

全同立构聚丙烯晶体结构的对称性研究*

安宝珠

(中国科学院研究生院, 北京, 邮政编码: 100039)

摘 要

本文利用对称理论,研究了全同立构聚丙烯的 α (型)晶及 β (型)晶的可能的晶体结构. 1. 推导了与 $C2/c$ 空间群有关的有色空间群,研究了聚丙烯分子链在它们中的排布,得出其中5种是聚丙烯 α (型)晶晶体结构可能存在的空间群; 2. 从晶畴理论出发,得出具有 Cc 空间群与 $P2_1/c$ 空间群的两种晶畴共存于一个体系中; 3. 聚丙烯 β (型)晶的晶体结构的可能排列方式是聚丙烯分子链按R型晶胞的半无规排列.

关键词 全同立构聚丙烯、晶体结构、对称性、有色对称、空间群

全同立构聚丙烯(I-PP)可以结晶成不同的晶型,很多作者都曾进行过研究^[1-6],文献上报道的至少可有 α 、 β 、 γ 等晶型. 而对于单斜晶系的 α (型)晶,还会结晶成不同的空间群. 如Natta等(1956, 1960)^[1,2]首先测定了它的空间群是 $C2/c$ 或 Cc , Mencik (1960)^[6]得出是 $P2_1/c$ 空间群. 一般认为在 $C2/c$ 中,在同一位置上,分子链的上、下取向是完全无序的;而在 $P2_1/c$ 中分子链的取向是完全有序的;实验也曾发现分子链的排列可以是部分有序^[7-9]. 对此情况, Hikosaka等(1973)^[8]和Corradini等(1980)^[9]曾分别提出了结构模型进行解释. β (型)晶也曾有不少学者进行过研究^[10-12],得出它属六方晶系,晶胞中 $a=1.908\text{nm}$ 、 $c=0.649\text{nm}$,晶胞中分子链的数目 N 等于9,但对于分子链在其中的排列说法不一,也未得出它的准确的空间群.

在本文中,作者在前人工作的基础上,从分子链的对称性与空间群的对称性出发,研究了全同立构聚丙烯 α (型)晶和 β (型)晶在不同空间群中排列的可能性,从理论上预言了聚丙烯的可能的晶体结构.

在利用对称理论讨论之前,先简单介绍一下聚丙烯分子链的各种构象. 已知,在晶区中I-PP的分子链均采用 $3/1$ 螺旋的构象. 由于分子链的螺旋可以有左,右手之分;而侧甲基在晶胞中又可分为沿 c 轴(链轴)向上和向下,因而可以有左手向上(LU),左手向下(LD),右手向上(RU),右手向下(RD)四种不同的构象(见图1),计算得出,这四种构象在能量上是相等的. 此外,分子链在晶胞中排列时,还可能出现在同一位置RU链和RD链或LU链和LD链出现的几率相等,即无序链的情况. 因此,在晶胞中还可有左手、下无序链LUD和右手、下无序链RUD. 它们在能量上也是相等的.

* 1991年10月18日收到;中国科大基金资助课题.

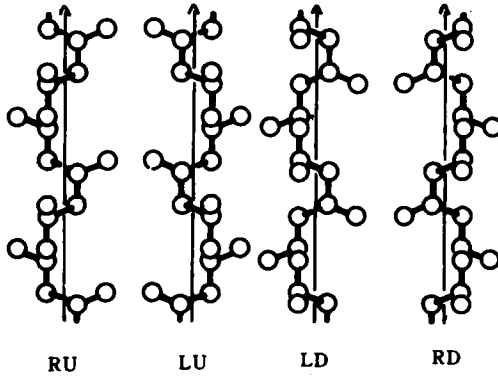


Fig. 1 Four helix conformation of I-PP in the crystalline state

RU: right-handed up helix; LU: left-handed up helix;

LD: left-handed down helix; RD: right-handed down helix;

After Wunderlich, B., (1973)^[13]

I-PP α (型)晶晶体结构所属空间群的讨论

在单斜晶系的 α (型)晶中,分子链总是以左、右手螺旋成对的方式出现.其不同是在 $C2/c$ 空间群中排列的是成对的无序链,而在 $P21/c$ 中排列的是RU与LU,RD与LD成对的有序链.作者提出,利用有色对称的理论,从 $C2/c$ 空间群出发,即可得出分子链有序排列时全部可能出现的空间群.

