

螺旋型高分子链晶体结构所属空间群的演变规律性

安宝珠

(中国科技大学研究生院,北京,100039)

**提要** 本文利用有色对称的理论讨论了螺旋型高分子链晶体结构所属空间群的演变规律性。得出:(1)有序链结构的空

**关键词** 高分子链,螺旋链,晶体结构,空间群,有色对称

1 引言

众所周知,高分子链的构象是多种多样的,若从高分子链的外形及几何对称等方面来划分,可把晶区中高分子链的构象分成螺旋型、平面锯齿型、滑移型及其他类型等。本文是在对各种螺旋型高分子链的晶体结构进行剖析的基础上,利用有色对称的理论,找出其晶体结构的规律性,并由此探讨从分子链的构象预言晶体结构所属空间群范围的可能性。

有色对称的概念由 Shubnikov<sup>(1)</sup>提出,有色对称可从单色对称推演出来。其含意是,当施行某个对称要素的对称变换时,在被重复的单位之间还伴随有另一方面的相反变化,例如从黑色变为白色,从正单位变为负单位等,这种对称即称为有色对称(而通常说的对称称为单色对称)。相应地,就可以有:有色对称要素、有色点阵、有色空间群等。

作者<sup>(2)</sup>曾将有色对称的概念引伸到高分子链的有序-无序对称性问题上,解释了有序分子链晶体结构所属空间群与无序分子链晶体结构所属空间群之间的关系及其演变。

本文将利用有色对称的理论对螺旋型链晶体结构所属空间群进行讨论。从分子链的最高对称所属的空间群可以推导出相应的有色空间群,它们可分别表示出螺旋型分子链对称性降低后或链与链之间的对称关系降低后,其晶体结构所属的空间群。从而得出各空间群之间的

联系和演变关系。

在讨论螺旋型分子链的晶体结构所属空间群演变规律之前,先简要介绍主要的螺旋型分子链(这里指的是全同立构聚烯烃,聚缩醛等)的构象及其对称关系。

由于全同立构单烯类分子链的侧基(或侧链)取向和螺旋的手性不同,可以有左手(L)向上(U)、左手(L)向下(D)、右手(R)向上(U)、右手(R)向下(D)以及左手上下无序(LUD)和右手上下无序(RUD) 6 种分子链。在晶体结构中,这些分子链之间可通过不同的对称要素相联系。其关系见表 1。

表 1 全同立构单烯类高分子 4 种螺旋构象之间的对称关系

| 分子链对               | 对称关系         |
|--------------------|--------------|
| LU 和 RU(或 LD 和 RD) | c 滑移面        |
| LU 和 RD(或 LD 和 RU) | 对称中心         |
| LU 和 LD(或 RU 和 RD) | 垂直于分子链的 2 次轴 |
| LUD 和 RUD          | c 滑移面+对称中心   |

2 在晶体结构中,螺旋型高分子链按四方格子排列时,各空间群的规律性变化

2.1 从  $I \frac{4_1}{a}md$  和  $I \frac{4_1}{a}cd$  空间群推导的有色空间群

当高分子链本身具有四方对称时,链(无序链)的最高对称称为  $P4_122$ (或  $P4_222$ )。在四方晶

系中包含  $4_1$  和  $4_3$  螺旋轴的最高对称的空间群是  $I \frac{4_1}{a}md$  和  $I \frac{4_1}{a}cd^{(3)}$ 。作者对  $I \frac{4_1}{a}md$  和  $I \frac{4_1}{a}cd$  的有色空间群进行了推导,其部分结果见表 2。

仔细分析表 2 中推导出来的各单色空间群,发现在  $I4_1md$ 、 $I\bar{4}m2$ 、 $P\bar{4}m2$  和  $I \frac{4_1}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{d}$  四个空间群中, $4_1$  和  $4_3$  螺旋轴是通过对称面联系的。这时排列在  $4_1$  和  $4_3$  位置上的分子链,其侧

