

聚合物片晶中链折叠模型的对称性讨论*

安宝珠

(中国科学院研究生院, 北京, 邮政编码: 100039)

关家玉

(中国科学院化学所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

本文从对称的观点讨论了在聚合物片晶中链折叠的问题。提出只有当分子链在折向相反方向后对称性不改变时, 近邻规整折叠才是可能的。它是近邻折叠的必要条件。根据折叠时“对称性不变”这一论点, 可以预言分子链近邻规整折叠的可能性及可能的折叠方向。

关键词 链折叠、聚合物、片晶、对称性、构象、晶体结构、空间群

在聚合物片晶中, 高分子链的折叠问题是近年来大家都重视且有争论的一个问题。很多作者曾利用电子显微镜、电子衍射、X-射线小角散射、红外光谱、核磁共振、中子散射等技术进行了研究。关于聚合物片晶中高分子链的折叠, 主要有两种观点, 一种是 Keller^[1]提出的近邻规整折叠的模型(图 1a), 另一种是 Flory^[2]提出的无规折叠的“插线板模型”(图 1b)。作者认为, 这两种模型是在不同条件下聚合物片晶中高分子链可能采取的不同形式。

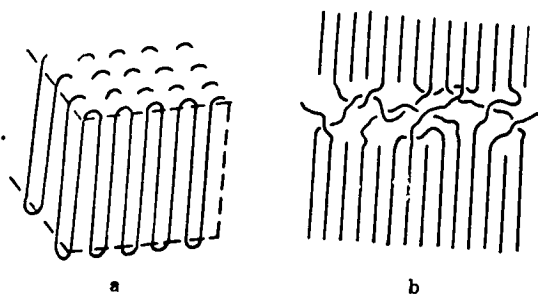


图1 模型图

(a) 近邻规整折叠链模型; (b) 插线板模型

本文通过对各类聚合物晶体结构的剖析, 以及对晶区中分子链的对称性与空间群的对称性之间关系的研究提出, 分子链的近邻规整折叠不仅受外部结晶条件(如温度、压力、溶液结晶、熔体结晶等)的影响, 而且与晶区中分子链本身采取的构象-分子链的对称性以

* 1990年3月9日收到; 得到中国科技大学基金资助

及所在的空间群有着直接的关系。已知,在晶区中分子链轴沿晶轴方向延伸(通常为 c 轴),由电子衍射、电子显微镜等测出,链轴方向与片晶表面垂直或稍倾斜,对于分子链到达片晶表面后是否能采取近邻规整折叠的方式,即是否能规则地返回片晶并进入到相邻的位置,作者提出如下的“对称性不变”的判据。即:“分子链能否进行近邻规整折叠与分子链的对称性及空间群的对称性均有关系。在理想的规整链的情况下,只有当折叠后不改变分子链的对称性,也不破坏空间群的对称性时,近邻规整折叠才是可能的。”这一判据,是近邻规整折叠的必要条件。它把聚合物的晶体结构与聚合物的结晶形态有机地联系了起来。现按照分子链构象的对称类型分别讨论如下

1. 全同立构 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ 型分子链



对于全同立构 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ 型 (R 为侧基或侧链)的高分子链,当 R 稍大时,通常



采取螺旋形构象。如 $2*3/1$, $2*4/1$ 或介于它们之间的 $2*7/2$, $2*10/3$ 等等。侧基或侧链 (R) 可以有 d 和 l 两种不同的构型,螺旋型分子链可以有左手 (L),右手 (R) 两种旋转方向,因此分子链便有四种不同的构象,可记为 L_U, R_U, L_D, R_D 。这里 L, R 表示分子链的左手和右手螺旋,而 U 和 D 表示分子链在晶胞中排列时侧基 R 指向为上和指向为下的不同构型。此外,当同一手性,不同构型的分子链在空间群中某一位置出现的几率相等时,还可有 $L_U + L_D$ 的左旋无序链和 $R_U + R_D$ 的右旋无序链两种构象。

分析全同立构 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ 型的分子链的晶体结构可发现,当分子链的构象为