有色对称的概念由舒布尼柯夫(1951)^[14-15]提出,即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(例如正与负,黑与白的变化),这种对称就称为有色对称(或称反对称).而称通常概念的对称单色对称.相应地,便存在有色对称要素,有色点阵和有色空间群等.

作者曾将有色对称的概念引伸到高分子链的对称性上^[15],提出在晶区中当在某一位置放置的是取向无序分子链时,上、下两种相反的取向之间由某种对称要素相联系;而在同一位置两种取向的分子链出现的几率不等,主要是某一种取向的分子链占优势或只有一种取向的分子链时,统称为有序链.这时联系上、下取向分子链的对称要素即为有色对称要素.当它结晶在晶体结构中时,无序链晶体的结构用单色空间群表示,有序链晶体的结构即可用其相应的有色空间群表示.要知道 α (型)晶可能有多少种不同的有序结构,就可从 $C2/c$ 空间群推导出它的全部的有色空间群,然后在这些空间群中试放聚丙烯分子链,找出哪些是合理的,哪些是不合理的.这样,即可得出聚丙烯有序链晶体的可能的有色空间群.

1. 从 $C2/c$ 空间群推导有色空间群

在这里我们按下述方法进行

(1)点阵为单色的,对称要素为有色的,可有 $C2'/c, C2/c', C2'/c'$ 和 $C2'/c'1'4$ 种;

(2)点阵为有色的,对称要素为单色的,可有 $P'c2/c1$ 种;

(3)点阵与对称要素都是有色的,在不产生超结构的情况下,有色空间群可能有 10 种.

这样,共得出 15 种有色空间群,连同 $C2/c$,共 16 种示于表 1,它们相应于 16 种单色

空间群,表中有色对称的符号是在单色对称符号的右上方加一撇,晶胞符号 P 的下标 C 表示晶胞 C 面中心的点阵点为有色点阵点.

Tab. 1 Colored space groups deduced from the C2/c space group

No	Colored space group	Corresponding uncolored space group	types of chains at origin of the unit cell	types of chains at (1/2,1/2,0) position of the unit cell	Possible space group of α -IPP
1	C2/c	C2/c	LUD RUD	LUD RUD	yes
2	C2'/c	Cc	① LU RU ② LD RD	LU RU LD RD	yes yes
3	C2'/c'	* C1	① LD RU ② LU RD	LD RU LU RD	yes yes
4	C2/c'	C2	① Δ * * RUD ② LUD Δ	Δ RUD LUD Δ	
5	C2'/c'1'	C1	/	/	
6	P'c2'(2 ₁ ')/c(n') $\bar{1}$ _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P2/c	LUD RUD	Δ Δ	
7	P'c2'(2 ₁ ')/c(n') $\bar{1}$ _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P2 ₁ /c	LU RU	LD RD	yes
8	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P2 ₁ /n	LD RU	LU RD	yes
9	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P2/n	Δ RUD	LUD Δ	
10	P'c2'(2 ₁ ')/c(n') $\bar{1}$ '	Pc	① LU RU ② LD RD	Δ Δ Δ Δ	
11	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ '	Pn	① Δ RU ② Δ RD	LU Δ LD Δ	
12	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ '	P2	① Δ RUD ② LUD Δ	Δ Δ Δ Δ	
13	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ '	P2 ₁	① Δ RU ② LU Δ	Δ RD LD Δ	
14	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ ' _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P1 _{25,25}	① Δ RU ② Δ RD	LD Δ LU Δ	
15	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ ' _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P1 _{0,0}	① LD RU ② LU RD	Δ Δ Δ Δ	
16	P'c2'(2 ₁ ')/c'(n') $\bar{1}$ ' _{0,0,1} $\bar{1}$ _{25,25}	P1			

* Identity of monoclinic lattice C and tridinic lattice P; * * Δ shows a vacant site

