

УДК 541.64:539.199

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА РАЗЛИЧНОГО СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО СОСТАВА

© 2001 г. С. В. Юровских*, С. Н. Чвалун*, W. S. Lyoo**

*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

**School of Textiles, Yeungnam University,
214-1 Daedong Kyongsan 712-749, Korea

Поступила в редакцию 20.06.2000 г.

Принята в печать 11.07.2000 г.

Исследованы высокоориентированные пленки и волокна ПВС различного стереорегулярного состава: атактические и содержащие большое количество синдиотактических последовательностей. Обнаружены значительные различия в теплофизических и механических свойствах образцов с различным содержанием синдиотактических диад. Методами РСА установлено, что для пленок и волокон на основе ПВС с повышенным содержанием синдиотактических диад характерна более совершенная кристаллическая структура. Найдены существенные различия в температурном поведении образцов ПВС различного стереорегулярного состава. Сделан вывод о решающей роли межмолекулярных водородных связей ПВС в изменении структуры и свойств полимера при изменении его стереорегулярности.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в области получения высокопрочных волокон и пленок на основе гибкоцепных полимеров достигнуты значительные успехи. Разработаны методы, с помощью которых удалось получить высокие механические характеристики образцов, приближающиеся к теоретическим значениям. Так, при использовании гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) [1, 2], реакторных порошков [3, 4] и матов моноцисталлов СВМПЭ [5, 6] получены пленки и волокна с модулем упругости, достигающим 200 ГПа, при его теоретическом значении 250 ГПа [7]. Однако сравнительно невысокая температура плавления ПЭ ($T_{пл} = 142^{\circ}\text{C}$), явления ползучести материала под нагрузкой, низкая адгезия делают весьма актуальным поиск других гибкоцепных полимеров в качестве возможных кандидатов для получения высокопрочных волокон и пленок на их основе. По нашему мнению, одним из наиболее перспективных является ПВС, который обладает высокими теоретическими значениями модуля и прочности в силу транс-конформации полимерной цепи. Кроме того, межмолекулярные водородные

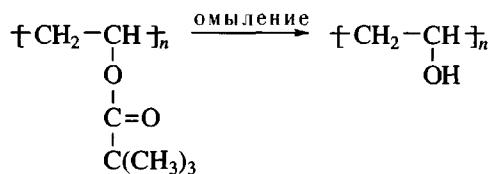
связи в ПВС, образуемые за счет полярных гидроксильных групп, способствуют значительному повышению температуры плавления ($T_{пл} = 230^{\circ}\text{C}$), снижению явлений ползучести под нагрузкой и т.д. [8, 9].

Традиционным методом получения ПВС является омыление поливинилацетата (ПВА). При этом обычно используют ПВА низкой ММ (степень полимеризации 3000–5000). Поэтому несмотря на все попытки получения высокоориентированных пленок и волокон образцы имеют сравнительно невысокие механические характеристики ($E = 30–50$ ГПа, $\sigma = 1.5–2$ ГПа) [10]. Увеличение молекулярной массы ПВС, как и в случае с ПЭ, приводит к заметному улучшению механических свойств [11, 12]. Методом зонной вытяжки и отжига высокомолекулярного ПВС со степенью полимеризации 11800 были получены волокна с модулем упругости ~115 ГПа [13].

Естественно, что свойства ориентированного ПВС должны зависеть не только от ММ полимера, но и от его строения, а именно от стереорегулярности цепи. Наиболее распространенным является атактический ПВС, что связано с атактическим строением его предшественника – ПВА.

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

Важно отметить, что из-за небольшого стерического влияния статистически распределенных гидроксильных групп атактический ПВС характеризуется довольно высокой степенью кристалличности (~30–40% [14]). ПВС, полученный из полимера на основе других виниловых эфиров, имеет более высокую стереорегулярность. Так, при использовании винилпивалата и винилтрифторацетата наблюдается небольшое увеличение синдиотактичности ПВС [15, 16], в то время как винилбензоат и его производные дают ПВС с повышенным содержанием изотактических последовательностей [17]. Синтез стереорегулярного ПВС из поливинилпивалата протекает по схеме



Из-за сильного стерического взаимодействия боковых заместителей исходный поливинилпивалат обладает значительной стереорегулярностью, которая естественно сохраняется при последующем омылении. Методом фотополимеризации при 0°C удалось получить полимер с высокой ММ и повышенной синдиотактичностью, который затем был превращен в ПВС с содержанием синдиотактических диад ~64.5% и степенью полимеризации ~18000 [15]. Сравнительные исследования структуры и свойств ПВС различного стереорегулярного состава представляют несомненный интерес [18–20].