$2*3/1$ 时,可结晶在三方晶系的 $P3_1$ (或 $P3_2$), $R\bar{3}$, $R\bar{3}c$, $R3c$, $R3_21$ (或 $P3_21$) 等空间群中;分子链的构象为 $2*4/1$ 时,可结晶在四方晶系的 $I4_1/a$, $I4_1cd$ 等空间群中,而当分子链的构象介于 $2*3/1$ 和 $2*4/1$ 之间时,其晶体结构多属于 $P4$, $I\bar{4}$, $P4b2$, $I\bar{4}c2$ 等空间群。此外,螺旋形分子链也可结晶在单斜晶系的 $P2_1/c$, Cc , $C2/c$ 等空间群中(表 1)。在这些空间群中分子链所占据的位置与它在空间群中所在位置的对称性是相呼应的,或至少不低于所在位置的对称性(如结晶在单斜晶系的情况),而且分子链之间的对称关系受空间群的对称要素所制约。由此得出,在一定的空间群中排列的链的构象类型是一定的。如 $P3_1$ 空间群中排列的是 $2*3/1$ 的分子链,且只能是 L_U, R_U, R_D, L_D 四种构象中的一种; $R\bar{3}$ 空间群中含有 L_U 和 R_D (或 R_U 和 L_D) 两种类型的链; $C2/c$ 空间群中含有 $L_U + L_D$ 和 $R_U + R_D$ 两种无序链等等。

根据前面的“对称性不变”的判据,可得出,对于全同立构 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ 型分子链,



若采取近邻规整折叠的方式,晶胞中的分子链段 (Stems) 必须满足下述两个限制条件:
(1) 晶胞中两相邻分子链段必具有相同的手性; (2) 晶胞中两相邻链段必具有反平行的性质,即一个分子链段的侧基 R 是向上的,则相邻链段的侧基 R 必向下(或晶胞中含有侧基上,下无序链),这样,在折叠时才不改变分子链的对称性。由此可见,并不是任何一个空间群中的链都可以进行近邻规整折叠,只有那些含有同一手性的侧基向上型链和侧基向

表 1 全同立构 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{CH}} \right\rangle_n$ 型分子链的空间群、链构象、近邻规整折叠的

可能性, 可能的折叠面

空间群	聚合物	链构象	构象类型	折叠的可能性	可能的折叠面
$R\bar{3}c$	聚-1-丁烯 I $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	{330}
$R\bar{3}c$	1,2-聚丁二烯 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	{330}
$R\bar{3}c$	聚苯乙烯 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	{330}
$P3_1$ (或 $P3_2$)	聚乙烯基环丙烷 I $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_3\text{H}_5}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	R_U, R_D, L_U, L_D 中的一种	不能	—
$R\bar{3}$	聚(3-环己基丙烯) II $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	R_U 和 L_D (或 R_D 和 L_U)	不能	—
$R\bar{3}$	聚乙烯基甲基醚 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{OCH}_3}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	R_U 和 L_D (或 R_D 和 L_U)	不能	—
$R\bar{3}c$	聚苯乙烯 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	R_U 和 L_U (或 R_D 和 L_D)	不能	—
$R\bar{3}c$	聚邻氟苯乙烯 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{F}}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*3/1	R_U 和 L_U (或 R_D 和 L_D)	不能	—
$I4_1/a$	聚乙烯基环戊烷 I $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_5\text{H}_9}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*4/1	R_U 和 L_D (或 L_U 和 R_D)	不能	—
$I4_1/a$	聚乙烯基特丁基醚 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*4/1	R_U 和 L_D (或 L_U 和 R_D)	不能	—
$I4_1cd$	聚 α -乙烯基萘 $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*4/1	R_U 和 L_U (或 R_D 和 L_D)	不能	—
$P\bar{4}$	聚(4-甲基-1-戊烯) I $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*7/2	R_U 和 L_D (或 L_U 和 R_D)	不能	—
$I\bar{4}$	聚乙烯基环丙烷 II $\left\langle \text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_3\text{H}_5}{\text{CH}}} \right\rangle_n$	2*10/3	R_U 和 L_D (或 L_U 和 R_D)	不能	—