基必定是相对排列,高度相同,能量上和空间排列上都是不利的,因此难以形成这 4 种结构,实际上也未发现具有这 4 种结构的高聚物。而在其他的单色空间群(例如  $I4_1cd$ 、 $I\bar{4}c2\cdots$  等)中, $4_1$  和  $4_3$  轴位置上的分子链通过  $c$  滑移面相联系,相邻链的侧基,高度相差  $c/2$ ,在能量上和几何排列上均有利,它们有可能形成聚合物的晶体结构。

表 2 从  $I \frac{4_1}{a}cd$  和  $I \frac{4_1}{a}md$  推导的主要的有色空间群

| 有色空间群                                                                   | 单色空间群                                     | 实例                            | 有色空间群                                                                   | 单色空间群                                     | 实例       |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------|
|                                                                         | $I \frac{4_1}{a} \frac{2}{c} \frac{2}{d}$ | / *                           |                                                                         | $I \frac{4_1}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{d}$ | × **     |
| $I \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{c(b)} \frac{2'(2_1)}{d}$     | $I4_1cd$                                  | <i>it</i> -聚( $\alpha$ -乙烯基萘) | $I \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{m(n)} \frac{2'(2_1)}{d}$     | $I4_1md$                                  | ×        |
| $I \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2(2_1)}{c'(b')} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $I4_122$                                  | ×                             | $I \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2(2_1)}{m'(n')} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $I4_122$                                  | ×        |
| $I \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$  | $I4_1$                                    | ×                             | $I \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$  | $I4_1$                                    | ×        |
| $I \frac{4_1(\bar{4})}{a} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$    | $I \frac{4_1}{a}$                         | <i>it</i> -聚(乙烯环戊烷) I         | $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$   | $I \frac{4_1}{a}$                         | 同左       |
| $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$    | $I\bar{4}2d$                              | /                             | $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$    | $I\bar{4}2d$                              | /        |
| $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{c(b)} \frac{2(2_1)}{d'}$      | $I\bar{4}c2$                              | <i>it</i> -聚(烯丙基环戊烷)          | $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{m(n)} \frac{2(2_1)}{d'}$      | $I\bar{4}m2$                              | ×        |
| $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $I\bar{4}$                                | <i>it</i> -聚(乙烯环丙烷) I         | $I \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$   | $I\bar{4}$                                | 同左       |
| $I' \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$  | $P\bar{4}$                                | <i>it</i> -聚- <i>m</i> -甲基苯乙烯 | $I' \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$  | $P\bar{4}$                                | 同左       |
| $I' \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{c(b')} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $P\bar{4}c2$                              | /                             | $I' \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{m(n')} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $P\bar{4}m2$                              | ×        |
| $I' \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b)} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $P\bar{4}b2$                              | <i>it</i> -聚-1-丁烯 I           | $I' \frac{4_1(\bar{4})}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n)} \frac{2(2_1)}{d'}$    | $P\bar{4}n2$                              | 聚氧化特丁基乙烯 |
| $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ | $P4_1$ (或 $P4_3$ )                        | /                             | $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ | $P4_1$ (或 $P4_3$ )                        | /        |
| $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2(2_1)}{d'}$  | $P4_12_12$ (或 $P4_32_12$ )                | 聚(2,6-二苯基对苯醚)                 | $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2(2_1)}{d'}$  | $P4_12_12$ (或 $P4_32_12$ )                | 同左       |
| $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2(2_1)}{c'(b')} \frac{2(2_1)}{d'}$   | $P4_122$ (或 $P4_322$ )                    | /                             | $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2(2_1)}{m'(n')} \frac{2(2_1)}{d'}$   | $P4_122$ (或 $P4_322$ )                    | /        |
| $I' \frac{4_1'(\bar{4}')}{a'} \frac{2(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ | $C222_1$                                  | <i>st</i> -聚丙烯                | $I' \frac{4_1'(\bar{4}')}{a'} \frac{2(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ | $C222_1$                                  | 同左       |
| $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ | $P2_12_12_1$                              | <i>it</i> -聚- <i>p</i> -氟苯乙烯  | $I' \frac{4_1(\bar{4}')}{a'} \frac{2'(2_1)}{m'(n')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ | $P2_12_12_1$                              | 同左       |