В настоящей работе было изучено влияние молекулярной структуры ПВС на строение и механические и теплофизические характеристики высокоориентированных пленок и волокон на примере атактического ПВС и полимера с высоким содержанием синдиотактических последовательностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленки и волокна атактического ПВС с содержанием синдиотактических диад $S_d = 51.2\%$ и степенью полимеризации 5400 и 8000 соответственно; высокоориентированные пленки и волокна синдиотактического ПВС с $S_d = 63.4\%$ и 63.1% и степенью полимеризации 13 400 и 8000. Пленки получали осаждением раствора ПВС в ДМСО. Изотропные пленки атактического и синдиотактического полимеров растягивали методом ориентационной зонной вытяжки до кратности $\lambda = 9$. Содержание синдиотактических диад определяли по соотношению интенсивностей ли-

ний протона гидроксильного триплета ЯМР-спектров ПВС в области 4,1–4,7 м.д., полученных на спектрометре Sun Unity 300 фирмы "Varian". Методика приготовления волокон подробно описана в работе [21].

Температуру $T_{\text{пп}}$ и теплоту плавления образцов $\Delta H_{\text{пп}}$ определяли методом ДСК. Измерения проводили с помощью термоанализатора "Perkin-Elmer DSC-7" при скорости нагревания 10 град/мин, навески образцов составляли 0.1–0.5 мг. Из измеренной теплоты плавления и теплоты плавления кристаллического ПВС $\Delta H = 156.8$ Дж/г [22] рассчитывали степени кристалличности образцов $w_{\text{кр}}$. Точность определения температуры плавления составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$, теплоты $\pm 3\%$.

Механические испытания осуществляли при комнатной температуре на разрывной машине "Инстрон-6022" при скорости движения зажима 2 мм/мин. Начальный модуль упругости E_0 определяли в линейной области зависимости нагрузки σ от деформации ε при $\varepsilon \leq 0.5\%$. Измеряли также разрывную прочность и деформацию ориентированных пленок.

Строение кристаллических областей в исследуемых образцах изучали методом рентгеновской дифракции под большими углами. Для анализа общей картины рентгеновского рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной коллимацией пучка ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Большеугловые дифрактометрические измерения проводили на установке ДРОН-3 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фокусирующий кварцевый монохроматор), с использованием схемы съемки "на просвет". Параметры элементарной ячейки и плотность кристаллической фазы ПВС определяли как из фоторентгенограмм, так и дифрактометрически. Ошибка в измерении межплоскостных расстояний не превышала 0.05 Å. Эффективные продольные и поперечные размеры кристаллитов l_{200} и l_{020} рассчитывали из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов по формуле Селякова–Шерера с учетом инструментального уширения рефлексов [23].

Для улучшения кристаллической упорядоченности в исходных неориентированных и ориентированных образцах ПВС их отжигали на воздухе и в вакууме в течение различного времени от 4 до 10 мин при 210–230°C.

Высокотемпературные рентгенографические исследования проводили на приставке к дифрактометру ДРОН-2 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фокусирующий кварцевый монохроматор, съемка "на про-

свет"). Экваториальные и меридиональные кривые рентгеновского рассеяния измеряли в диапазоне температур 20–220°C с шагом 20°C, точность поддержания температуры составляла $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Из смещения кристаллографических рефлексов 200, 001 и 020 определяли температурное поведение кристаллической решетки в ориентированных пленках ПВС. При этом предполагали, что моноклинный угол β изменяется незначительно. Коэффициенты температурного расширения решетки находили из линейных участков зависимостей измеренных параметров от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены термограммы исследуемых образцов ПВС. Видно, что $T_{\text{пл}}$ ориентированной пленки обогащенного синдиотактического ($S_d = 63.1\%$) полимера значительно выше, чем атактического образца ($S_d = 51.2\%$). Наблюдается также значительное увеличение теплоты плавления по мере повышения содержания синдиотактических диад, что указывает на большую степень кристалличности этого образца по сравнению с атактическим ПВС. Результаты теплофизических и механических испытаний представлены в табл. 1. Видно, что наряду со значительным повышением теплофизических свойств (температуры плавления – на 26°C, теплоты плавления и соответственно степени кристалличности – почти в 2 раза) наблюдается существенное улучшение механических характеристик. Модуль упругости синдиотактического образца достигает 38 ГПа, увеличивается разрывная прочность σ_p . Столь значительное изменение теплофизических и механических характеристик исследуемых образцов при изменении содержания синдиотактических диад должно быть связано с существенными различиями в их строении.

