

DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-2-30-38

УДК 544.021

ФТОРПОЛИМЕРЫ ПВДФ. ПРОДУКТЫ ARKEMA KYNAR® И KYNAR FLEX®

Л. Н. ИГНАТЬЕВА¹⁺, В. А. МАЩЕНКО¹, Г. А. ЗВЕРЕВ¹, А. Ю. УСТИНОВ¹, Ю. В. МАРЧЕНКО¹, В. М. БУЗНИК^{1,2}

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100-летия Владивостока, 159, 690022, г. Владивосток, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, 105005, г. Москва, Россия

С целью восполнения отсутствующей или не всегда доступной информации о физико-химических свойствах образцов ПВДФ, промышленно выпускаемых различными производителями, продукты компании «ARKEMA PVDF Kynar» и «ARKEMA PVDF Kynar Flex», относящиеся к классу широко востребованных в последнее время фторсодержащих полимеров, охарактеризованы с точки зрения особенностей морфологии, молекулярного строения, фазового состава и термических свойств. В ходе изучения выбранных материалов использован широкий набор современных методов: микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, калориметрия. Показано, что при сходстве молекулярного строения образцы различаются степенью фторирования и дефектностью, заключающейся в нарушении регулярности цепи $[-CH_2-CF_2-]_n$. В составе образцов присутствуют как аморфные, так и кристаллические фазы. Кристаллические фазы всех обсуждаемых образцов ПВДФ содержат α - и β -фазы, но в различных соотношениях. Во всех образцах просматривается слоистая структура, слои компануются по-разному в образцах разных марок, от хорошо выраженных слоев, между которыми располагаются нити, до сплавления их в плотные частицы или лентообразные структуры.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, термические свойства, фазовый состав, морфология, кристаллическое строение.

FLUOROPOLYMERS PVDF. ARKEMA KYNAR® AND KYNAR FLEX® PRODUCTS

L. N. IGNATIEVA¹⁺, V. A. MASHCHENKO¹, G. A. ZVEREV¹, A. YU. USTINOV¹, YU. V. MARCHENKO¹, V. M. BOUZNIK^{1,2}

¹The Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (IC FEB RAS), Ave 100-letiya Vladivostoka, 159, 690022, Vladivostok, Russia

²All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio St., 17, 105005, Moscow, Russian

In order to fill in the missing or not always available information on the physicochemical properties of PVDF samples industrially produced by various manufacturers, the products of ARKEMA PVDF Kynar and ARKEMA PVDF Kynar Flex, belonging to the class of fluorinated polymers that are widely demanded recently, were characterized in terms of morphological features and molecular structure, phase composition and thermal properties. In the course of studying the selected materials, a wide range of modern methods were used: microscopy, X-ray phase analysis, IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, calorimetry. It was shown that, with a similar molecular structure, the samples differ in the degree of fluorination and defectiveness, which is associated with a violation of the regularity of the $[-CH_2-CF_2-]_n$ chain. The samples

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

contain both amorphous and crystalline phases. The crystalline phases of all considered PVDF samples contain α - and β -conformations, but in different ratios. In all samples, a layered structure is visible, the layers are located differently in samples of different brands, from clearly defined layers between which the threads are located, to their fusion into dense particles or ribbon structures.

Keywords: polyvinylidene fluoride, thermal properties, phase composition, morphology, crystal structure.

Поступила в редакцию 28.04.2021

© Л. Н. Игнатьева, В. А. Машенко, Г. А. Зверев, А. Ю. Устинов, Ю. В. Марченко, В. М. Бузник, 2021

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Игнатьева Л. Н., Машенко В. А., Зверев Г. А., Устинов А. Ю., Марченко Ю. В., Бузник В. М. Фторполимеры ПВДФ. Продукты Arkema Kynar® и Kynar Flex® // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 2. С. 30–38. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-2-30-38>

Citation sample:

Ignat'eva L. N., Mashchenko V. A., Zverev G. A., Ustinov A. Yu., Marchenko Yu. V., Buznik V. M. Ftorpolimery PVDF. Produkty Arkema Kynar® i Kynar Flex® [Fluoropolymers PVDF. Arkema Kynar® and Kynar Flex® products]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2021, vol. 7, no. 2, pp. 30–38. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-2-30-38>