\* / 代表从对称性考虑高聚物中可能存在的空间群,但尚无实例。

\*\* × 代表从对称性考虑高聚物中不可能存在的空间群。

## 2.2 呈四方排列的螺旋型高分子链的可能的空间群

对于呈四方排列的螺旋型分子链(全同立构聚烯烃,全同立构聚缩醛等),根据主链的对称可分为:(1)分子链具有 $4_1$ 或 $4_3$ 螺旋对称;(2)分子链介于 $4_1$ 和 $3_1$ 之间的对称,它可用 $A * u/t$ 符号表示(其中 $t$ 为等同周期中分子链所转的圈数, $u$ 为在等同周期中的重复单元数; $A$ 为重复单元内的主链原子数)。这时分子链可具有 $2_1$ 或接近 $2_1$ 的对称,也可偏离 $2_1$ 对称。

下面分别讨论上述各种分子链在表2中的各有色空间群中排列的可能性。

**2.2.1**  $I \frac{4_1}{a}$ cd 空间群是一个理想的情况,现尚未发现结晶在其中的聚合物。当 $I \frac{4_1}{a}$ cd 空间群中的 $4_1$ 和 $4_3$ 轴保留,其他对称要素分别变为有色时,可得出 $I \frac{4_1}{a}$ cd、 $I \frac{4_1}{a'}c'd'$ 、 $I \frac{4_1}{a'}c'd'$ 和 $I \frac{4_1}{a'}c'd'$  4个有色空间群,它们相应于 $I4_1cd$ 、 $I4_122$ 、 $I4_1$ 和 $I \frac{4_1}{a}$  4个单色空间群(见表2)。分析它们,可得出在 $I4_122$ 和 $I4_1$ 中, $4_1$ 和 $4_3$ 螺旋轴之间不存在所需要的对称关系(即放置在 $4_1$ 和 $4_3$ 上的分子链之间不能符合表1的对称关系),因此是不适合的;而在 $I4_1cd$ 和 $I \frac{4_1}{a}$ 中,在 $4_1$ 和 $4_3$ 轴的位置上可分别放置LU, RU(或LD, RD)或LU, RD(或LD, RU)分子链,因此这两个空间群是可能的(图1)。它们的差别只是链的组合不同。

**2.2.2** 当 $I \frac{4_1}{a}$ cd 空间群的 $\bar{4}$ 轴不变,其他对称要素分别变为有色时,可得到 $I \frac{4_1'}{a'}c'd'$ 、 $I \frac{4_1'}{a'}cd'$ 和 $I \frac{4_1'}{a'}c'd'$  3个有色空间群,它们分别相应于 $I\bar{4}2d$ 、 $I\bar{4}c2$ 和 $I\bar{4}$  3个单色空间群。从对称性考虑,它们均可以排列高分子链(但这时高分子链的对称性也发生了变化,须从 $4_1$ 和 $4_3$ 的螺旋对称变为 $2_1$ 或接近 $2_1$ 的对称,它们是在 $A * u/t$ 符号中 $t$ 不等于1, $u$ 为偶数的那些螺旋型分

子链),在 $I\bar{4}c2$ 和 $I\bar{4}2d$ 中放置的是LUD和RUD的无序链,而在 $I\bar{4}$ 中放置的是LU和RD(或LD和RU)有序链。但在 $I\bar{4}2d$ 中现尚未发现有实例。图2示出了 $I\bar{4}c2$ 空间群及高分子链在其中的排布位置。