Проведенный анализ картин большеуглового рентгеновского рассеяния показал, что изученные образцы характеризуются высокой кристалличностью и хорошо выраженной b -осевой текстурой. На рис. 2 приведены большеугловые дифрактограммы экваториального рентгеновского рассеяния на волокнах ПВС различной стереорегулярности. Образец с повышенным содержанием синдиотактических диад обладает более совершенной кристаллической структурой, чем атактический: кристаллические рефлексы более узкие и интенсивные. Особенно отчетливо эта разница проявляется в области $2\theta \sim 20^\circ$, где находятся два близких рефлекса моноклинной решетки ПВС – 101 и 101'. У синдиотактического волокна рефлексы расщепляются, в то время как у атактического образца этого не происходит. Данный факт можно объяс-

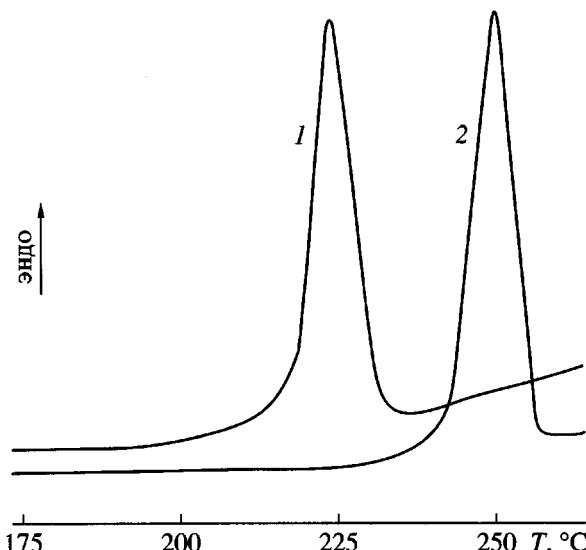


Рис. 1. Термограммы нагревания ориентированных пленок атактического ($S_d = 51.2\%$) ПВС (1) и полимера (2) с повышенным содержанием синдиотактических диад ($S_d = 63.1\%$).

нить как различными размерами кристаллитов и соответственно разной полушириной рефлексов в исследуемых волокнах, так и различным положением рефлексов из-за разницы в параметрах кристаллической решетки. Были проанализированы оба эти фактора. Продольные и поперечные размеры кристаллитов, определенные из полуширины соответствующих рефлексов, приведены в табл. 2. Видно, что повышение стеререгулярности ПВС приводит к значительному увеличению продольных и поперечных размеров кристаллитов волокон. Интересно отметить, что в ориентированных пленках ПВС размеры кристаллитов заметно меньше, чем в волокнах и практически не меняются с ростом содержания синдиотактических диад. Такое поведение можно объяснить не только различиями в ММ, но и более мягкими условиями при прядении волокна, чем при изготовлении ориентированных пленок. Запасенные механические напряжения в высокоориентированных пленках ПВС могут приводить к существен-

Таблица 1. Теплофизические и механические характеристики ориентированных пленок атактического ($S_d = 51.2\%$) и синдиотактического ($S_d = 63.1\%$) ПВС

$S_d, \%$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$w_{\text{кр}}, \%$	$E_0, \text{ГПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$
51.2	224	60.1	38	22	561
63.4	250	83.9	54	38	614

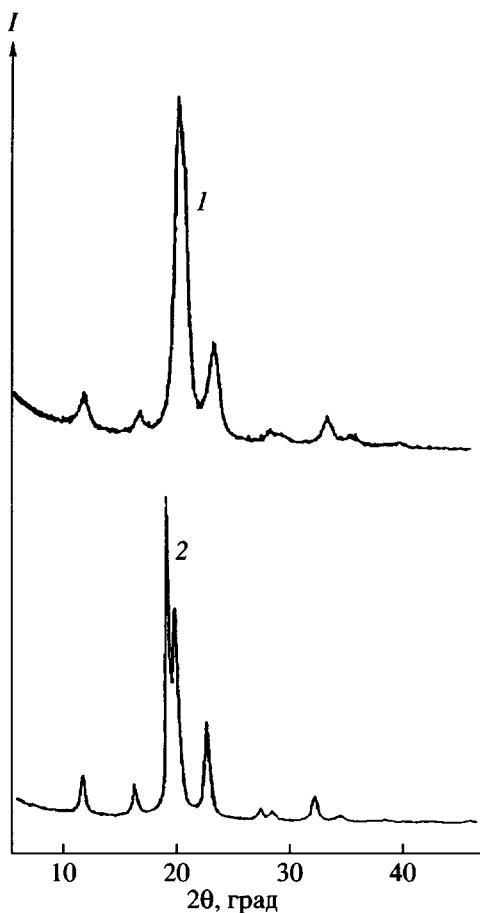


Рис. 2. Экваториальное распределение интенсивности рентгеновского рассеяния под большими углами волокнами атактического ($S_d = 51.2\%$) (1) и синдиотактического ($S_d = 63.1\%$) ПВС (2).