2. I-PP α (型)晶的可能的空间群

在这里,从下述两点出发:(1)在晶体结构中存在的各种有序链或无序链,它们在能量上是相等的,因而它们在晶体中出现的几率也相等;(2)在聚丙烯的 α (型)晶中分子链总是以成对的方式出现(无序的或有序的),即左旋链和右旋链成对地出现,它们可以是 LUD 与 RUD,也可以是 LU 与 RU、LD 与 RD、LU 与 RD 或 LD 与 RU. 根据上述前提,仔细研究这些成对链在上述 16 个空间群中的排布(表 1)就会发现,有些空间群是可能的,而另一些则不可能. 现分别讨论如下:在 C2/c, Cc, C1, P2₁/c 和 P2₁/n5 个空间群中,成对的聚丙烯分子链合理地排列在空间群中. 可分成如下三组:在 C2/c 中排列的是成对的无序链;在 Cc 和 P2₁/c 中排列的是由滑移面 C 连系起来的成对有序链(LU 与 RU 和 LD 与 RD);在 C1 和 P2₁/n 中排列的是由对称中心 T 连系起来的成对有序链(LU 与 RD

LD 与 RU)。因此,根据有色对称理论的推导和成对的聚丙烯分子链在有色空间群中的排布,得出以上 5 个空间群是聚丙烯 α (型)晶结构可能存在的空间群。实验上,在不同结晶条件下,I-PP 可结晶成 $C2/c, Cc, P2_1/c$ 空间群。某些学者^[9]也从理论上推导出了 $P2_1/n$ 空间群。对于实验上未得出 $C1$ 和 $P2_1/n$ 结构的原因有待进一步研究。考察其余的 11 个空间群,有些只能排列一种手性的螺旋链,有些分子链在其中的排列不合理。因此,它们不可能是聚丙烯 α (型)晶的空间群。下面,用图表示出 5 个可能存在的空间群(图 2)。图中也示出了成对链排列的位置和种类。在图中用阴影框着的对称要素即为有色对称要素。

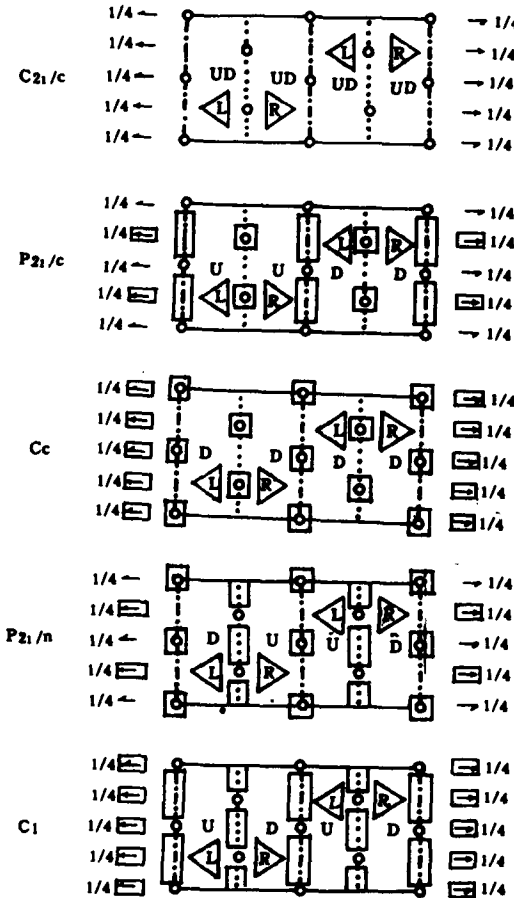


Fig. 2 Five possible space groups in the crystal structure of I-PP(α -form)

I-PP α (型)晶的晶体结构模型

下面作者从较为微观的角度来考虑聚丙烯 α (型)晶的结构

(1) $C2/c$ 空间群 在此空间群中,聚丙烯 α (型)晶是一个统计式的取向无序结构。可以认为 $C2/c$ 是由两种取向相反的晶畴的空间群迭加而成的。这样,晶畴的空间群必是 $C2/c$ 空间群的子群。经推证,晶畴的空间群可以是 Cc 或 $C1$ 。在空间群为 Cc 的情况下,结