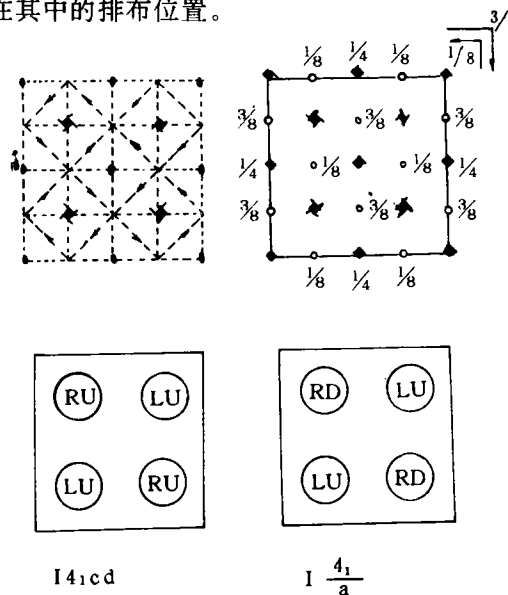


图1  $I4_1cd$ 和 $I \frac{4_1}{a}$ 空间群及高分子链在其中的排布位置

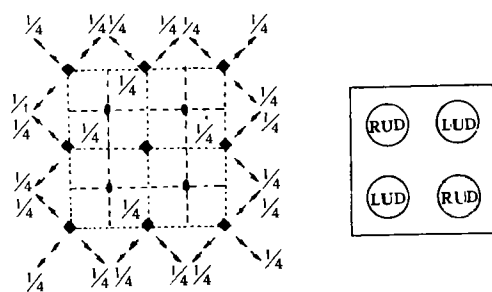


图2  $I\bar{4}c2$ 空间群及高分子链在其中的排布位置

**2.2.3** 当保留空间群中 $\bar{4}$ 对称要素,除其他对称要素分别变为有色外,点阵也变为有色时,可得到 $P \frac{4_1'}{a'}c'd'$ 、 $P \frac{4_1'}{a'}cd'$ 、 $P \frac{4_1'}{a'}cd'$ 、 $P \frac{4_1'}{a'}m'd'$  4种有色空间群,它们相应于 $P\bar{4}$ 、 $P\bar{4}b2$ 、 $P\bar{4}c2$ 和 $P\bar{4}n2$  4种单色空间群(见表2)。可以看出,在这4个空间群中,原来的 $4_1$ 和 $4_3$ 轴的对称已降低到1次轴,但这些位置之间仍通过对称

要素联系,这样,排列在这些位置上的分子链的对称性也须进一步降低,它们是在  $A * u/t$  符号中  $t$  不等于 1,  $u$  为单数的那些分子链。在  $P\bar{4}b2$ 、 $P\bar{4}c2$  和  $P\bar{4}n2$  空间群中放置的是无序链,而在  $P\bar{4}$  空间群中放置的是有序链,但在  $P\bar{4}c2$  空间群中现尚未发现有实例。 $P\bar{4}n2$  空间群及高分子链在其中的排布位置见图 3。