венно большей их дефектности по сравнению с волокнами.

Как видно, значительная разница в температурах и теплотах плавления ориентированных пленок ПВС различной стереорегулярного состава

Таблица 2. Продольные l_{020} и поперечные l_{100} размеры кристаллитов в исследуемых ориентированных пленках и волокнах ПВС с различным содержанием синдиотактических диад

Образец	$S_d, \%$	$l_{100}, \text{ \AA}$	$l_{020}, \text{ \AA}$
Пленка	51.2	70	113
	63.4	64	119
Волокно	51.2	110	103
	63.1	214	143

не связана с особенностями надмолекулярной организации исследуемых образцов (ср. табл. 1 и 2). В связи с этим она может быть объяснена внутренним строением кристаллических областей. В табл. 3 представлены измеренные параметры кристаллической решетки и плотность кристаллической фазы в исследуемых пленках и волокнах ПВС разного состава. Для сравнения приведены размеры кристаллической ячейки атактического ПВС, определенные в работе [14]. Как видно из таблицы, параметры решетки в атактическом волокне совпадают с параметрами известной ячейки Банна [14]. Кристаллическая фаза в волокнах ПВС с высоким содержанием синдиотактических диад значительно более плотная, причем уменьшаются оба поперечных параметра решетки при практически неизменном периоде идентичности. Столь значительное повышение плотности кристаллической фазы (на ~4%) и приводит к существенному росту теплофизических свойств материала. Более плотная упаковка цепей с высоким S_d наблюдается и на ориентированных пленках ПВС. Однако в целом пленки характеризуются более рыхлой кристаллической фазой: в образце атактического полимера плотность кристаллитов заметно ниже плотности, рассчитанной Банном, для изотропного атактического ПВС. Столь рыхлая кристаллическая структура в изученных ориентированных пленках ПВС, как предполагалось выше, может быть связана с высокой степенью их ориентации в более жестких условиях, что и способствует накоплению механических напряжений и дефектов в материале. Это предположение подтверждается результатами отжига изотропных и ориентированных пленок ПВС. Оказалось, что высокотемпературный отжиг ориентированных пленок приводит к заметному совершенствованию кристаллической фазы, плотность которой увеличивается от 1.318 до 1.336 г/см³ и от 1.340 до 1.351 г/см³ в атактическом и обогащенном синдиотактическим ПВС соответственно. Однако дублет 101 и 10̄1 на их рентгенограммах по-прежнему не расщеплялся. В то же время отжиг исходных изотропных пленок сопровождался значительным изменением параметров решетки, и рефлексы 101 и 10̄1 были хорошо различимы, как и в работе [24].

Тем не менее важно подчеркнуть, что во всех изученных волокнах и пленках ПВС повышение содержания синдиотактических диад приводит к существенному росту плотности кристаллических областей. Это, по нашему мнению, связано с возникновением в синдиотактически обогащенном ПВС более плотной сетки водородных связей за счет бо-

Таблица 3. Сравнение параметров кристаллической решетки и плотности кристаллической фазы исследованных ориентированных пленок и волокон ПВС и модели Банна [14] для атактического ПВС

Образец	S_d , %	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	ρ , г/см ³
Пленка	51.2	7.92 ± 0.04	2.540 ± 0.002	5.53 ± 0.02	91.13 ± 0.20	1.318 ± 0.006
Пленка	63.4	7.88 ± 0.04	2.540 ± 0.002	5.47 ± 0.02	92.22 ± 0.20	1.340 ± 0.006
Волокно	51.2	7.82 ± 0.03	2.527 ± 0.002	5.52 ± 0.01	91.75 ± 0.25	1.349 ± 0.004
Волокно	63.1	7.63 ± 0.02	2.538 ± 0.002	5.41 ± 0.01	91.31 ± 0.20	1.399 ± 0.004
Образец работы [14]		7.81	2.52	5.51	91.65	1.345

лее регулярной упаковки цепей в кристаллитах. Предложенная схема влияния стереорегулярности ПВС на межмолекулярное взаимодействие проиллюстрирована на рис. 3в, 3г на основании модели Банна. Количество гидроксильных групп, участвующих в образовании сетки межцепных водородных связей, заметно больше в стереорегулярном полимере (рис. 3г), чем в атактическом. Понятно, что материал с более сильным межмолекулярным взаимодействием цепей будет проявлять не только более высокие теплофизические свойства, но и улучшенные механические характеристики, включая подавление явлений ползучести.

