

X-ray diffraction studies of some inorganic polymers

S. SWARUP and A. N. NIGAM

Harcourt Butler Technological Institute, Department of Physics, Kanpur-208002/India

The X-ray diffraction of ferrocenylmethyl acrylate, ferrocenylmethylene, vinylferrocene homopolymer, vinylferrocene-styrene copolymer, vinylferrocene-vinylpyridine copolymer, and vinylruthenocene-styrene copolymer had been studied. The diffraction patterns of the polymers show two diffuse halos. The outer halo was used to estimate effective BRAGG spacings from which by the empirical method of BOYER and MILLER the cross-sectional area per chain molecule, the number of carbon atoms per entanglement, and the stiffness parameter for these polymers were derived.

Röntgenuntersuchungen an einigen anorganischen Polymeren

Die Röntgenbeugung von Ferrocenylmethylacrylat, Ferrocenylmethylen, Vinylferrocen-Homopolymer, Vinylferrocen-Styren-Copolymer, Vinylferrocen-Vinylpyridin-Copolymer und Vinylruthenocen-Styren-Copolymer wurde untersucht. Die Röntgenbeugungsdiagramme der Polymere weisen zwei diffuse Halos auf. Aus dem äußeren Halo wurden effektive BRAGG'sche Abstände ermittelt, aus denen mit Hilfe der empirischen Methode von BOYER und MILLER die Querschnittsfläche je Kettenmolekül, die Zahl der C-Atome zwischen zwei Verschlaufungen und der Steifheitsparameter für diese Polymere abgeleitet wurden.

Рентгеновские исследования некоторых неорганических полимеров

Исследовалась диффракция рентгеновских лучей ферроценилметилметакрилатом, ферроценилметиленом, гомополимером винилферроцена, сополимером винилферроцена и стирола, сополимером винилферроцена и винилпиридина и сополимером винилрутенотена и стирола. Рентгенограмма этих полимеров показывает два диффузных отражения. На основе внешнего отражения определили эффективные расстояния Брегга, на основе которых с помощью эмпирического метода Бойера и Миллера была вычислена площадь сечения одной молекулы цепи, число атомов углерода между двумя петлями и параметр жесткости этих полимеров.

1. Introduction

Recently the metallocenes have occupied the most privileged position in organometallic research because of their technological usefulness recognized in different fields. For this reason the recent literature contains an abundance of publications on these compounds [1]. The incorporation of metallocene units into a polymeric backbone may give rise to bulk properties not found in non-polymeric complexes. The present paper reports the X-ray diffraction studies made on six different samples of inorganic polymers, viz. ferrocenylmethyl acrylate, ferrocenylmethylene, vinylferrocene homopolymer, vinylferrocene-styrene copolymer, vinylferrocene-vinylpyridine copolymer, and vinylruthenocene-styrene copolymer.

Laminates of a ferrocenylene methylene with fibre glass have great structural ability and when exposed to high temperatures the chains rather soften than melt. Poly(vinylferrocene) is known to be an insulator, but if partially oxidized by Ag^+ , benzoquinone of DDQ, it becomes a semiconductor. Copolymers of poly(vinylferrocene) show improved mechanical properties. Recently polyruthenocene has been used as coating for targets employed on laser fusion [2].

2. Theory

The X-ray diffraction pattern of these polymers consists of two halos, which confirms that these samples are amorphous. Traditionally, one specifies the amorphous structure by a radial distribution function (RDF), which is determined from a Fourier inversion of the (reduced) scattering pattern [3]. This method yields nothing beyond the structure and electron density distribution along the chain molecule. The other parameters, viz. the cross-sectional area per chain molecule, the number of carbon atoms per entanglement N_c and the stiffness parameter σ , do not directly enter the picture anywhere. In this context the empirical method of BOYER and MILLER [4–7] finds application, and we have used it to study the metallocenes.

Out of the two halos the application of the BRAGG equation to the peak position of the outer halo leads to an effective d value giving the distance of closest approach of the

carbon atoms in the neighbouring chains. This is called the VAN DER WAALS packing of the carbon atoms. The inner halo corresponds to a distance greater than the VAN DER WAALS packing and indicates the existence of an order involving larger distances. BOYER and MILLER have established empirical correlations of the effective d values with the area of cross-section. Some important definitions related to the present work are given below.

