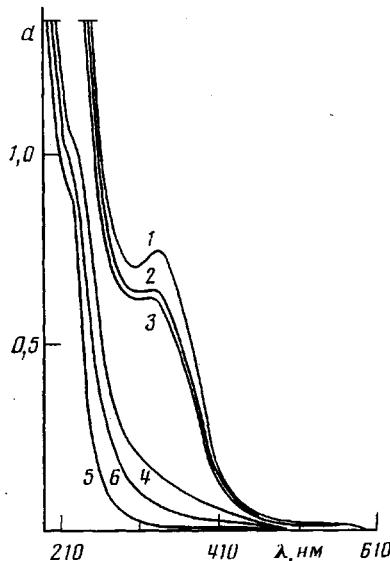


Рис. 4. Спектры поглощения монокристаллов ФМИ (300 К):
1 – до облучения; 2 – после облучения УФ-светом (продолжительность 4 мин, $I_0=4,5 \cdot 10^{17}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{s}$); 3 – после облучения γ -излучением (доза $\sim 0,60$ кГр); 4 – чистый продукт превращения, полученный УФ-облучением монокристалла ФМИ; 5 – продукт превращения, полученный γ -облучением монокристалла ФМИ; 6 – полимер, полученный γ -облучением поликристаллического образца ФМИ

превращения мономера в полимер ($>50\%$) теряется двулучепреломление кристаллов и увеличивается число трещин, при этом форма, размеры и прозрачность кристаллов сохраняются. Кристаллы, выращенные для УФ- и γ -облучения, в отличие от кристаллов, использованных в рентгеноструктурных исследованиях, сохраняли прозрачность во время облучения и длительного хранения. Это связано, по-видимому, с тем, что в рентгеноструктурных исследованиях поверхность образцов не защищалась покрытием, а в случае УФ- и γ -облучения образцы выращивались между пластинами кварцевых кювет и были загерметизированы (края кюветы покрывались kleem БФ-6).

Трещины, как изначальные, возникшие во время выращивания кристалла, так и появившиеся позже во время облучения и хранения, направлены перпендикулярно удлинению кристалла (оно же является и вектором роста). Такое направление трещин, возникших во время облучения, свидетельствует скорее всего о том, что полимерные цепи вытянуты вдоль оси роста кристалла, которая совпадает с коротким параметром элементарной ячейки, равным ~ 4 Å, в то время как два другие параметра составляют ~ 10 и ~ 20 Å. Естественно, что в этом направлении наиболее вероятно присоединение молекул друг к другу с наименьшими пространственны-

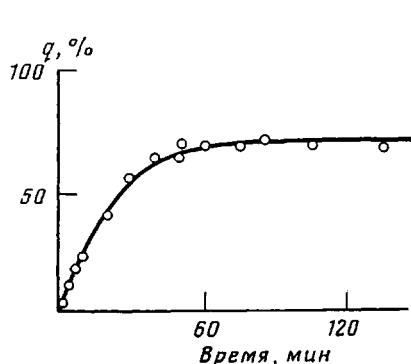


Рис. 5. Выход полимера, образующегося под действием УФ-излучения ($I=4,5 \cdot 10^{17}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$), определенный по убыли интенсивности полосы поглощения мономера $\lambda \approx 340$ нм, q -степень превращения

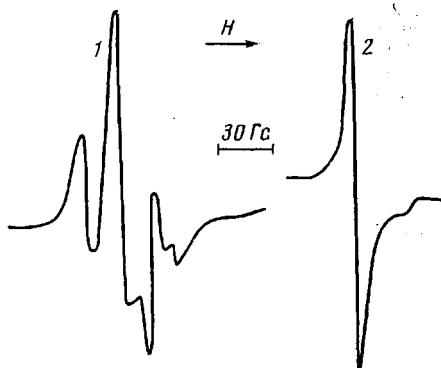


Рис. 6. Спектр ЭПР γ - и УФ-облученных поликристаллических образцов ФМИ: 1 — γ -излучение (0,60 кГр), $T_{\text{обл}}=300$ К; 2 — УФ-излучение, $T_{\text{обл}}=77$ К. Температура регистрации спектра 77 К