Необходимо отметить, что к настоящему времени существуют две альтернативные модели строения кристаллической решетки ПВС: модель Банна [14] и модель Сакурады [8]. Проекции (010) обеих моделей показаны на рис. 3а, 3б. Видно, что незначительная разница в ориентации плоскости *транс*-зигзага цепи ПВС по отношению к кристаллографическим осям *a* и *c* при практически одинаковых размерах ячейки приводит к существенному различию в направлении водородного связывания. В модели Сакурады водородные связи образуют настоящую двумерную сетку в плоскости (*ac*), в то время как в модели Банна цепи попарно связаны в слоях (*bc*). Необходимо отметить, что в двух указанных моделях изменение стереорегулярности цепи ПВС будет проявляться по-разному, и уточнение модели кристаллической ячейки ПВС является чрезвычайно важным. В этом отношении весьма полезным представляется исследование температурного поведения решетки ПВС различного стереорегулярного состава вместе с применением современных методов молекулярного моделирования.

Проведенное нами ранее моделирование кристаллической структуры атактического ПВС и полимера с повышенной синдиотактичностью [21] показало, что использование модели Банна позволяет получить стабильную кристаллическую

ячейку, параметры которой хорошо согласуются с экспериментальными данными. Методом молекулярной динамики было установлено, что в рамках этой модели ПВС с повышенным содержанием синдиотактических звеньев кристаллизуется в более компактную ячейку, чем атактический ПВС, из-за более высокой плотности межмолекулярных водородных связей.

Метод молекулярной динамики оказался весьма эффективным и при анализе теплового поведения кристаллической решетки атактического ПВС в изотропных и ориентированных образцах [24–26]. Экспериментально было обнаружено, а затем промоделировано, наличие сильной анизотропии расширения ячейки ПВС и структурного перехода, проявляющегося в увеличении коэффициента температурного линейного расширения при ~120°C. Существование такого перехода авторы объяснили возбуждением торсионных колебаний цепей, повышением подвижности и соответствующим ослаблением межцепного взаимодействия из-за разрушения водородных связей. Это предположение находится в хорошем соответствии с данными ИК-спектроскопии, согласно которым в точке структурного перехода наблюдалось резкое увеличение интенсивности колебаний несвязанных гидроксильных групп [27]. Исследование температурного поведения кристаллической ячейки ПВС при температурах выше 120°C вплоть до температуры плавления показало, что оно определяется в основном интенсивными перечными колебаниями *транс*-зигзага [28]. Очевидно, что температурное поведение ПВС с повышенным содержанием синдиотактических диад должно существенно отличаться от поведения атактического полимера из-за разной плотности сетки водородных связей в них.

На рис. 4 приведены относительные температурные изменения параметров ячейки ориентированных пленок ПВС различной стереорегулярности. На представленных зависимостях можно