2.1. Cross-sectional area of the polymer molecule

It is a precisely defined and known quantity for any crystalline polymer whose lattice parameters are known. BOYER and MILLER's [8] calculation has been reported with comments about an application to amorphous polymers and copolymers. The area per chain is

$$A = V/(n \cdot c)$$

where $V = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \cdot \vec{c}$ is the volume of the cell calculated from the published literature [9]. \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} are unit cell vectors, n is the number of chains per unit cell, and c is the fibre repeat distance.

2.2. Chain stiffness parameter (σ)

It is defined as

$$\sigma = \langle r^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_{of}$$

where $\langle r^2 \rangle_0$ and $\langle r^2 \rangle_{of}$ are, respectively, the mean square displacement lengths (end-to-end distances) of a polymer in the unperturbed state and in the freely rotating state with fixed valence angles [10].

3. Experimental

The X-ray diffraction was recorded using CuK_α radiation by a pin-hole (Hull type) camera. The schematic diagram of the X-ray diffraction pin-hole camera is given in Figure 1. X-rays collimated from two pinholes fall normally on the sample kept pressed between two mylar

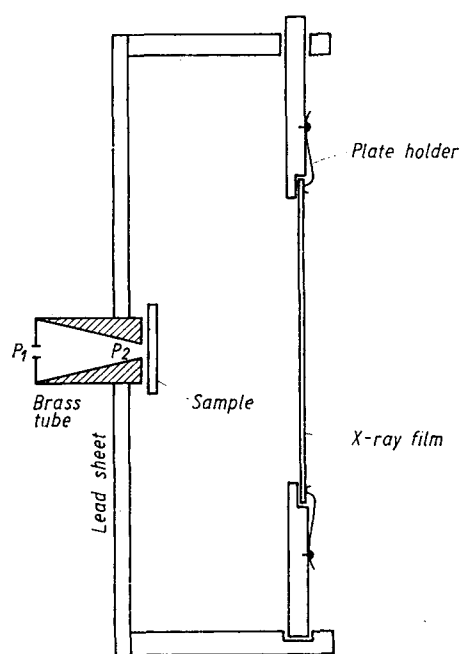


Fig. 1. Scheme of the X-ray diffraction pin-hole camera

sheets. The patterns were recorded on a flat film kept at a distance 2.5 cm from the sample. The patterns consist of halos and were measured with a microphotometer. This enabled an accurate measurement of the peak position and thus the radius of the halo. The latter was used to calculate the angle θ of the Bragg equation. The effective d values in nm thus determined were used to estimate the cross-section of the polymer molecule.

4. Results and discussion

The equivalent BRAGG size for the electron density fluctuation is given by effective d value, which is of the correct order of magnitude as seen in Table 1. We have used the

Table 1. Effective d values, corresponding area of cross-section, number of carbon atoms per entanglement N_e , and stiffness parameter σ after ref. [4]

Polymer	d_{eff} nm	Area of cross-section nm ²	N_e	σ
Ferrocenylmethyl acrylate	0.57	0.31	420	1.87
Ferrocenyl-methylene	0.59	0.34	440	1.91
Vinylferrocene homopolymer	0.60	0.35	450	1.91
Vinylferrocene-vinylpyridine copolymer	0.61	0.36	460	1.92
Vinylferrocene-styrene copolymer	0.62	0.37	470	1.92
Vinylruthenocene-styrene copolymer	0.63	0.38	480	1.93

outer halo corresponding to the VAN DER WAALS distance in the specimen. BOYER and MILLER have reported the relation of effective d values of about 47 polymers to the cross-sectional area [4]. The graph consists of three lines A, B, and C (Figure 2). Points on line B correspond to the distance larger than VAN DER WAALS contacts. The effective d values of our samples fall on line B. With the help of this, one can calculate the cross-sectional area, and the other parameters N_e and σ can be calculated by using the BOYER-MILLER correlation [5, 6]. Table 1 collects the results.