续表 1

空间群	聚合物	链构象	构象类型	折叠的可能性	可能的折叠面
$I\bar{4}$	聚(3-环戊基-1-丙烯) $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH} \right\rangle_n$ $\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_9$	$2*24/7$	R_U 和 L_D (或 L_U 和 R_D)	不能	—
$P\bar{4}b2$	聚-1-丁烯 II $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH} \right\rangle_n$ C_2H_5	$2*11/3$	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	(110) ($I\bar{1}0$)
$P\bar{4}b2$	聚(4-甲基-1-戊烯) I $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH} \right\rangle_n$ $\text{CH}_2-\text{CH} + \text{CH}_3)_2$	$2*7/2$	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	(110) ($I\bar{1}0$)
$I\bar{4}c2$	聚(3-环戊基-1-丙烯) $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH} \right\rangle_n$ $\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_9$	$2*24/7$	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	(110) ($I\bar{1}0$)
$I\bar{4}c2$	聚(4-甲基-1,3-戊二烯) II $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH} \right\rangle_n$ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$2*18/5$	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	(110) ($I\bar{1}0$)
$C2/c$	聚丙烯(α 型) $\left\langle \text{CH}_2-\text{CH} \right\rangle_n$ CH_3	$2*3/1$	$R_U + R_D$ 和 $L_U + L_D$	可能	(010) (110)
$P2_1/c$ Cc	聚丙烯(α 型) 聚丙烯(α 型)	$2*3/1$ $2*3/1$	R_U, R_D, L_U, L_D R_U 和 L_U (或 L_U 和 L_D)	可能 不能	(110) —

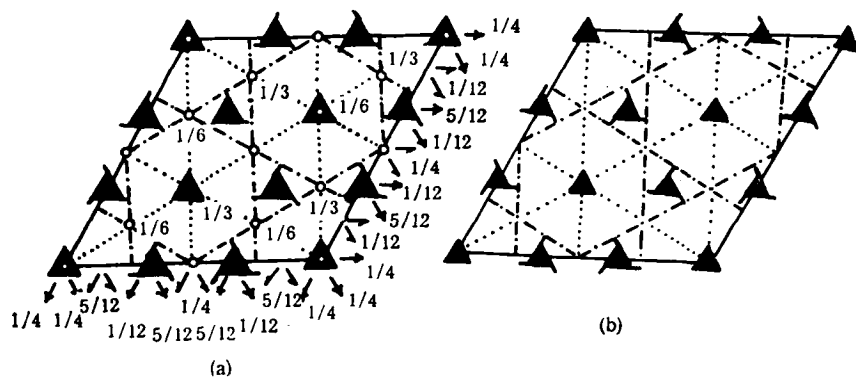


图 2 (a) $R\bar{3}c$ 空间群, (b) $R3c$ 空间群
分子链放置在 3_1 和 3_2 螺旋轴的位置上

下型链的空间群才有可能进行折叠。而折叠的方向由空间群中分子链的相对位置确定。下面举例说明。

当 $2*3/1$ 构象的分子链结晶成 $R\bar{3}c$ (图 2a) 或 $P3_121$ (或 $P3_221$) 空间群时, 由于空间群含有的是 $L_U + L_D$ 和/或 $R_U + R_D$ 无序链, 有可能进行折叠, 折叠面的方向由相邻分子链段的位置所决定, 应为 $\{330\}$ 面, 而当分子链结晶在 $P3_1$ (或 $P3_2$), $R\bar{3}$, $R3c$ (图

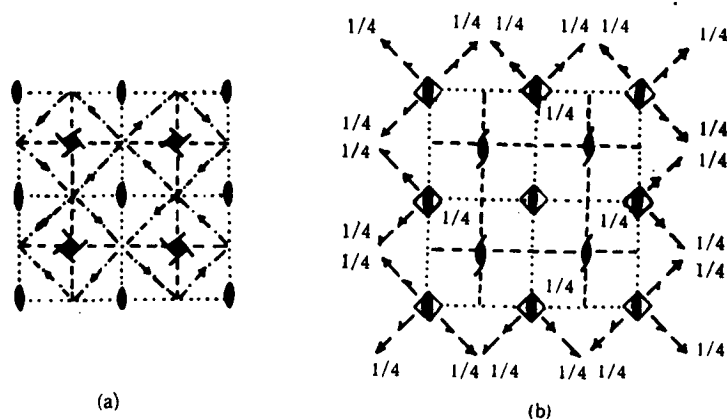


图3 (a) $I4_1cd$ 空间群, 分子链放在 $4_1, 4_1$ 螺旋轴的位置上
(b) $I4c2$ 空间群, 分子链放在 2_1 螺旋轴的位置上

2b)等空间群中时, 由于空间群所含有的链分别为 L_U (或 L_D 或 R_U 或 R_D); L_U 和 R_D ; L_U 和 R_U (或 L_D 和 R_D), 因此不可能有近邻规整折叠。