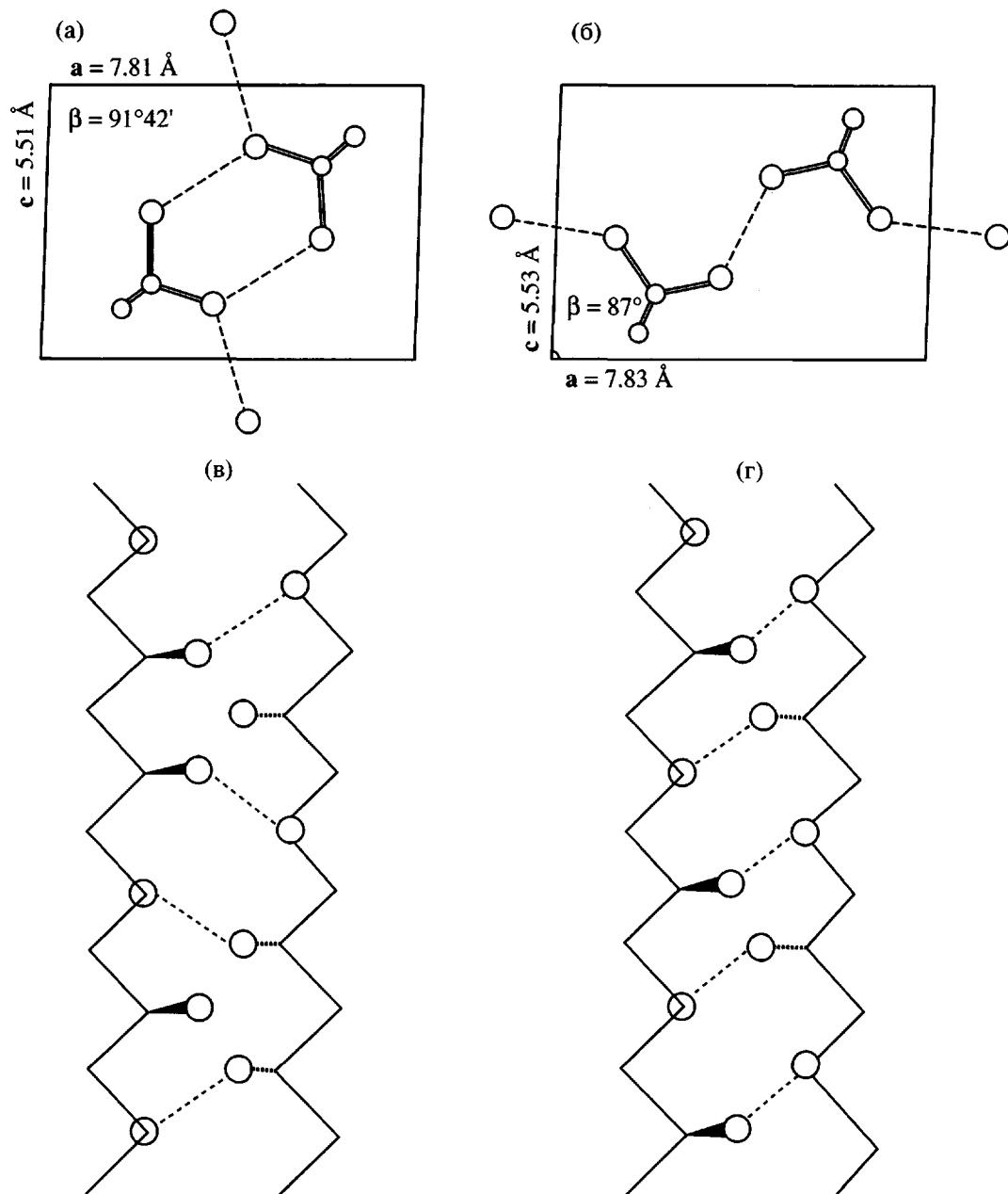


Рис. 3. Модели кристаллической решетки ПВС Банна (а) и Сакурады (б) в (010)-проекции, кристаллическая структура атактического (в) и синдиотактического (г) ПВС на основании модели Банна в (001)-проекции (водородные связи показаны штриховой линией, гидроксильные группы – кружками).

выделить два линейных участка. Температура излома составляет 120°C для атактического ПВС и 140°C для синдиотактического образца. Столь значительная разница в температурах переходов является одним из проявлений различной стереорегулярности полимерной цепи. Более высокая температура перехода в ПВС с высоким S_d может быть легко понята на основании модели (рис. 3г) с более плотной сеткой водородных связей, которые разрушаются с температурой. Другим прояв-

лением различной степени межмолекулярного связывания в изученных образцах ПВС являются сами значения коэффициентов температурного линейного расширения решетки в различных направлениях, приведенные в табл. 4. Для сравнения там же приведены температурные коэффициенты, полученные в работе [25], а также аналогичные коэффициенты для ПЭ [29]. Как видно из таблицы, характерной особенностью температурного поведения ПВС является анизотропия

расширения в а и с-направлениях. Коэффициент теплового расширения ПВС вдоль оси а существенно больше, чем вдоль оси с как при температуре выше перехода, так и ниже его. Этот результат находится в соответствии с моделью Банна для кристаллической решетки ПВС. Как видно из рис. 3б, постоянная сетка водородных связей существует вдоль оси с, что и уменьшает тепловое расширение кристалла в этом направлении по сравнению с направлением вдоль оси а, где такой сетки нет. Очевидно, что чем плотнее сетка водородных связей, как например в ПВС с повышенной синдиотактичностью, тем меньше амплитуда поперечных колебаний и соответственно меньше тепловое расширение. Общее увеличение коэффициентов теплового расширения выше температуры структурного перехода свидетельствует о частичном или полном разрушении водородных связей и повышении подвижности молекулярных цепочек. Таким образом, чем меньше водородных связей (атактический ПВС), или же они ослаблены (выше температуры структурного перехода), или же их нет совсем (ПЭ), тем больше тепловое расширение решетки в поперечном направлении. Поэтому при высокой температуре коэффициенты теплового расширения кристаллической решетки ПВС и ПЭ сравниваются.