构中排列的必定是 RU 与 LU 成对链或 RD 与 LD 成对链. 这时上取向链的 Cc 晶畴与下取向链的 Cc 晶畴等量地存在于结构中. 因为分子链的排列是按 C 型晶胞排列, 所以在 X-射线衍射的效果上就与一个统计式的取向无序 C 型结构 C2/c 所产生的效果相当. 在晶畴的空间群为 $C\bar{1}$ 的情况下, 结构中排列的是 LD 与 RU 成对链或 LU 与 RD 成对链. 这时构成两种不同的晶畴, 它们的空间群都是 $C\bar{1}$. 这两种晶畴等量存在时, 同样能构成 C2/c 空间群的衍射效果.

作者认为, 若假定结构中四种螺旋构象的分子链等量存在, 则排列成的 Cc 空间群必存在着两种不同的取向. 在此情况下, Cc 空间群只是一种晶畴中的空间群, 而整个晶体的衍射效果必然是 C2/c 空间群的效果.

(2) $P2_1/c$ 空间群 这时晶体也可以看作是由许多晶畴组成, 各个晶畴都属于 $P2_1/c$ 的对称. 在 $P2_1/c$ 的晶胞中排列的是 LU 与 RU 成对链和 LD 与 RD 成对链. 因而, 与 Cc 晶畴的情况不同, 在不同的晶畴中可以勾画出相同的晶胞, 不存在晶畴取向的问题. 只是相邻晶畴可呈现出相反的位相, 即形成反相结构. 它们在位置上相差 $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ 的关系. 而在 X-射线衍射谱图上, 与 Cc 晶畴的情况也不同. C 型晶胞的特点是 $h+k=2n+1$ 的衍射线不出现, P 型晶胞的特点是 $h+k=2n+1$ 的衍射线是出现的. 所以各个 $P2_1/c$ 晶畴的衍射效应迭加起来仍是 $P2_1/c$ 空间群的效应.

(3) 晶畴界线的空间群 在上取向链 Cc 晶畴与下取向链 Cc 晶畴之间由一分界线, 即晶畴界线分开, 若将它稍微扩大一些, 就可以鉴别出它们具有 $P2_1/c$ 空间群的对称(图 3). 同样也可以鉴别出 $P2_1/c$ 晶畴与 $P2_1/c$ 晶畴之间的分界处具有 Cc 空间群的对称(图 4). 由此可见, 在 I-PP α (型)晶的结构中, $P2_1/c$ 与 Cc 是相容的, 当界线扩大之后可得出两种晶畴共存于一个体系中. 而由于结晶条件或热历史的不同, 它们的比例可以不同. 因此, 可以呈现出介于 C2/c 和 $P2_1/c$ 之间的一系列中间状态. 极限的情况是接近完全无序的 C2/c 空间群和完全有序的 $P2_1/c$ 空间群. 以上讨论与实验结果^[8,9]是一致的. 此外, 按照链的排列情况来看, 改变结构中 C2/c 和 $P2_1/c$ 的比例, 需要改变某些分子链的取向, 也就是需要克服一定的位垒, 因此它们之间的转变不可能简单地完成. 实验得出此转变须先熔融再重新结晶^[16].

3. I-PP β (型)晶体结构的讨论

实验上得出的 I-PP β (型)晶的晶体结构属六方晶系, 晶胞中 $a = 1.908\text{nm}$, $c = 0.649\text{nm}$, 分子链的数目 $N = 9$, 但未定出其空间群. 在这里, 作者根据对称性的理论对聚丙烯 β (型)晶的晶体结构作了详细的研究. 用试探法对聚丙烯分子链进行了排列, 得出其排列方式如图 5 所示. 在此图中分子链排列的各种可能的方式列于表 2. 现讨论如下:

(1) 结构中只含一种手性的分子链 这时各个链接 P 型晶胞的方式排列. 可形成如下空间群. ①各聚丙烯分子链为无序链时可形成 $P3_121$ (或 $P3_221$)、 $P3_112$ (或 $P3_212$) 空间群. 这时晶胞中 $a = 0.636\text{nm}$, $N = 1$. ②各聚丙烯分子链为有序链时形成 $P3_1$ (或 $P3_2$) 空间群, 同样地, 其晶胞中 $a = 0.636\text{nm}$, $N = 1$. 除了上述排列方式以外, 作者认为, 还可有所谓无规的或半无规的排列方式, 即各分子链的 Z(链轴方向)坐标不同. 这时, 可得出 $a = 1.908/3\text{nm}$, $N = 1$ 的晶胞, 也可以得出 $a = 1.908\text{nm}$, $N = 9$ 的晶胞. 但它们并不属于任何

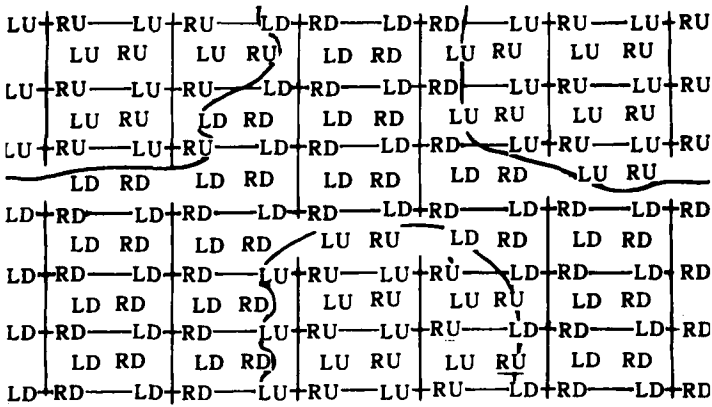


Fig. 3 Anti-oriented Cc domains of I-PP (α -form) The expanded boundary between the two domains belongs to the $P2_1/c$ space group