又如当 $2 \times 4/1$ 构象的分子链结晶成 $I4_1/a$ 或 $I4_1cd$ (图 3a) 空间群时, 由分子链在空间群中的位置可以看出, 相邻分子链段的手性是相反的。因此, 它们是不能近邻折叠的。同样, 对于结晶在 $P4_1$ 、 $I4_1$ 空间群中的分子链, 也是由于相邻分子链段之间的对手性相反而不能近邻折叠。而在 $P4b2$ 、 $I4c2$ (图 3b) 等空间群中, 放置的是 $L_U + L_D$ 和 $R_U + R_D$ 的无序链, 每种无序链本身是可以折叠的。由此可以推出折叠面应为 (110) 或 $(1\bar{1}0)$ 。

当螺旋形分子链结晶在单斜晶系中时, 如 $2 \times 3/1$ 构象的分子链结晶成 $C2/c$ 空间群, 这时, $L_U + L_D$ 和 $R_U + R_D$ 的两种无序链排列在空间群的一般位置上, 这样 $L_U + L_D$ (或 $R_U + R_D$) 无序链之间可进行近邻折叠, 折

叠面应为 (010) 或 (110) (图 4a)。而当 $2 \times 3/1$ 构象的分子链结晶成 $P2_1/c$ 空间群时, 通过空间群的滑移面和对称中心等要素联系着 L_U 、 R_U 、 L_D 、 R_D 四种构象的分子链, 这时 L_U 和 L_D 、 R_U 和 R_D 之间应当是能够折叠的, 其折叠面应为 (110) (图 4b); 若分子链结晶成 Cc 空间群, 空间群中两相邻分子链段通过滑移面相联系, 它们必定具有相反的手性, 因此

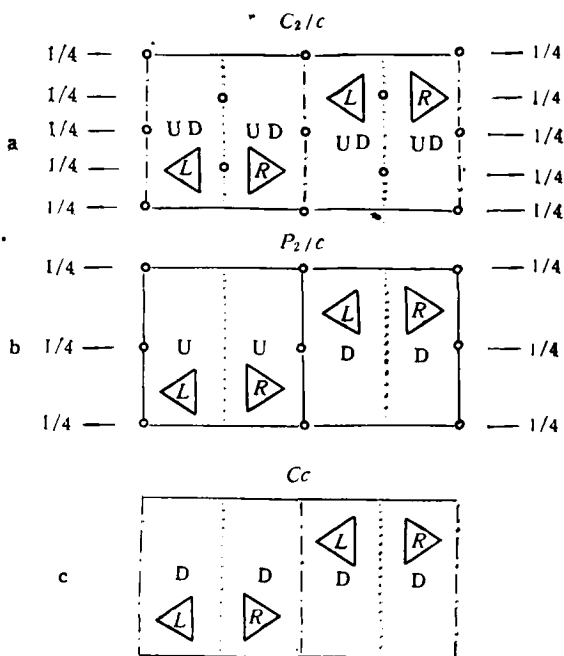


图4 (a) $C2/c$ 空间群, (b) $P2_1/c$ 空间群, (c) Cc 空间群

不能近邻折叠(图 4c)。

综上所述,对于全同立构 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ 类型的分子链,由于有 L_U, R_D, R_U, L_D 四

|
R

种不同构象以及 $L_U + L_D$ 和 $R_U + R_D$ 两种无序构象,从对称的角度来考虑,只有当空间群中含有 L_U 和 L_D (或 R_U 和 R_D),或 $L_U + L_D$ 或 $R_U + R_D$ 的分子链时,链的近邻规整折叠才是可能的。而且折叠的方向由分子链的相对位置确定。

