

直线群及其在聚合物结构中的应用

安 宝 珠

(中国科技大学研究生院, 北京, 100039)

摘要 对聚合物晶体中各种高分子链的构象进行了研究, 找出了它们的三维对称性, 并用直线群来表征。在此基础上, 讨论了分子链在空间群中排布的规律性, 即在空间群中高分子链的对称性与所在位置的对称性相呼应。并利用直线群讨论了有序-无序高分子链所在空间群转变的规律性。

关键词 直线群、对称性、聚合物结构、晶体结构、空间群、有序-无序转变

点阵点沿一维方向等距离排列就形成一维的点阵, 即直线点阵。当分子或原子按照这种直线点阵排列时, 就构成一维的晶体结构。高聚物晶体中的分子链就属于这样的一种一维结构。在这种一维结构中, 高分子链具有它自己固有的对称性。与空间群的定义相似, 可以把一维结构的对称操作群定义为直线群。如对普通的无机分子或有机分子可用某一点群表示其对称性一样, 晶区中高分子链的三维对称性也可以用直线群表示出来。

Hermann(1928)^[1]首先对结晶学上的直线群进行了研究, 并推导出75个直线群。以后, Alexander, E. (1929)^[2]、Белов, Н. В. (1955)^[3]相继对一维空间群的对称性进行过研究, 也得到了相应的结果, 如表1所示。南斯拉夫Božović, I. B. 等人(1976)^[4]曾得出了10个聚合物分子的对称群, Tobin (1955)^[5]、Вайштейн(1959, 1963)^[6, 7]也曾进行过相应的讨论。

本文的目的是研究分子链的对称性(用直线群表征), 以及它与晶体结构的对称性之间的关系, 并寻找聚合物晶体结构中分子链的排布规律。

一、高分子链的直线群表征及其规律性

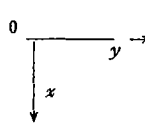
作者通过对搜集到的100多种晶区中的高分子链进行对称性的考察与研究, 找出其直线群, 发现它们存在于为数不多的近20种直线群中, 并存在一定的规律性。

表2列出了某些高分子链的对称性——用直线群表示。由表看出, 它们存在于 $P1$ 、 $P\bar{1}$ 、 $P112_1$ 、 $P12_1$ 、 $P11m$ 、 $P1c1$ 、 $P112_1/m$ 、 $P12/m$ 、 $P1\ 2/c\ 1$ 、 $P222_1$ 、 $P2cm$ 、 $Pmc2_1$ 、



安宝珠 副教授。1961年毕业于苏联列宁格勒大学物理系高分子物理专业。1961~1978年在中国科技大学高分子物理教研室任教, 曾讲授过“高分子链的构象统计”、“高聚物的力学性能”专题课。1978年到现在在中国科大研究生院(北京)化学教学部任教, 为研究生讲授过“量子化学”、“高分子链的远程结构”、“高聚物的结构与性能”、“高聚物结构”等课程。近年来主要研究聚合物晶体结构中分子链的对称性、排布规律、链折叠以及结构与性能的关系等问题。

表 1 结晶学上的75个直线群和 PX_q 直线群

	三斜对称		单斜对称		四方对称		三方对称		六方对称	
X	1	P_1	2	P_{y121}^* P_{y121} P_{z121}	4	P_4 P_{41} P_{42} P_{43}	3	P_3 P_{31} P_{32}	6	P_6 P_{64} P_{61} P_{65} P_{62} P_{63}
$\bar{X}$	$\bar{1}$	$P\bar{1}$	$m = \bar{2}$	P_{y1m1} P_{z1m1} P_{z1c1}	PX_q					
					$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$\bar{3}$	$P\bar{3}$	$\bar{6} = \frac{3}{m}$	$P\bar{6}$
$\frac{X}{m}$			$\frac{2}{m}$	$P_{y12/m1}$ $P_{y121/m1}$ $P_{z12/m1}$ $P_{z122/c1}$	$\frac{4}{m}$	$P_{4/m}$ $P_{42/m}$			$\frac{6}{m}$	$P_{6/m}$ $P_{63/m}$
Xm			斜方对称			P_{4mm} P_{4cc} P_{42mc}	$3m1$	P_{3m1} P_{3c1}	$6mm$	P_{6mm} P_{6cc} P_{63mc}
			mm	P_{mm2} P_{2mm}	$4mm$					
Xm				P_{cc2} P_{2cm} P_{mc21}	$\bar{4}m2$	$P_{\bar{4}m2}$ $P_{\bar{4}c2}$	$\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$ $P\bar{3}c1$		$P\bar{6}m2$ $P\bar{6}c2$
X_2			P_z ——简单晶胞, 晶胞沿 z 方向排列			P_{422} P_{4122} P_{4222} P_{4322}	321	P_{321} P_{3121} P_{3221}	622	P_{622} P_{6122} P_{6222} P_{6322} P_{6422} P_{6522}
$\frac{X}{m}$			mmm	P_{mmm} P_{ccm} P_{mcm}	$\frac{4}{m}mm$	$P_{4/m}mm$ $P_{4/m}cc$ $P_{42/m}mc$			$\frac{6}{m}mm$	$P_{6/m}mm$ $P_{6/m}cc$ $P_{63/m}mc$