According to WILLIS and SHEETS [2] the polymer radical in vinylruthenocene is branched and a broad molecular weight distribution is expected. Our observations (Table 1) show that the effective area of cross-section in this polymer is slightly larger than in the other investigated samples. Vinylruthenocene copolymer thus shows a slightly larger cross-section, although on the basis of the arguments given by WILLIS and SHEETS [2] a still higher value was expected. The reduction can occur due to the greater compactness of the molecule suggested by the authors on the basis of thermo-mechanical studies. Our results are based on the

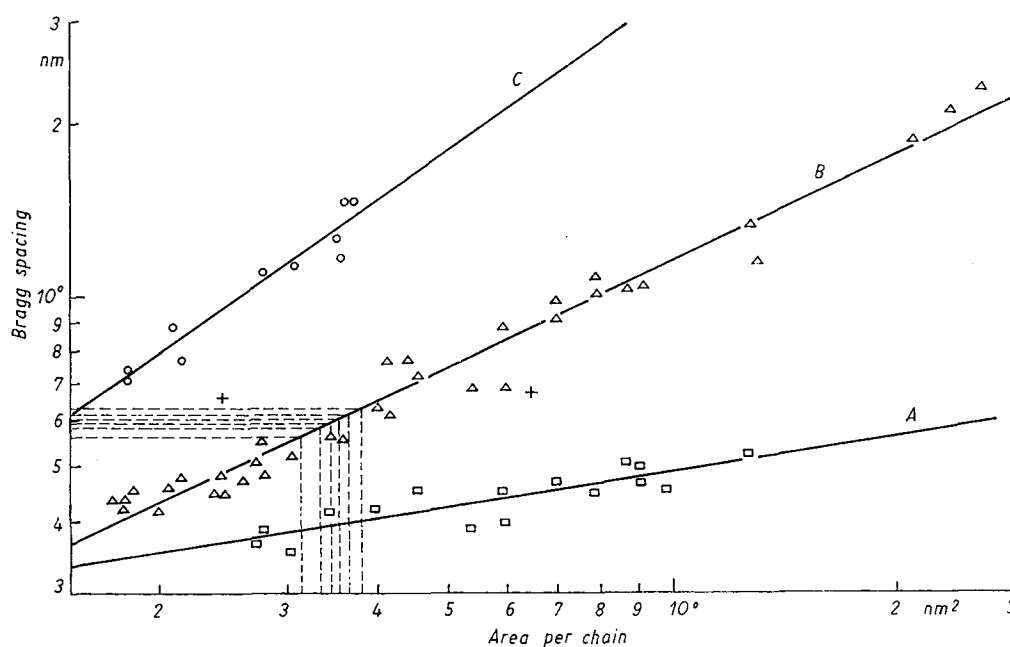


Fig. 2. Correlation between BRAGG spacing d_{eff} and area per chain according to ref. [4]. A, B, C: see text; dashed lines correspond to the studied samples

Neue Bücher/New books

empirical correlations of BOYER and MILLER and therefore they are not too accurate to justify any further conclusion. However, they give a relative idea of the magnitudes of the different physical parameters estimated in the present work.

Acknowledgement

The authors thank Professor Dr. JOHN E. SHEETS of Department of Chemistry, Rider College, Lawrenceville, New Jersey, USA, for sharing the required amounts of the inorganic polymer samples.

References

- [1] CARRAHER, C. E., SHEETS, J. E., and PITTMON, C. U. (ed.): *Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science*. New York/Basel: Marcel Dekker 1982.

- [2] WILLIS, T. C., and SHEETS, J. E.: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.* **22** (1984) 1077–1084.
 [3] KLUG, H. P., and ALEXANDER, L. E.: *X-ray Diffraction Procedures*. New York: Wiley 1954, p. 988.
 [4] BOYER, R. F., and MILLER, R. L.: *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **22** (1984) 2043–2090.
 [5] BOYER, R. F., and MILLER, R. L.: *Polymer* **17** (1976) 1112–1113.
 [6] BOYER, R. F., and MILLER, R. L.: *Macromolecules* **10** (1977) 1167–1169.
 [7] BOYER, R. F., and MILLER, R. L.: *Macromolecules* **17** (1984) 365–369.
 [8] BOYER, R. F., and MILLER, R. L.: *Rubber Chem. Technol.* **90** (1977) 798.
 [9] MILLER, R. L.: In: *Polymer Handbook*. 2nd Ed. (J. BRANDRUP and E. H. IMMERGUT, Ed.). New York: Wiley Interscience 1979.
 [10] KURATA, M., and STOCKMAYER, W. H.: *Advances in Polymer Science* **3** (1963) 196.