ми перестройками и, следовательно, с наименьшими разрушениями. Расчет межмолекулярных расстояний показывает, что наиболее выгодно присоединение друг к другу трансляционно накладывающихся по оси b молекул, причем вероятнее взаимодействие между атомами C_5 и C_6' соседних молекул, так как расстояние между ними составляет $\sim 3,690$ Å, а между атомами C_5 и C_5' этих же молекул $\sim 3,844$ Å (рис. 2). Малые трансляционные смещения, необходимые в этом случае для полимеризации, делают возможным протекание реакции в широком интервале температур, в том числе и при очень низких температурах. В работе [9] было проведено исследование низкотемпературной (77 К) полимеризации поликристаллического ФМИ под действием γ -излучения и идентифицирован макрорадикал растущей полимерной цепи. Его появление при 77 К в образцах, облученных при той же температуре, свидетельствует о реакции присоединения молекулы мономера к свободному радикалу.

На рис. 6 представлен спектр ЭПР облученного γ -излучением при комнатной температуре поликристаллического образца ФМИ (спектр зарегистрирован при 77 К). Из рисунка видно, что спектр ЭПР представляет собой триплет. Расщепления на H_a и H_b несколько различаются, поэтому центральная компонента расщепилась на две компоненты ($\Delta H_1 \approx 25$ Э и $\Delta H_2 \approx 17$ Э). Таким спектром и должны обладать макрорадикалы растущей полимерной цепи [9]. Спектр ЭПР облученного УФ-излучением поликристаллического образца ФМИ представляет собой плохо разрешенный триплет (рис. 2–6). По-видимому, здесь происходит искажение формы сигнала из-за диполь-дипольного взаимодействия радикалов, поскольку локальные концентрации парамагнитных центров при УФ-облучении ФМИ велики. Аналогичная картина наблюдалась для спектров ЭПР фотооблученного *n*-диэтилбензола [9].

Сопоставлением радиационно-химического выхода реакции полимеризации в γ -облученных образцах ФМИ и радиационно-химического выхода радикалов, ведущих полимерные цепи, была вычислена средняя кинетическая длина цепи полимеризации $v=G_a/G_R=1250$ (300 К). Отсюда ММ полимера ФМИ $v \cdot 175=207\,750$ практически совпадает с экспериментально определенной величиной \bar{M}_n [1], что свидетельствует об отсутствии процесса передачи цепи при полимеризации ФМИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. С. Радиационная полимеризация. Л.: Химия, 1967.
2. Мигунова И. И., Каплан А. М., Михайлов А. И., Иванов В. С., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 977.
3. Михайлов А. И., Мигунова И. И., Иванов В. С., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1226.

4. Спектры поглощения молекулярных кристаллов/Под ред. Броуде В. Л., Прихолько А. И. Киев: Наукова думка, 1965.
5. Андрианов В. И., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. Л. Рентген-75. Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975.
6. Пономарев В. И., Филипенко О. С., Атовмян Л. О. Молекулярная и кристаллическая структура *n*-пропоксисалицилiden-*n'*-бутиланилина при -130°. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 321.
7. Филипенко О. С., Пономарев В. И., Атовмян Л. О. Кристаллография, 1980, т. 25, № 5, с. 956.
8. Магомедова Н. С., Нейгауз М. Г., Заводник В. Е., Бельский В. К. Кристаллография, 1981, т. 26, № 4, с. 841.
9. Гордон Д. А., Микунова И. И., Михайлов А. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 213, № 2, 368.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
8.IV.1983

PHOTO- AND RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF MONOCRYSTALS OF N-PHENYLMALIMIDE. MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE

*Gordon D. A., Mikhaylov A. I., Barkalov I. M., Ponomarev V. I.,
Filipenko O. S., Atovmyan L. O.*

S u m m a r y

The molecular and crystalline structure of N-phenylmalimide at room and low temperatures has been determined. The formation of oriented polymer up to ~50% degrees of conversion during both UV- and γ -irradiation of N-phenylmalimide monocrystals is shown by crystalline and spectral studies. The polymer chains are disposed along the axis of elongation of a crystal. When increasing of the degree of conversion the sample loses the birefringence, i. e. becomes the amorphous one. By comparison of radiation-chemical yield of polymerization with the amount of initiating free radicals the kinetic length of the chain process is determined $v_{\gamma}(300 \text{ K}) \approx 1250$.