$Pm2m$ 、 $Pmcm$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $P3_121$ 、 $P3_221$ 、 $P4_1$ 、 $P4_3$ 、 PX_q 等近20种直线群中。作者认为, 聚合物所以存在于为数不多的直线群中, 与高分子链本身的结构特点有关。

1. 在分子主链中(如在碳链聚合物中)由于C—C原子之间的键接方向的特点, 使得在沿链轴方向若出现轴对称时, 只可能是螺旋轴, 不可能是简单的旋转轴; 而在垂直于链轴的方向上, 只可能是2次轴, 不可能是螺旋轴。

2. 在分子主链中除了可能出现的结晶学的螺旋轴 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_3 ……以

外, 还有用 X_q 表示的各种螺旋轴, 如 7_1 、 9_2 、 13_{11} ……。我们可把它们归为一类螺旋群, 记为 PX_q (P 表示简单晶胞; X 代表轴次; q 代表每转动 $\frac{2\pi}{X}$ 角度后滑移 $\frac{q}{X}t$ 距离;

t 是等同周期)。因此, 作者认为, 对于高分子链, 由于其本身的结构特点, 除前面所述的结晶学上的75个直线群外, 还可以有用 PX_q 表示的一类直线群(表1)。应指出, 文献中通常用 $A \cdot U/t$ 符号的螺旋记法表示高分子链的构象, 在此记法中 t 代表等同周期内螺旋转动的圈数; U 是等同周期内的单体单

元数； A 是单体单元内的主链原子数。用此种记法，在 3_1 、 4_1 螺旋等情况下也能表示出链的对称性，但在很多情况下并未完全表示出分子链的对称性。

3. 在分子主链中若出现对称面或滑移面时，它们必须在一定的位置上出现。对称面只能是：或与主链垂直，或与分子链平面（如链的平面锯齿形构象）一致。这两种方向的对称面可以同时出现，也可以单独出现，而不可能在其它方向出现对称面。滑移面只能在包含分子链轴的方向上出现，其它方向则不可能。

根据上述，在通常晶体中可能存在的直线群中，凡是包含 z 方向（链轴方向）旋转轴以及通过链轴且垂直于分子链平面的对称面的群，在分子链中均不可能出现。因此，晶区中的高分子链只在较少的直线群中存在。

二、高分子链的对称与 在空间群中链所处位置 的对称的规律性

通常，在晶体结构的几何描述中，是将各种原子分别放置在空间群的某一位置上，从整体上构成了这个空间群的对称。在这里，我们将高分子链放在有关空间群的某些位置上，构成空间群的对称。作者通过对大量实例的考察发现，链的对称是与空间群中所在位置的对称相呼应的。或者说，链的直线群是与所在位置的位置线群*相呼应的。许多情况下，二者完全吻合，而在某些例子中，链的对称高一些，位置线群的对称则低一些。表2中的第1列和第3列列出了聚合物的直线群和位置线群。