上述链折叠的“对称性不变”的讨论与某些实验结果是相符合的。现以全同立构聚丙烯(I-PP)(α 型)和全同立构聚苯乙烯(I-PS)为例加以说明。I-PP(α 型)依赖于结晶条件不同可结晶成 $C2/c, Cc^{[3]}$ 和 $P2_1/c^{[4]}$ 空间群。根据上述对称性的讨论, I-PP(α 型)在 Cc 空间群中是不能近邻折叠的;而在 $C2/c$ 空间群中是应当能够折叠的,折叠面为(010)或(110);而在 $P2_1/c$ 中也是能够折叠的,折叠面只能是(110)。对于 I-PP(α 型)很多作者进行过研究^[5-7],从电子显微镜以及晶体断裂形态的研究一致提出了沿(010)面折叠的模式,这与上述的 $C2/c$ 空间群中的(010)面的折叠一致。而近来 Wittmann 和 Lotz^[8]使用结晶聚合物蒸汽使折叠表面装潢而得到的 I-PP(α 型)折叠取向与上述不同。作者认为这有可能是(110)折叠的情况。

此外, I-PS 可结晶成 $R\bar{3}c$ 或 $R3c$ 空间群^[9,10],对于 $R\bar{3}c$ 空间群,由于晶胞中排列的是 $L_U + L_D$ 和 $R_U + R_D$ 分子链,这时, $L_U + L_D$ 和 $L_U + L_D$ (或 $R_U + R_D$ 和 $R_U + R_D$)之间可以折叠,其折叠面应为(330)面。这与 Guenet^[11]根据对 I-PS 单晶的中子散射研究所提出的一致。而对于 $R3c$ 空间群,由于晶胞中排列的分子链手性相反,因此是不能折叠的。

2. 其它类型的分子链

(1) $\text{-(CH}_2\text{—CH}_2)_m$, $\text{-(CH}_2)_m\text{O}$ (m 为偶数)型分子链

在晶区中这些类型的分子主链采取平面锯齿形的构象,它们具有较高的对称性,除了沿分子链方向有一个 Z_2 螺旋对称轴外,由于在垂直于链轴方向还有两个 2 次旋转轴(一个在分子链平面内,一个与分子链平面垂直),因此,当分子链采取相反方向排列时,并不改变其对称性。这样,在空间群中分子链是能够近邻规整折叠的,其折叠方向由分子链所占据的位置确定。如聚乙烯(图 5),沿(200)、(020)、(110)面都有折叠的可能。Baxk 和 Krimm^[12]曾通过对聚乙烯与氘代聚乙烯混合晶体的红外光谱研究指出,聚乙烯片晶采取近邻规整折叠的方式,从溶液生长的晶体主要是(110)面折叠,而对熔体生长的晶体,折叠

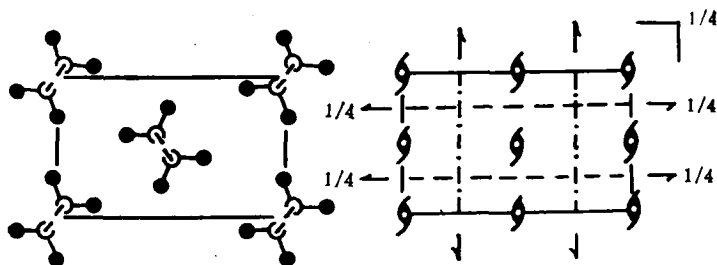


图 5 聚乙烯的晶体结构

$Pnam$ 空间群

面变换到(200)面。

(2) 斜方 $\text{-(CH}_2\text{-O)-}_n$, $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{O-}_n$ (III 型), 间同立构 $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_n$ 等分子链



这些聚合物分子的主链虽然不采取平面锯齿形构象, 但分子链仍具有较高的对称性, 即沿链轴方向的 Z_2 螺旋轴和垂直于链轴方向的两个 2 次旋转轴。因此, 它们也是有可能近邻折叠的。如 $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{O-}_n$, 间同立构 $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_n$, 它们都结晶在 $C222_1$ 空间群



中, 其可能的折叠面应为(200), (020) 和(110)。 $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{O-}_n$ (III 型) 的晶体结构如图 6 所示。