Наличие сетки водородных связей накладывает существенные ограничения на тепловое поведение цепи ПВС и вдоль макромолекулярной оси. Наблюдаемый отрицательный коэффициент линейного расширения является характерной чертой температурного поведения многих полимеров [30]. В случае гибкоцепных полимеров, таких как ПЭ, ПВС и т.п., сокращение вдоль оси цепи объясняется уменьшением длины проекции связи С–С на соответствующее кристаллографическое направление вследствие возбуждения поперечных

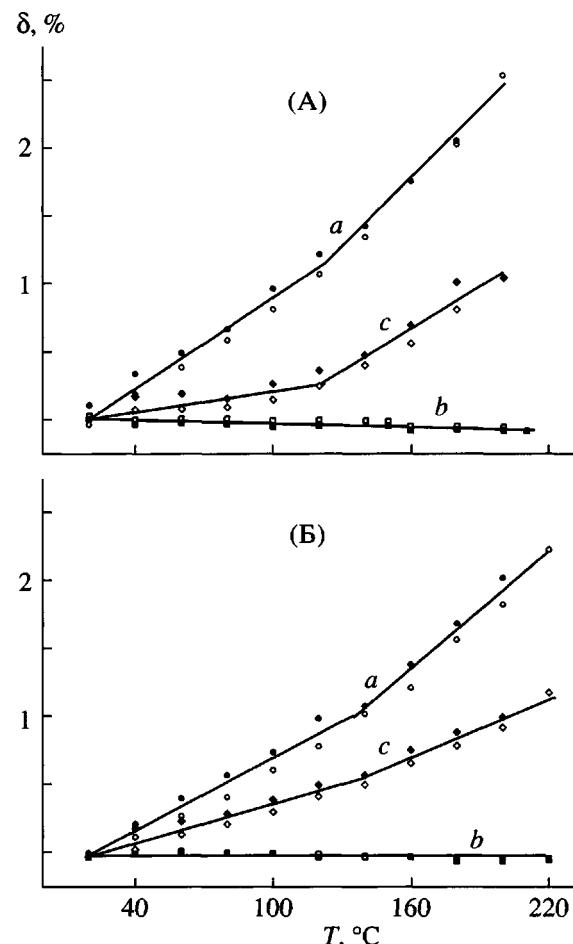


Рис. 4. Относительное изменение δ параметров a , b , c кристаллической решетки высокоориентированных пленок атактического ($S_d = 51.2\%$) (А) и синдиотактического ($S_d = 63.1\%$) ПВС (Б) при повышении температуры.

колебаний. Сильное межмолекулярное связывание и затрудненные поперечные колебания приводят к значительно меньшему температурному сокращению цепи ПВС по сравнению с ПЭ.

Таблица 4. Коэффициенты теплового расширения кристаллической решетки ориентированных пленок ПВС различного стереорегулярного строения, атактического волокна [25] и ПЭ [29]

Образец	Температурный диапазон*	$\alpha_a \times 10^{-4}$, K^{-1}	$\alpha_c \times 10^{-4}$, K^{-1}	$\alpha_b \times 10^{-5}$, K^{-1}
Синдиотактическая пленка	A	0.8 ± 0.2	0.4 ± 0.2	-0.40 ± 0.05
	B	1.6 ± 0.3	0.6 ± 0.3	-0.40 ± 0.05
Атактическая пленка	A	1.1 ± 0.1	0.25 ± 0.20	-0.50 ± 0.04
	B	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.1	-0.50 ± 0.04
Волокно [25]	A	1.1 ± 0.1	0.3 ± 0.05	0.0 ± 0.01
	B	2.4 ± 0.1	1.0 ± 0.2	-1.5 ± 0.5
ПЭ [29]	20–130°C	1.5	0.6*	-1.8**

* А – ниже температуры перехода, В – выше температуры перехода.