表 2 某些聚合物的直线群、空间群及位置线群

直 线 群	空 间 群	位 置 线 群	实 例
P_1	P_1	P_1	$\{ \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \}_n$
P_1	$P\bar{1}$	P_1	$\{ \text{OCH}_2 - \text{O}(\text{CH}_2)_5 \}_n$
P_1 P_{11m}	P_{21} $P_{21/m}$	P_1 $P_1 m1$	$\{ \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 \}_n$ } (有序链) $\{ \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 \}_n$ } (无序链)
P_1	$P_{21}2_12_1$	P_1	反式 $\{ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 \}_n$ β 型
P_1	$P_{21}2_12_1$	P_1	<i>it</i> -反式 $\{ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3) \}_n$
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\{ \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O} - \text{CO} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{CO} \}_n$
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\{ \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \}_n$
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\{ \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \}_n$
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\{ \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \}_n$

* 在空间群中，分子链段(stem)沿一定方向排列，它所占据的位置含有空间群中的一些对称要素。这些对称要素的组合称为该位置的位置线群。

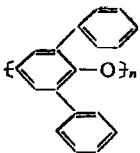
续表

直线群	空间群	位置线群	实 例
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$ 或 $P2_1/a$	$P\bar{1}$	反式 $\{\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\}_n$
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$ 或 $P2_1/a$	$P\bar{1}$	反式 $\{\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\}_n$
$P\bar{1}$	$P1$ 或 $P2_1/a$	$P\bar{1}$	反式 $\{\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_n$
$P\bar{1}$	$P2_1/a$	$P1$	反式 $\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$
$P\bar{1}$	$P2_1/a$	$P\bar{1}$	反式 $\{\text{CCl}=\text{CCl}(\text{CH}_2)_2\}_n$
$P\bar{1}$	$P11\ 2_1/n$	$P\bar{1}$	$\{\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\}_n$
$P11\ 2_1$	$P22_1 2_1$	$P11\ 2_1$	$i\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}\}_n$
$P11\ 2_1$	$P11\ 2_1/b$	$P11\ 2_1$	$\{\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COO}\}_n$
$P11\ 2_1$	$P2_1 2_1 2_1$	$P11\ 2_1$	$\{\text{CH}_2\text{COO}\}_n$
$P11\ 2_1$	$P2_1 2_1 2_1$	$P112_1$	$i\{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}\}_n$
$P112_1$	$P2_1 2_1 2_1$	$P112_1$	$i\{\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}\}_n$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$P112_1$	$P2_1 2_1 2_1$	$P112_1$	$\{\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\}_n$
$P112_1$	$P2_1 2_1 2_1$	$P112_1$	$\{\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}\}_n$
$P112_1$ (近似)	$P2_1 2_1 2_1$	$P112_1$	$i\{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}\}_n$
$P112_1$ (近似)	$P2_1 2_1 2_1$	$P112_1$	$\{\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_n$
$P121$	$C121$	$P121$	$\{\text{CH}_2-\text{CF}_2\}_n$ III
$P121$	$P\ \frac{2_1}{b}\ \frac{2}{n}\ \frac{2_1}{b}$	$P121$	$\{\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{O}-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}\}_n$
$P11m$	$P1m1$	$P1m1$	$\{\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\}_n$
$P1c1$	$P2_1/c$	$P1c1$	反式 $\{\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$ α 型
$P1c1$	$P2_1/c$	$P1c1$	$\{\text{CH}_2-\text{CF}_2\}_n$ II
$P1c1$	$R3c$	Pc	$\{\text{CH}_2\text{O}\}_n$ II
$P1c1$	$P\ \frac{2_1}{b}\ \frac{2_1}{c}\ \frac{2_1}{a}$	$P1c1$	$\{\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\}_n$ II
$P1c1$	$P2_1cn$	$P1c1$	$\{\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\}_n$
$P1c1$	$P2_1cn$	$P1c1$	$\{\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6\}_n$
$P11\ 2_1/m$	$P\ \frac{2_1}{n}\ \frac{2_1}{a}\ \frac{2_1}{m}$	$P112_1/m$	反式 $\{\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\}_n$
$P11\ 2_1/m$	$P\ \frac{2_1}{n}\ \frac{2_1}{a}\ \frac{2_1}{m}$	$P112_1/m$	反式 $\{\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\}_n$
$P\ \frac{2}{m}11$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\{\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\}_n$
$P1\ 2/c\ 1$	$P\ \frac{2_1}{b}\ \frac{2}{c}\ \frac{2_1}{n}$	$P12/c1$	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}\}_n$