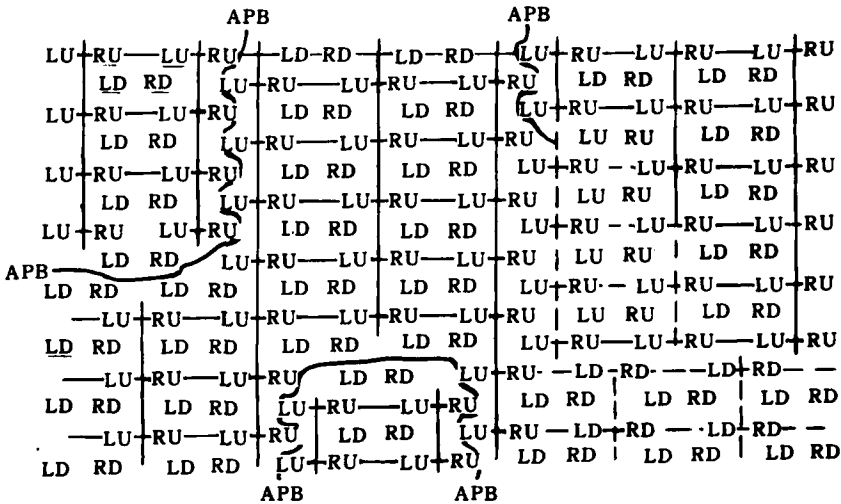
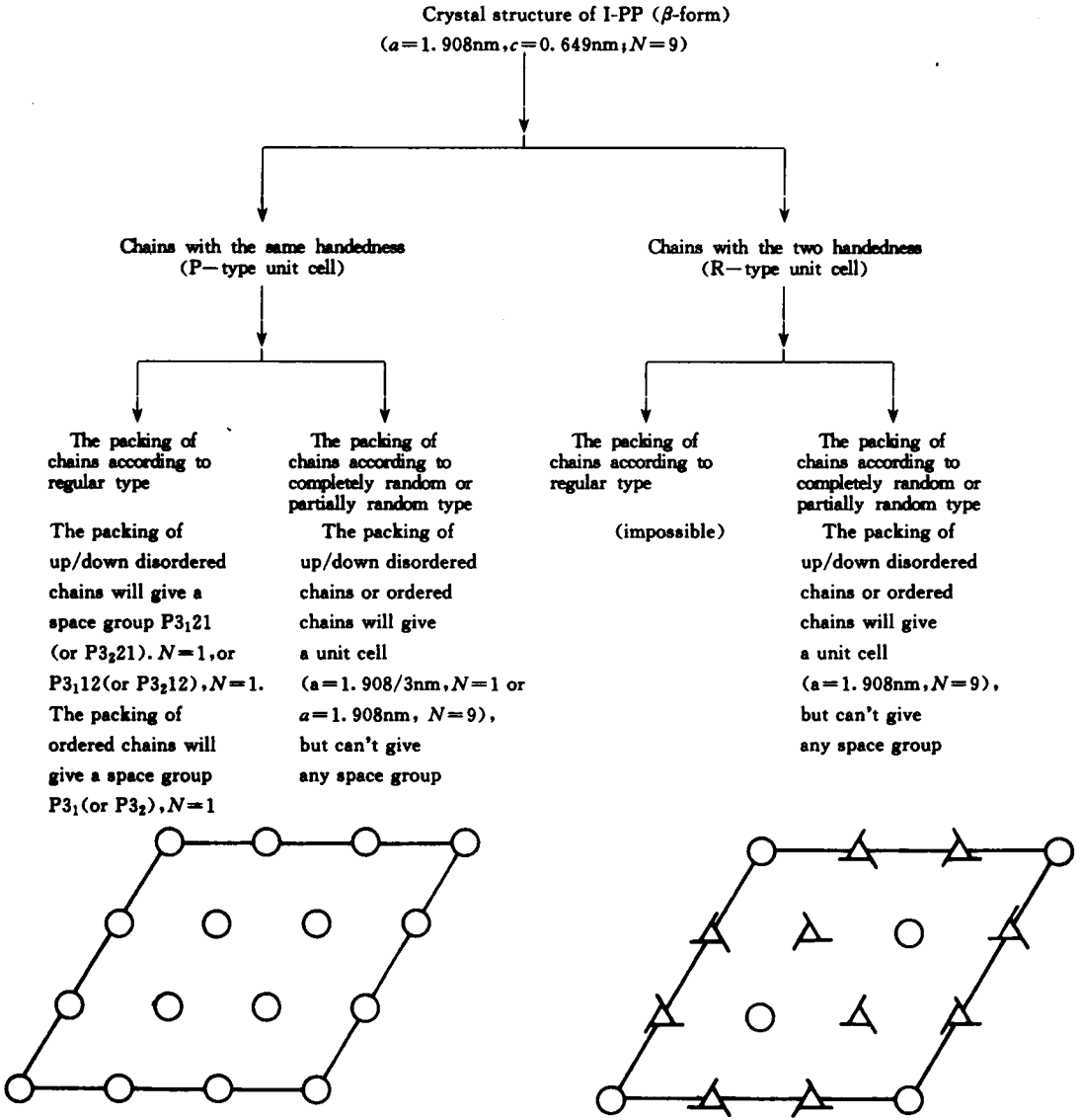


Fig. 4 $P2_1/c$ anti-phase domains of I-PP (α -form) The expanded boundary (APB) between the two domains belongs to the Cc space group

一种空间群。

(2)结构中含有两种手性的分子链 在此情况下,晶胞属于 R 型.它包括 $R3c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $R32$ 、 $R3$ 和 $R3$ 空间群.在其中可分别填充两种手性的无序链和有序链.但不管哪个空间群,虽然晶胞的大小 a 可以等于 1.908nm ,但晶胞中排列的分子链的数目却都只能是 6,而不是 9,这样,显然聚丙烯 β (型)晶不是按照这些空间群排列的。

作者提出,在 I-PP β (型)晶的晶体结构中,原则上可按 R 型晶胞排列.①在 3_1 和 3_2 螺旋轴的位置分别放上不同手性的分子链(无序链或有序链).②在 3 次轴的位置则放置 RUD 或 LUD 的“无序”链.这样,晶胞中分子链的数目 $N=9$,但这种排列就不属于任何一种空间群了(图 6).若晶胞中分子链的 Z 坐标都有一定的规律,则晶胞的大小和 N 的数目是可以测定出来的;但当 Z 坐标无一定规律和链的排列无规律时, a 与 N 的数目就测不出来了,这时只能得出 c 的大小。

Tab. 2 Derivation of the possible arrangements of macromolecular chains in the crystal structure of I-PP (β -form)Fig. 5 Model of hexagonal close-packed structure of macromolecular chains of I-PP (β -form).