** В ПЭ цепь направлена вдоль оси с.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ПВС с повышенным содержанием синдиотактических последовательностей обладает целым рядом улучшенных свойств по сравнению с атактическим полимером: более высокая температура плавления, высокий модуль упругости, большая степень кристалличности и т.п. Для более стереорегулярного образца характерна совершенная кристаллическая структура с большими размерами кристаллитов и плотной упаковкой цепей в решетке. Кроме того, существенно отличается и температурное поведение кристаллической фазы в изученных образцах. Все обнаруженные закономерности в поведении ПВС различного стереорегулярного строения можно объяснить различной плотностью сетки водородных связей, которая существенно увеличивается по мере роста содержания синдиотактических диад. Суммируя результаты работы, можно с уверенностью говорить о перспективности направления получения высокопрочных материалов на основе ПВС повышенной стереорегулярности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pennings A.J., Zwijnenburg A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. № 6. P. 1011.
2. *Smith P., Lemstra P.J.* Pat. 4344908 USA. 1982.
3. *Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С. Н., Иванчева Н.И., Смолянова О.В., Иванчев С. С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 93.
4. *Ottani S., Ferrachini E., Ferrero A., Malta V., Porter R.S.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 9. P. 2411.
5. *Kanamoto T., Tsuruta A., Kanaka K., Takeda M., Porter R.S.* // *Polym. J.* 1983. V. 15. № 4. P. 327.
6. Константинопольская М.Б., Чвалун С. Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
7. *Sakurada I., Ito T., Nakamae K.* // *J. Polym. Sci. B.* 1966. V. 15. № 1. P. 75.
8. *Sakurada I.* Polyvinyl Alcohol Fibers. New York: Dekker, 1985.
9. *Finch C.A.* Polyvinyl Alcohol-Developments. New York: Wiley, 1991.
10. *Kawashima K., Mioshi A.* Pat. 478186 Japan. 1972.
11. *Wu T.C., West J.C.* Pat. 4463138 USA. 1982.
12. *Yamamoto T., Seki S., Fukae R., Sangen O., Saso T., Kamachi M.* // *Polym. J.* 1990. V. 22. № 1. P. 567.
13. *Kunugi T., Kawasumi T., Ito T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 40. № 12. P. 2101.
14. *Bunn C.W.* // *Nature.* 1948. V. 161. № 4102. P. 929.
15. *Lyoo W.S., Ha W.S.* // *J. Polym. Sci. A.* 1997. V. 35. № 1. P. 55.
16. *Yamaura K., Mizutani K., Monma T., Tanigami T., Matsuzawa S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 31. № 2. P. 521.
17. *Imai K., Shiomi T., Tezuka Y., Kawanishi T., Jin T.* // *J. Polym. Sci. A.* 1988. V. 26. № 7. P. 1961.
18. *Nakamae K., Nishino Y., Okubo H., Matsuzawa S., Yamaura K.* // *Polymer.* 1992. V. 33. № 12. P. 2581.
19. *Fukae R., Yamamoto T., Imori Y., Sangen O., Kamachi M.* // *Polym. J.* 1996. V. 52. № 8. P. 434.
20. *Lyoo W.S., Ha W.S.* // *Polymer.* 1996. V. 37. № 14. P. 3121.
21. *Cho J.D., Lyoo W.S., Chvalun S.N., Blackwell J.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 19. P. 6236.
22. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 618.
23. *Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
24. *Assender H.E., Windle A.H.* // *Polymer.* 1998. V. 39. № 18. P. 4295.
25. *Ishikawa K., Miyasaka K.* // *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* 1964. V. 7. № 1. P. 93.
26. *Assender H.E., Windle A.H.* // *Polymer.* 1998. V. 39. № 18. P. 4303.
27. *Nagura M., Matsuzawa S., Yamaura K., Ishikawa H.* // *Polym. Commun.* 1983. V. 24. № 5. P. 250.
28. *Дадобаев Г., Слуцкер А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
29. *Kobashi J., Keller A.* // *Polym. J.* 1970. V. 11. № 1. P. 114.
30. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982.

Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol) of Different Stereoregular Composition

S. V. Yurovskikh*, S. N. Chvalun*, and W. S. Lyoo**

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**School of Textiles, Yeungnam University,
214-1 Daedong Kyongsan 712-749, Korea

Abstract—Highly oriented films and fibers of PVA with different stereoregular structures, such as atactic PVA and PVA containing large amounts of syndiotactic sequences were studied. For samples with a different content of syndiotactic diads, a marked difference in their thermal and mechanical properties was revealed. As was shown by X-ray diffraction analysis, films and fibers based on PVA with an increased content of syndiotactic triads are characterized by a more perfect crystalline structure. A significant difference in the temperature behavior of PVA samples with different stereoregular compositions was found. It was concluded that, upon varying the stereoregular character of PVA, the structure and properties of the polymer are primarily controlled by intermolecular hydrogen bonding.