续表

直线群	空间群	位置线群	实 例
P_{12}/c_1	$P \begin{smallmatrix} 2_1 & 2_1 & 2_1 \\ b & c & n \end{smallmatrix}$	P_{12}/c_1	$\{ \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{---} \text{O} \}_n$
P_{12}/c_1	$C_{2/c}$	P_{12}/c_1	顺式 $\{ \text{CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2 \}_n$
P_{222}_1	C_{222}_1	P_{222}_1	$st \{ \text{CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)} \}_n$ I
P_{222}_1	C_{222}_1	P_{222}_1	$\{ (\text{CH}_2)_3\text{O} \}_n$ III
P_{222}_1	$P_{21}2_12_1$	P_{112}_1	斜方 $\{ \text{CH}_2\text{---O} \}_n$
P_{222}_1	$P \begin{smallmatrix} 2 & 2 & 2_1 \\ n & a & n \end{smallmatrix}$	P_{222}_1	$\{ \text{CH}_2\text{---C(=CH}_2\text{)} \}_n$
P_{2cm} ($=P_{c2m}$)	$P \begin{smallmatrix} 2_1 & 2 & 2_1 \\ c & a & m \end{smallmatrix}$	P_{c2m}	$st \{ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \}_n$ CH=CH_2
P_{2cm} ($=P_{c2m}$)	$P \begin{smallmatrix} 2_1 & 2 & 2_1 \\ c & a & m \end{smallmatrix}$	P_{c2m}	$st \{ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \}_n$ Cl
P_{2cm_1} ($P_{cm}2_1$)	$P \begin{smallmatrix} 2_1 & 2_1 & 2_1 \\ c & m & n \end{smallmatrix}$	$P_{cm}2_1$	$\{ \text{CH}_2\text{---COO} \}_n$
$Pm2m$	P_{21}/a	P_1	$\{ (\text{CH}_2)_5\text{S} \}_n$
$P \begin{smallmatrix} 2 & 2 & 2_1 \\ m & c & m \end{smallmatrix}$	$P \begin{smallmatrix} 2_1 & 2_1 & 2_1 \\ n & a & m \end{smallmatrix}$	P_{112}_1/m	$\{ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \}_n$
$P \begin{smallmatrix} 2 & 2 & 2_1 \\ m & c & m \end{smallmatrix}$	$C_{2/c}$	P_{12}/c_1	$\{ (\text{CH}_2)_4\text{O} \}_n$
$P \begin{smallmatrix} 2 & 2 & 2_1 \\ m & c & m \end{smallmatrix}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$\{ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \}_n$ II
P_{31} 或 P_{32}	P_{31} 或 P_{32}	P_{31} 或 P_{32}	$\{ \text{CH}_2\text{---CO---NH}_2 \}_n$ II
P_{31} 或 P_{32}	P_{31} 或 P_{32}	P_{31} 或 P_{32}	$it \{ \text{CH}_2\text{---CH(C}_3\text{H}_5\text{)} \}_n$ I
P_{31}	P_{31}	P_{31}	$\{ \text{CH}_2\text{---CH---S} \}_n$ (光学活性形式) $\text{C(CH}_3\text{)}_3$
P_{32}	P_{32}	P_{32}	$\{ \text{N---CH}_2\text{---CH---CO} \}_n$ II
$PX_9(2 \times 9/5)$	P_{31} 或 P_{32}	P_{31} 或 P_{32}	三方 $\{ \text{CH}_2\text{---O} \}_n$
$PX_9(1 \times 15/7)$	P_{31} 或 P_{32}	P_{31} 或 P_{32}	$\{ \text{CF}_2\text{---CF}_2 \}_n$ II
$P_{31}21$ 或 $P_{32}21$	$P_{31}21$ 或 $P_{32}21$	$P_{31}21$ 或 $P_{32}21$	$\{ \text{Se} \}_n$
$P_{31}21$ 或 $P_{32}21$	$P_{31}21$ 或 $P_{32}21$	$P_{31}21$ 或 $P_{32}21$	$it \{ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \}_n$ CH_3
P_{31} 或 P_{32}	R_3 或 R_3	P_{31} 或 P_{32}	$it \{ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \}_n$ II $\text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_{11}$
P_{31} 或 P_{32}	R_3	P_{31} 或 P_{32}	$it \{ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \}_n$ $\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$