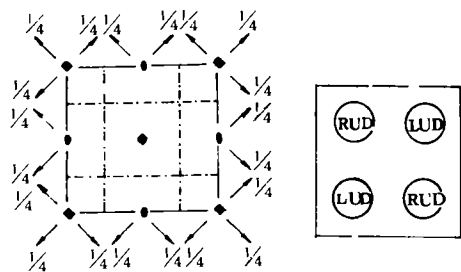


图 3  $P\bar{4}n2$  空间群及高分子链在其中的排布位置

**2.2.4 保留空间群中的  $4_1$  和  $4_3$  螺旋轴,在其他对称要素分别变为有色的同时,点阵也变为有色的,就可得到  $P_1' \frac{4_1}{a'} \frac{2'(2_1')}{c'(b')} \frac{2'(2_1)}{d'}$ 、 $P_1' \frac{4_1(4')}{a'} \frac{2'(2_1)}{c'(b')} \frac{2(2_1')}{d'}$  和  $P_1' \frac{4_1(4')}{a'} \frac{2(2_1')}{c'(b')} \frac{2(2_1')}{d'}$  3 个有色空间群,它们分别相应于  $P4_1$  (或  $P4_3$ ),  $P4_12_12$  (或  $P4_32_12$ ) 和  $P4_122$  (或  $P4_322$ ) 6 个单色空间群。从对称性考虑,它们都是聚合物可能的空间群,但结晶在  $P4_122$  (或  $P4_322$ ) 空间群的聚合物尚未有实例。实际上,在这些晶体结构中只存在一种手性的分子链,从而形成一种缺位型的结构。在  $P4_12_12$  (或  $P4_32_12$ ) 空间群中放置的是无序链,而在  $P4_1$  (或  $P4_3$ ) 空间群中放置的是有序链。**

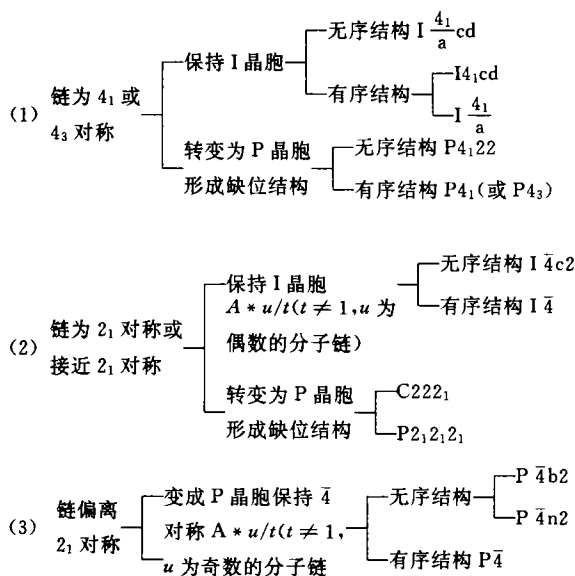
**2.2.5 当空间群中的所有 4 次轴与其他对称要素分别变为有色的同时,点阵也变为有色时,可得到一系列与单色的斜方空间群、单斜空间群及三斜空间群相应的有色空间群。在这转变的同时,晶胞的形状也会发生改变。下面举例说明。**

当  $P4_12_12$  空间群演变为斜方对称的有色

空间群  $P'4_1'(2_1)2_1'2$  时,其相应的单色空间群为  $C222_1$  结晶在此空间群中的分子链具有  $2_1$  螺旋对称,其直线群为  $P222_1$ 。如聚氧杂环丁烷(变体 III),间同立构聚丙烯等属于这种结构。

当  $C222_1$  空间群进一步演变为有色空间群  $P'c2'(2_1)2'(2_1)2_1$  时,其相应的单色空间群为  $P2_12_12_1$ ,这时链的直线群为  $P112_1$ 。如聚氧化异丁烯、聚硫化丙烯、聚- $\epsilon$ -己内酯等等均属于这种结构。

现将以上讨论内容归纳于下:



由以上讨论可以看出,螺旋型链的对称性愈高,其构成的空间群的对称性也高。当链的对称性由高向低变化时,空间群的对称性也降低,但它必是最高对称时的空间群的有色空间群。这样,我们可根据链的对称将分子链分为上述 3 大类,然后根据分子链之间的可能的对称关系及排列的有序、无序预言其所属空间群的范围。

**3 在晶体结构中,螺旋型高分子链按三方格子排列时,各空间群的规律性变化**

### 3.1 从 $R\bar{3}c$ 空间群推导的有色空间群及其结构

在晶体结构中,高分子链按三方格子排列时,链本身的最高对称为  $P3_121$  或  $P3_221$ ,分子链可构成 R 型晶胞或 P 型晶胞的结构。在 R 型晶胞中,含有  $3_1$  和  $3_2$  螺旋轴的最高对称的空间群是  $R\bar{3}c$  和  $R\bar{3}m$ 。作者对它们的有色空间群进行了推导。与四方格子排列的情况相似,在  $R\bar{3}m$  和  $R3m$  空间群中, $3_1$  和  $3_2$  螺旋轴通过对称面相联系,这时分子链的侧基相对排列,高度相同,在几何上和能量上都是不利的,聚合物不结晶在这两个空间群中。而在  $R\bar{3}c$  和  $R3c$  空间群中, $3_1$  和  $3_2$  螺旋轴位置上的分子链是通过  $c$  滑移面相联系的,相邻链的侧基高度相差  $c/2$ ,在能量上和几何上均有利,可形成稳定的晶体结构。由  $R\bar{3}c$  推导的有色空间群见表 3。