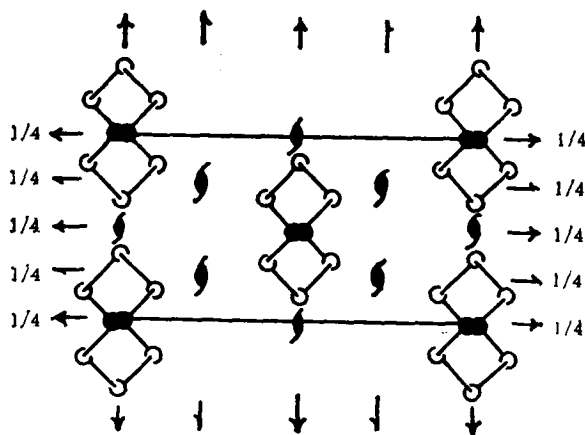


图 6 $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{O-}_n$ (III 型) 的晶体结构
($C222_1$ 空间群)

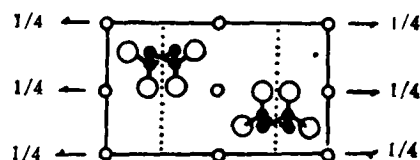


图 7 聚偏氟乙烯(II 型)的晶体结构
($P2_1/c$ 空间群)

(3) 反式 $\text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)-}_n$ (α 型), $\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)-}_n$ (II 型) 等分子链



这是一类滑移形的高分子链, 即在分子链中具有一滑移对称面。在晶胞中相邻分子链段常常呈反平行排列。这时, 分子链的近邻规整折叠, 不改变其对称性, 因此是能够折叠的。如古塔波胶 (α 型), 聚偏氟乙烯 (II 型) 等, 其折叠面都应为 {110}。图 7 示出了聚偏氟乙烯 (II 型) 的晶体结构。

综上所述, 作者认为在聚合物片晶中, 分子链是否采取近邻规整折叠, 不仅和外部的结晶条件有关, 而且与分子链本身的对称性及所在空间群的对称性有关。只有当分子链的对称性不改变, 空间群的对称性也不破坏时, 近邻规整折叠才是可能的。这样, 即可根据晶区中分子链的构象, 预言近邻规整折叠的可能性及可能的折叠面方向。

参 考 文 献

- [1] Keller, A., *Phil. Mag.*, 1957, 2, 1171
- [2] Flory, P. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 2857
- [3] Natta, G., Corradini, P., *Nuovo Cimento Suppl.*, 1960, 15, 40
- [4] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M., Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134
- [5] Sauer, J. A., Morrow, D. R., Richardson, G. C., *J. Appl. Phys.*, 1965, 36, 3017
- [6] Kojima, M. J., *Polym. Sci., A-2*, 1967, 5, 597

- [7] Martuscelli, E., Pracella, M., Zambelli, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 619
- [8] Wittmann, J. C., Lotz, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 205
- [9] Natta, G., Corradini, P., *Makromol. Chem.*, 1955, 16, 77
- [10] Natta, G., Corradini, P., Bassi, I. W., *Nuovo Cimento Suppl.*, 1960, 15, 68
- [11] Guenel, J. M., *Macromolecules*, 1980, 13, 387
- [12] Bank, M. I., Krimm, S., *J. Polym. Sci. A-2*, 1969, 7, 1785

SYMMETRY STUDIES OF CHAIN FOLDING IN CRYSTALLINE POLYMERS

AN Baozhu

(Graduate School, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100039)

GUAN Jiayu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

A symmetry criterion about chain folding has been proposed based on the symmetry of *macromolecular* chains and their space groups. It indicates that a regular adjacent re-entry fold of chains can take place, only if the symmetry of the chain remains unchanged after folding. This is a necessary condition. According to this criterion we can predict the possibility of chain folding with adjacent re-entry and possible chain folding planes. For example, it can be expected from our criterion that the folding planes must be parallel to the (010) or the (110) planes for isotactic polypropylene and the folding planes must be parallel to the (200) or the (110) planes for polyethylene. These are in agreement with reported experimental result.

Key words Chain folding, Polymer, Lamellar crystal, Symmetry, Conformation, Crystal structure, Space group