续表

直线群	空间群	位置线群	实 例
P_{31} 或 P_{32}	$R\bar{3}$	P_{31} 和 P_{32}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3 \end{array}$
P_{31} 或 P_{32}	$R\bar{3}$	P_{31} 和 P_{32}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
P_{31} 或 P_{32}	$R3c$	P_{31} 或 P_{32}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{F} \end{array}$
P_{31} 或 P_{32}	$R3c$	P_{31} 和 P_{32}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(有序链)} \\ \text{(无序链)} \end{array} \right\}$
P_{3121} 或 P_{321}	$R\bar{3}c$	P_{3121} 和 P_{321}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(有序链)} \\ \text{(无序链)} \end{array} \right\}$
P_{31} 或 P_{32}	$R3c$	P_{31} 和 P_{32}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(有序链)} \\ \text{(无序链)} \end{array} \right\}$
P_{3121} 或 P_{321}	$R\bar{3}c$	P_{3121} 和 P_{321}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(有序链)} \\ \text{(无序链)} \end{array} \right\}$
P_{31} 和 P_{32}	$R\bar{3}c$	P_{31} 和 P_{32}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \text{ I} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
$P2/c$	$C2/c$	$P2/c$	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \alpha \text{ 型} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(成对的无序链)} \\ \text{(成对的有序链)} \end{array} \right\}$
Pc	$P2_1/c$	Pc	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \alpha \text{ 型} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(成对的有序链)} \\ \text{(成对的有序链)} \end{array} \right\}$
Pc	Cc	Pc	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \alpha \text{ 型} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(成对的有序链)} \end{array} \right\}$
P_{31}	$P2_1$	$P1$	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ (\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
P_{31} 或 P_{32}	Pa	$P1$	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
P_{31}	$P2_1/a$	$P1$	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-]_n \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$
P_{41} 或 P_{42}	P_{41212} 或 P_{43212}	P_{41} 或 P_{42}	
P_{41} 或 P_{42}	$I4_1/a$	P_{41} 或 P_{42}	$\begin{array}{c} \text{it}[\text{CH}-\text{O}-]_n \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \end{array}$

续表

直 线 群	空 间 群	位置线群	实 例
P_{41} 或 P_{43}	I_{41}/a	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{—CH(CH}_3\text{)—O}_2\}_n$
P_{41} 或 P_{43}	I_{41}/a	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{CH—O}_2\}_n$ C_2H_5
P_{41} 或 P_{43}	I_{41}/a	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{—CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ $\text{OC(CH}_3\text{)}_3$
P_{41} 或 P_{43}	I_{41}/a	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{—CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ I C_5H_9
P_{41} 或 P_{43}	I_{41}/a	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ C_6H_{11}
P_{41} 或 P_{43}	I_{41}/a	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{CH}_2\text{—CH—}}_n$ C_7H_{13}
P_{41} 或 P_{43}	$I_{41}cd$	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{CH}_2\text{—CH—}}_n$ 
P_{41} 或 P_{43}	$I_{41}cd$	P_{41} 或 P_{43}	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ C_{10}H_7
$PX_o(P7_4)$	$P\bar{4}$	$P1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ $\text{CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)}_3$
$PX_o(P7_4)$	$P\bar{4}$	$P1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ CO—CH_3
$PX_o(P7_4)$	$P\bar{4}$	$P1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ $\text{CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)}_2$
PX_{o21}	$P\bar{4}b2$	P_{112}	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ $\text{CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)}_2$
$PX_o(2*11/3)$	$P\bar{4}$	$P1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ II C_2H_5
PX_{o21}	$P\bar{4}b2$	P_{112}	$it\{\text{CH}_2\text{—CH}_2\}_n$ II C_2H_5
$PX_o(2*10/3)$ (接近 $P2_1$)	$I\bar{4}$	$P2_1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH—}}_n$ II C_2H_5
$PX_o(2*10/3)$ (接近 $P2_1$)	$I\bar{4}$	$P2_1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH—}}_n$ $\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_{11}$
$PX_o(2*24/7)$	$I\bar{4}$	$P2_1$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH—}}_n$ $\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_9$
PX_{o21}	$I\bar{4}c2$	$P2_1, 22$	$it\{\text{CH}_2\text{—CH—}}_n$ $\text{CH}_2\text{—C}_5\text{H}_9$