表 3 由  $R\bar{3}c$  推导的有色空间群

| 有色空间群                   | 与其相应的单色空间群  | 实 例                                        |
|-------------------------|-------------|--------------------------------------------|
|                         | $R\bar{3}c$ | $it$ -聚-1-丁烯 I<br>$it$ -聚苯乙烯               |
| $R\bar{3}'c$            | $R3c$       | $it$ -聚- $o$ -氟苯乙烯<br>$it$ -聚苯乙烯           |
| $R\bar{3}'c'$           | $R32$       | —                                          |
| $R\bar{3}c'$            | $R\bar{3}$  | $it$ -聚(乙烯基乙基硅烷)<br>$it$ -聚(3-环己基-1-丙烯) II |
| $R\bar{3}'\frac{2'}{c}$ | $R3$        | —                                          |

在  $R\bar{3}c$  空间群中,左手上下无序链和右手上下无序链排列在  $3_1$  和  $3_2$  螺旋轴的位置上,它们之间通过  $c$  滑移面 and 对称中心  $\bar{1}$  相联系。它是一个对称性较高的空间群,一些无序链的聚合物都结晶在该空间群中,其实例见表 3。

有色空间群  $R\bar{3}'c$ ,其相应的单色空间群为  $R3c$ ,在此结构中,所有的链都是向同一方向取向的有序链(LU 链和 RU 链或 LD 链和 RD 链),其实例见表 3。

有色空间群  $R\bar{3}c'$ ,其相应的单色空间群为  $R\bar{3}$ ,结构中左旋链和右旋链分别为取向不同的有序链(LU 链和 RD 链或 LD 链和 RU 链),其实例见表 3。

有色空间群  $R\bar{3}'c'$  的相应的单色空间群是  $R32$  和  $R3$ 。 $R32$  是一个无序链结构, $R3$  是一个有序链结构。因为在结构中  $3_1$  和  $3_2$  轴之间没有  $c$  滑移面或对称中心联系,聚合物不结晶成这两个空间群的结构。

3.2 从  $P3_121$ (或  $P3_221$ )空间群推导的有色空间群及其结构

当晶胞中只含有一种手性的  $3_1$ (或  $3_2$ )螺旋链时,晶胞为 P 型,最高对称的空间群是  $P3_121$ (或  $P3_221$ ),也可以是  $P3_112$ (或  $P3_212$ )。从这几个空间群对称要素的排列可以看出  $P3_121$ (或  $P3_221$ )更易于实现。下面即从  $P3_121$ (或  $P3_221$ )空间群来推导其有色空间群(表 4)。

表 4 由  $P3_121$  空间群推导的有色空间群

| 有色空间群                                | 与其相应的单色空间群             | 实 例                   |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
|                                      | $P3_121$ (或 $P3_221$ ) | $\gamma$ - $it$ -聚丙烯  |
| $P3_12'1$ (或 $P3_22'1$ )             | $P3_1$ (或 $P3_2$ )     | $it$ -聚(乙烯基环丙烷) I     |
| $P3_1'21$ (或 $P3_2'21$ )             | $C2$                   | —                     |
| $P3_1'2'(2_1)1$ (或 $P3_2'2'(2_1)1$ ) | $P2_1$                 | $it$ -聚(5-甲基-1-己烯)    |
| $P3_2'2'(2_1)2$                      |                        | $it$ -聚[(s)5 甲基-1-庚烯] |