Received December 5, 1988

Accepted February 10, 1989

Nachruf für Günther Heublein



Nach langer schwerer Krankheit wurde Professor Dr. rer. nat. habil. GÜNTHER HEUBLEIN am 17. Juli 1989 im Alter von 55 Jahren aus unserer Mitte gerissen. Seinen Kollegen und Mitarbeitern wird nun bewußt, welche Lücke er hinterläßt.

Professor HEUBLEIN war stets der Meinung, daß ein Wissenschaftler seine Interessen auf die aktuellen Forschungsprobleme richten sollte. So wandte er sich, hervorgehend aus der DREFAHLSchen Schule, von der Stereochemie und Mechanistik organischer Reaktionen der kationischen Polymerisation und schließlich den heterogenen polymeranalogen Reaktionen zu. Dabei scheute er sich nicht, in die neuen Gebiete als Lernender einzudringen und seine Mitarbeiter in die ungewohnten Richtungen zu lenken. Der Erfolg nach einigen Jahren gab ihm jeweils recht: Die Ergebnisse machten ihn und seinen Bereich zu akzeptierten Partnern in der internationalen Wissenschafts-

welt. Besonders galt das für das Gebiet der kationischen Polymerisation. Er wurde Leiter der DDR-Delegation in der Expertengruppe „Ionische Polymerisation“ im Rahmen des Akademieabkommens sozialistischer Länder und Mitglied des internationalen Vorbereitungskomitees für die „International Symposia on Cationic Polymerization“. Das 7. ISCP fand 1985 mit großem Erfolg unter seiner Leitung in Jena statt. Er wurde zum Mitherausgeber der Zeitschriften „Advances in Polymer Science“ und „Journal of Macromolecular Science — Chemistry“ berufen. Vortrags-, Kongreß- und Studienreisen führten ihn in alle wichtigen Zentren der Polymerchemie, und er knüpfte und pflegte zahlreiche Arbeitskontakte, in die seine Mitarbeiter erfolgreich mit einbezogen wurden. Insgesamt wurden von ihm und seinen Mitarbeitern 305 Publikationen, 73 Patente und 4 Bücher erarbeitet. Von den Arbeiten zur Polymerchemie seien hier nur genannt die Untersuchungen zur Synthese von Polyvinylalkoholen, zur Selektivpolymerisation aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen und zur Synthese von reaktiven Kohlenwasserstoffharzen. Wesentliche Beiträge zur Entwicklung des Wissenschaftsgebietes waren die Untersuchungen zur Donor-Acceptor-Steuerung und zur Quantifizierung der ionischen Polymerisation sowie zur Übertragungsarmen kationischen Polymerisation. Für seine hervorragenden wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der Polymerchemie wurde Professor HEUBLEIN mit dem Nationalpreis geehrt.

Wir werden ihn, den kreativen und zielbewußten Wissenschaftler, den erfolgreichen Hochschullehrer und den besonnenen und freundlichen Menschen, nicht vergessen.

P. HALLPAP, D. STADERMANN

Neue Bücher/New Books

The Effects of Radiation on High-Technology Polymers. Hg. von E. REICHMANIS and J. H. O'DONNELL. ACS Symposium Series 381. ISBN 0-8412-1558-8. Washington, DC: American Chemical Society 1989. VIII, 272 S., geb. US \$ 65.95.

Die 15 Kapitel dieses Buches basieren auf einer gemeinsamen Veranstaltung der American Chemical Society und des Royal Australian Chemical Institute 1987 in Queensland, Australien. Ziel des Symposiums war die Diskussion zwischen auf den verschiedensten Gebieten der Wechselwirkung von energiereicher Strahlung und Polymeren arbeitenden Wissenschaftlern. Dabei

ging es sowohl um den gewollten, zielgerichteten Einsatz von Strahlung beim Aufbau, der Modifizierung und der Anwendung von Polymeren als auch um unerwünschte Effekte, insbesondere den Strahlungsabbau. Einige Kapitel sind Übersichtsartikel und befassen sich u. a. mit der Strahlenchemie der Polymere, den Primärprozessen beim Durchgang energiereicher Partikel durch Polymere, spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der Bestrahlungseffekte, strahlenchemischen Prozessen in Polymeren für elektronische Einsatzgebiete, Röntgenstrahlenempfindliche Copolymere für lithographische Zwecke mit extrem hoher Auflösung sowie mit der Strahlungsempfindlich-