续表

直线群	空间群	位置线群	实 例
$PX_9(2 \cdot 18/5)$	$I \bar{4} c2$	$P2_122$	$it\{CH_2-CH-\}_n$ (无序链) $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH=C(CH_3)_2$
$PX_9(2 \cdot 17/9)$	$P1$	$P1$	$\{CH_2-S-\}_n$
$PX_9(3 \cdot 7/2)$	$P2_1/a$	$P1$	$\{ (CH_2)_2-O-\}_n I$

经过对直线群, 空间群和位置线群之间关系的研究, 可以得出如下的规律。

1. 与三斜点群相对应的直线群为 $P1$ 、 $P\bar{1}$, 具有这种直线群的高分子链在空间群中排列在位置线群为 $P1$ 、 $P\bar{1}$ 的位置上。如聚间苯二甲酰间苯二胺和聚2,6-萘二甲酸乙二酯。

2. 与单斜点群相对应的直线群有 $P112_1$ 、 $P12_1$ 、 $P11m$ 、 $P1c1$ 、 $P112_1/m$ 、 $P2/m11$ 和 $P1\ 2/c\ 1$ 等, 具有这种直线群的高分子链在空间群中与所排列位置的位置线群完全一致。如聚对苯甲酰胺、聚偏氯乙烯 I、反式-聚环戊烯和聚硫化乙烯等。

3. 与斜方点群相对应的直线群在三个方向含有对称要素或其组合, 它与所在空间群中的位置线群的关系可有两种情况: (1) 链的对称高于位置线群的对称, 它们在一个方向相一致, 如聚乙烯; (2) 链的对称与位置线群的对称在三个方向完全一致, 如 st -聚丙烯 I。

4. 当高分子链的直线群为 $P3_1$ (或 $P3_2$)、 $P3_121$ (或 $P3_221$)、 $P4_1$ 、 $P4_3$ 时, 若分别结晶在三方晶系或四方晶系, 则它们的直线群与位置线群相一致。如聚甘氨酸 I、 it -聚乙醛等。

5. 当 $it(CH_2-CH)$ 型分子链 (R 为侧基) 形成介于 3_1 和 4_1 之间的螺旋体时, 可用直线群 PX_9 表示。它们多结晶成四方晶系。Corradini, P. 等⁽⁸⁾认为, 在四方晶系中 P 晶胞与 I 晶胞的选择与链在等同周期内的单

体单元数 U 有关。这也就是与螺旋轴的轴次 X 有关, 当 X 为奇数时采取 P 型晶胞, X 为偶数时采取 I 型晶胞。在 P 型晶胞中, 高分子链排列在位置线群为 $P1$ 的位置上, 而在 I 型晶胞时, 高分子链的直线群接近于 $P2_1$, 排列在位置线群为 $P2_1$ 的位置上, 如 it -聚-1-丁烯 II、 it -聚(3-环己基-1-丙烯)等。

6. 在某些情况下, 也有可能链的直线群与位置线群完全不一致, 这时, 高分子链通常排列在空间群中位置线群为 $P1$ 的位置上, 如 it -聚(4-苯基-1-丁烯)等。这时, 分子链的对称性较高, 位置线群的对称性较低。

三、利用直线群对有序-无序高分子链所在空间群变化规律性的研究

已知, 依赖于结晶条件不同, 同一种聚合物常能结晶成不同的结晶变体, 具有不同的空间群。这些结晶变体之间的区别有一类是具有相等能量、不同构象的分子链的有序和无序排列的区别。所谓有序和无序指的是, 按照侧基的指向, 分子链可有侧基向上(上取向型)和侧基向下(下取向型)两种。一条单个的分子链即为有序链, 而当在同一位置, 侧基向上和侧基向下的分子链出现的几率相等时, 则构成无序链。不同结晶变体之间的转变可通过分子链的有序-无序转变来实现。我们可以从链的直线群的转变来解释。下面举例说明。

1. 聚偏氯乙烯 $\{CH_2-CCl_2\}_n$ 可结晶成 $P2_1/m$ 或 $P2_1$ 空间群⁽⁹⁾, 分子链虽然采

取滑移形的构象,但相邻的单体单元是非等价的。当它结晶成 $P2_1/m$ 空间群时,在位置线群为 $P1m1$ 的位置上,排列侧基向上(U)和侧基向下(D)的无序链,其直线群为 $P11m$,而当侧基向上与侧基向下链的占有率偏离50%时,直线群中的 m 不再存在,链所在位置的位置线群中的 m 也不再存在,这时,分子链由无序链变成了有序链,空间群也由 $P2_1/m$ 变成了 $P2_1$ 。如图1所示。