在  $P3_121$ (或  $P3_221$ )空间群中所填充的分子链是无序链。当  $P3_121$  空间群(或  $P3_221$ )演变为有色空间群  $P3_12'1$ (或  $P3_22'1$ )时,其水平位置的 2 次轴和  $2_1$  轴均变为有色轴,分子链由无序链变为有序链,相应的单色空间群为  $P3_1$ (或  $P3_2$ )。当  $P3_121$ (或  $P3_221$ )空间群演变为有色空间群  $P3_1'2'(2_1)1$ (或  $P3_2'2'(2_1)1$ )时, $3_1$ (或  $3_2$ )轴演变为有色轴,与其垂直的 2 次轴也变成有色轴,这时分子链由无序链变为有序链,且分子链之间形成  $P2_1$  的结构。

从上面的讨论可以得出:

- (1) 结构中同时存在左旋链和右旋链时采用 R 型晶胞;结构中只存在一种手性链时则采用 P 型晶胞;
- (2) 在 R 型晶胞类型中,由无序链构成  $R\bar{3}c$  空间群的结构;由有序链构成的结构可有两种组合方式,或形成  $R3c$  空间群的结构,其

分子链是 LU 链与 RU 链(或 LD 链与 RD 链);或形成  $R\bar{3}$  型的结构,其分子链是 LU 链与 RD 链(或 LD 链与 RU 链),在 P 型晶胞中,无序链结构的空间群为  $P3_121$ (或  $P3_221$ );有序链结构的空间群为  $P3_1$ (或  $P3_2$ );

(3) 有序链结构的空间群是无序链结构空间群的有色空间群。

#### 4 全同立构聚丙烯晶体结构所属各空间群的规律性变化

全同立构聚丙烯分子链采取  $3_1$  螺旋的构象,结晶成单斜晶系。在晶体中分子链总是以成对的方式出现。从其分子链最高对称的晶体结构的空群  $C_{\frac{2}{c}}$  出发,可推导其相应的有色空间群及分子链在其中排列的可能性。这一研究见参考文献[4]。

#### 5 结论

(1) 本文推导了  $I \frac{4_1}{a}cd$ 、 $I \frac{4_1}{a}md$ 、 $R\bar{3}c$  和

$P3_121$  等空间群的有色空间群。

(2) 无序链构成的结构具有较高的对称性,有序链结构的对称性较低,后者的空间群为前者的有色空间群。由此可得出二者所属空间群的关系以及其演变方向和演变结果。

(3) 结构中分子链的对称性较高时,构成较高对称的空间群;对称性较低时构成较低对称的空间群。后者的空间群是前者的有色空间群。同样也得出了二者所属空间群的关系以及其演变方向和演变结果。

(4) 总结出螺旋型链晶体结构所属空间群演变的某些规律性。

#### 6 参考文献

- 1 Shubnikov A V, Belov N V. Colored Symmetry. Oxford: Pergamon Press, 1964
- 2 安宝珠. 化学物理学报, 1992, 5(3): 226~230
- 3 Hahn Theo, et al. International tables for crystallography V A Space-group Symmetry. 2nd ed Dordrecht D Reidel Pub Co, 1987
- 4 安宝珠. 高分子学报, 1993, 3(3): 330~337

## Varied Regularities of Space Group of Crystal Structure of Helix Type Polymer Chains

An Baozhu

(Graduate School USTC, Beijing 100039)

**Summary** The present paper investigated the varied regularities of space group of crystal structure of helix type polymer chains in terms of coloured symmetry theory.

The results indicate: (1) For the same polymer, the ordered arrangement of chains must have a space group that is the coloured space group of the disordered arrangement. (2) For the different helix-type polymers, the lower symmetry crystal form must have a space group that is the coloured space group of the higher symmetry form. (3) The direction, path and result of a change from the space group to its coloured space group are given.

**Key words** Macromolecular chain, Helix, Crystal structure, Space group, Coloured symmetry