○ shows the site of chains

Fig. 6 Model of packing of molecular chains in the crystal structure of I-PP (β -form) (see text)

表 2 中最下面表示了从对称性理论得到的分子链在晶胞中排列的各种可能性。若考虑到在结构中两种手性的上、下取向链是以等几率存在的,则只有当在结构中含有两种手性的分子链,且各链呈半无规排列时,晶胞中才有可能形成 $a=1.908\text{nm}, N=9$ 的结构。作者认为,实验上测定的即是这种结构。当然,也认为它是一种晶畴结构,即由 3_1 和 3_2 位置的上取向链的晶畴和下取向链的晶畴所组成。此外,作者提出,与 α (型)晶中可存在 α_1 ($C2/c$)、 α_2 ($P2_1/c$) 的不同结晶变体^[17]相似,在 β (型)晶中依赖于结晶条件或热历史的不同,也应能存在不同的结晶变体,它们也是由于分子链的不同排列形成的,那就是表 2 中最下面的其它情况。

参 考 文 献

- [1] Natta, G., Corradini, P., Gesari, M., *Atti Accad. Nazl. Lazz. Lincei Rend Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, **1956**, 21, 365
- [2] Natta, G., Corradini, P., *Nuovo Cimento Suppl.*, **1960**, 15, 40
- [3] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M., Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, **1964**, 75, 134
- [4] Keith, H. D., Padden, Jr., F. J., Wolter, N. M., Wyckoff, H. W., *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 1485
- [5] Pae, K. D., Sauer, J. A., Morrow, D. R., *Nature* **1966**, 211, 514
- [6] Mencik, Z., *Chem. Prum.*, **1960**, 10, 377
- [7] Mencik, Z., *J. Makromol. Sci.-Phys.*, **1972**, B6(1), 101
- [8] Hikosaka, M., Seto, T., *Polym. J.*, **1973**, 5(2), 111
- [9] Corradini, P., Giunchi, G., Petraccone, V., Pirozzi, B., Vidal, H. M., *Gazzetta Chimica Italiana*, **1960**, 110, 413
- [10] Turner-Janes, A., Cobbold, A. J., *J. Polym. Sci.*, **1968**, B6, 539
- [11] Samuels, R. J., Yee, R. Y., *J. Polym. Sci.*, A-2, **1972**, 10, 385
- [12] Addink, E. J., Beintema, J., *Polymer*, **1961**, 2, 185
- [13] Shubnikov, A. V., Belov, N. V., *Collored Symmetry*, Pergamon Press, **1964**
- [14] 南京大学地质学系岩矿教研室, 结晶学与矿物学, 地质出版社, **1978**
- [15] 安宝珠, 化学物理学报, **1992**, 5(2), 226
- [16] De Rosa, C., Guerra, G., Napolitano, R., Petraccone, V., Pirozzi, B., *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20(10), 937
- [17] Wunderlich, B., *Mecromolecular Physics*, Academic Press, New York, **1973**, 1, 78

SYMMETRY STUDIES OF CRYSTAL STRUCTURES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

AN Baozhu

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

ABSTRACT

The possible crystal structures of I-PP have been investigated by means of the theory of crystal symmetry.

1. The dichromatic space groups of C_2/c have been derived. Arrangements of the helical chains in these dichromatic space groups have been studied. Five possible space groups of I-PP (α -form) were given.

2. A model of the crystalline structure of the α -form I-PP in which C_c and $p2/c$ space groups are consolute has been proposed from the crystal domain theory.

3. The arrangements of PP helical chains in a hexagonal crystals β -form have been investigate. The most possible unit cell with nine chains passing through the cell has been suggest-ed. that is a R-type cell in which PP helical chains were placed in a semi-random fashion.

Key words Isotactic polypropylene, Crystal structure, Symmetry colored symmetry, Space group