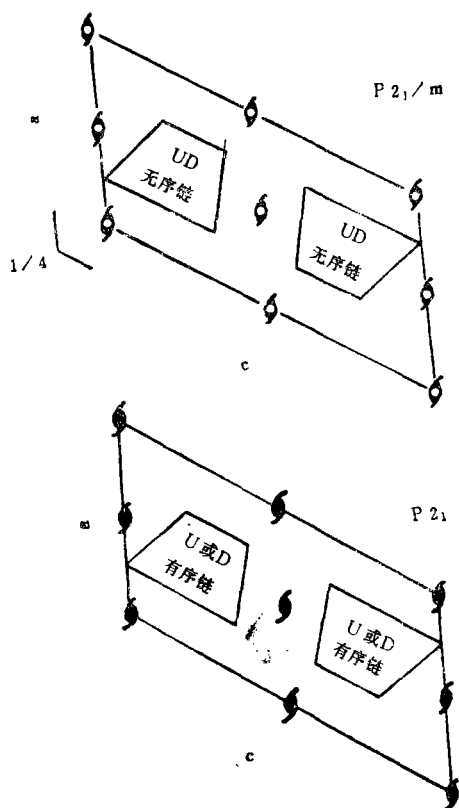
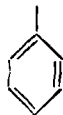


图1 聚偏氯乙烯的无序结构 ($P2_1/m$) 与有序结构 ($P2_1$) 的示意图

2. *it*-聚苯乙烯 (CH_2-CH) 它可结晶



成 $R\bar{3}c$ 或 $R3c$ 空间群^[10,11]。无序的 *it*-聚苯乙烯分子链其直线群为 $P3_121$ 或 $P3_221$, 它在 $R\bar{3}c$ 空间群中排列在 3_1 和 3_2 的位置上(位

置线群为 $P3_121$ 和 $P3_221$), 分子链之间的关系受空间群的对称要素制约。当这些无序链变为有序链时, 链的直线群相应地变为 $P3_1$ 和 $P3_2$, 于是有序的 *it*-聚苯乙烯的空间群便为 $R3c$, 如图2所示。

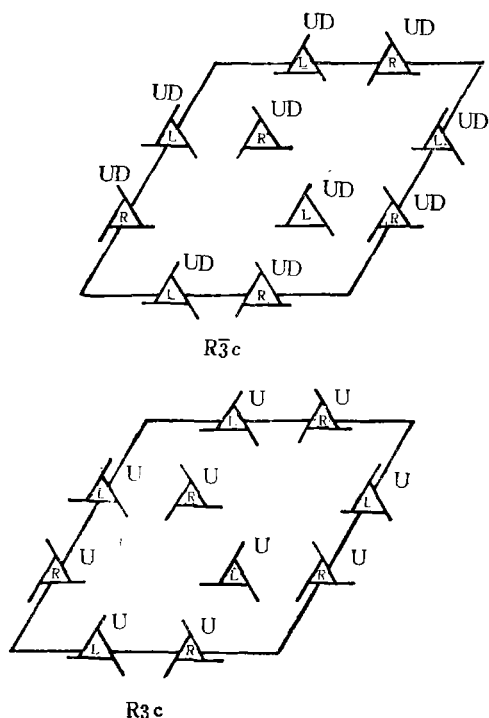


图2 *it*-聚苯乙烯的无序结构 ($R\bar{3}c$) 与有序结构 ($R3c$) 的示意图

3. *it*-聚丙烯 (α 型) $(CH_2-CH)_n$



已知 α 型 *it*-聚丙烯可结晶成 $C2/c$ 、 Cc ^[12]、 $P2_1/c$ ^[13] 空间群。当它结晶成 $C2/c$ 空间群时, 侧基向上和侧基向下的统计无序链排列在空间群的一般位置上, 如图3a所示。如果我们把通过 c 滑移面相联系的左手无序链和右手无序链看成一个整体, 称为“成对的”无序链, 则它的直线群为 $P2/c$ 。当“成对的” *it*-聚丙烯的无序链转变为“成对的”有序链时, 其直线群可以是 PC 或 $P\bar{1}$ 两种, 可以证明, 这样的“成对的”有序链应能结晶成 $P2_1/c$ 、 Cc 和 $P2_1/n$ 三种空间群 (图

3b、d、c)。现在,前两种结构(即 $P2_1/c$ 、 Cc)已为实验证实它的存在。此外,实验证明,当 α 型 it -聚丙烯在高温退火时,可实现由 $C2/c$ 空间群向 $P2_1/c$ 空间群的转变^[14],即分子链由无序变为完全有序链。而且证实, $P2_1/c$ 空间群(即分子链的完全有序排列)在热力学上是最稳定的结构。

由以上看出,利用直线群讨论无序-有序高分子链的空间群及其转变,可以使我们对

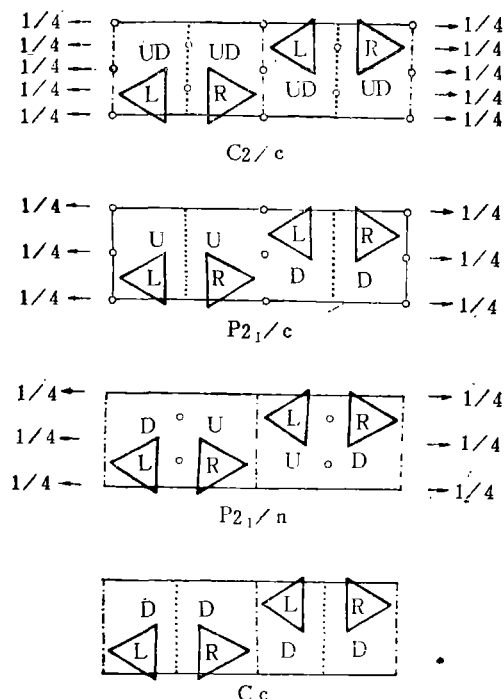


图3 it -聚丙烯的无序结构(a)与有序结构(b、c、d)示意图

不同结晶变体之间的关系有更清楚的了解。

综上所述,直线群可表示高分子链的三维对称性。利用它可以很方便地从对称的角度讨论分子链在空间群中的排布规律以及晶体结构中高分子链的无序-有序转变。

参考文献

- [1] Hermann, C., *Z. Kristallogr.*, 1928, 69, 250.
- [2] Alexander, E., *Z. Kristallogr.*, 1929, 70, 367.
- [3] Белоб, Н. В., *Кристаллография*, 1956, 1, 474.
- [4] Bozovic, I. B., Vidakovic, P. V., *Fizika suppl.*, 1976, 8, 103.
- [5] Tobin, M. C., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 891.
- [6] Вайштейн, Б. К., *Кристаллография*, 1959, 4, 842.
- [7] Вайштейн, Б. К., "Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах", изд-во АН СССР 1963.
- [8] Corradini, P., Martuscelli, E., Montagnoli, A. & Petrone, V., *Eur. Polym. J.*, 1970, 6, 1201.
- [9] Takahagi, T., Chatani, Y., Kusumoto, T. & Tadokoro, H., *Polym. J.*, 1988, 20, 883.
- [10] Natta, G., Corradini, P. & Bassi, I. W., *Nuovo Cimento Suppl.*, 1960, 15, 68.
- [11] Natta, G. & Corradini, P., *Makromol. Chem.*, 1955, 16, 77.
- [12] Natta, G. & Corradini, P., *Nuovo Cimento Suppl.*, 1960, 15, 40.
- [13] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M. & Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [14] Hikosaka, M. & Seto, T., *Polym. J.*, 1973, 5, 111.

Characteristics of Macromolecular Chains by Line Groups and the Applications of Line Groups to Crystal Structures of Polymers

An Baozhu

(Graduate School USTC, Beijing 100039)

Summary The three-dimensional symmetry of a macromolecular chain was characterized by the line group. Regularities of packing of macromolecular chains in a space group were shown. That is in a space group the symmetries of a macromolecular chain have to correspond with the symmetries of the position occupied by the chain. Order-disorder transitions in polymer crystals were studied by means of line groups.

Key words Line group, Symmetry, Polymer, Crystal structure, Space group, Order-disorder transitions