Литература

1. Паншин А. Ю., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Ленинград: Химия, 1978. 232 с.
2. Баскин З. Л., Шабалин Д. А., Выражейкин Е. С., Дедов С. А. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината // Российский химический журнал. 2008. Т. LI, № 3. С. 13–23.
3. Фторполимерные материалы / отв. ред. Бузник В. М. Томск : Издательство НТЛ, 2017. 600 с.
4. Junge K., Rosch R., Klinge U., Krones C., Klosterhalfen B., Mertens P., Lynen P., Kunz D., Preiβ A., Peltroche-Llacsahuanga H., Schumpelick V. Gentamicin supplementation of polyvinylidene fluoride mesh materials for infection prophylaxis // *Biomaterials*, 2005, vol. 26, is. 7, pp. 787–793. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.070
5. Данилов А. Ю. Получение полимерных композитов с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами : дис. канд. хим. наук : 02.00.04. Тверь, 2015. 118 с.
6. Гальперин Ю. Л., Строгалин Ю. В., Мленик М. П. Кристаллическая структура поливинилиденфторида // *Высокомолекулярные соединения*. 1965. Т. VII, № 5. С. 933–938.
7. Кочервинский В. В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // *Успехи химии*. 1996. Т. 65, вып. 10. С. 936–987.
8. Wang Z.-Y., Fan H.-Q., Su K.-H., Wang X., Wen Z.-Y. I. Structure, phase transition and electric properties poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer studied with density functional theory // *Polymer*, 2007, vol. 48, is. 11, pp. 3226–3236. doi: 10.1016/j.polymer.2007.04.015
9. Ignatieva L. N., Savchenko N. N., Lalayan V. M., Zverev G. A., Goncharuk V. K., Ustinov A. Yu., Shaulov A. Yu., Berlin A. A., Bouznik V. M., Composite material based on fluoroplast and low melting oxyfluoride glass // *Polymer Engineering & Science*, 2017, vol. 57, is. 6, pp. 566–569. doi: 10.1002/pen.24556
10. Salimi A., Yousefi A. Conformational change and phase transformational mechanisms in PVDF solution – cast films // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2004, vol. 42, pp. 3487–3495. doi:10.1002/polb.20223
11. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. New York: Wiley, 1992. 295 p.
12. Ruan L., Yao X., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride) // *Polymers*, 2018, vol. 10, is. 3, pp. 228–240. doi: 10.3390/polym10030228
13. Морилова В. М. Исследование карбонизации поливинилиденфторида методами эмиссионной и абсорбционной спектроскопии : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07. Челябинск, 2014. 170 с.

14. Sencadas V., Moreira V. M., Lanceros-Mendéz S., Pouzada A. S., Gregório Jr. R. α - to - β Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch // *Materials Science Forum*, 2006, vol. 514–516, pp. 872–876. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.872
15. Adem E., Rickards J., Muñoz E., Burillo G., Cota L., Avalos-Borja M. Changes in the physical and chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons // *Revista Mexicana de Física*, 2003, vol. 49, no. 6, pp. 537–541.

References

1. Panshin A. Yu., Malkevich S. G., Dunaevskaya Ts. S. *Ftioroplasty* [Fluoroplastics]. Leningrad : Khimiya Publ., 1978. 232 p.
2. Baskin Z. L., Shabalin D. A., Vyrzheykin E. S., Dedov S. A. Assortiment, svoystva i primeneniye ftoropolimerov Kirovo-Chepetskogo khimicheskogo kombinata [Assortment, properties and application of fluoropolymers of the Kirovo-Chepetsk chemical plant]. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2008, vol. LII, no. 3, pp. 13–23.
3. *Ftiorpolimernye materialy* [Fluoropolymer materials]. Ed. V. M. Buznik. Tomsk : Izdatel'stvo NTL Publ., 2017. 600 p.
4. Junge K., Rosch R., Klinge U., Kronen C., Klosterhalfen B., Mertens P., Lynen P., Kunz D., Preiß A., Peltroche-Llacsahuanga H., Schumpelick V. Gentamicin supplementation of polyvinylidene fluoride mesh materials for infection prophylaxis. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, is. 7, pp. 787–793. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.070
5. Danilov A. Yu. Poluchenie polimernykh kompozitov s vysokimi segnetoelektricheskimi i termicheskimi svoystvami. Diss. kand. khim. nauk [Obtaining polymer composites with high ferroelectric and thermal properties. PhD chemistry sci. diss.]. Tver', 2015. 118 p.
6. Gal'perin Yu. L., Strogalin Yu. V., Mlenik M. P. Kristallicheskaya struktura polivinilidenftorida [Crystal structure of polyvinylidene fluoride]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1965, vol. VII, no. 5, pp. 933–938.
7. Kochervinskiy V. V. Struktura i svoystva blochnogo polivinilidenftorida i sistem na ego osnove [Structure and properties of block polyvinylidene fluoride and systems based on it]. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 1996, vol. 65, is. 10, pp. 936–987.
8. Wang Z.-Y., Fan H.-Q., Su K.-H., Wang X., Wen Z.-Y. I. Structure, phase transition and electric properties poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer studied with density functional theory. *Polymer*, 2007, vol. 48, is. 11, pp. 3226–3236. doi: 10.1016/j.polymer.2007.04.015
9. Ignatieva L. N., Savchenko N. N., Lalayan V. M., Zverev G. A., Goncharuk V. K., Ustinov A. Yu., Shaulov A. Yu., Berlin A. A., Bouznik V. M., Composite material based on fluoroplast and low melting oxyfluoride glass. *Polymer Engineering & Science*, 2017, vol. 57, is. 6, pp. 566–569. doi: 10.1002/pen.24556
10. Salimi A., Yousefi A. Conformational change and phase transformational mechanisms in PVDF solution – cast films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2004, vol. 42, pp. 3487–3495. doi:10.1002/polb.20223
11. Beams G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. New York: Wiley, 1992. 295 p.
12. Ruan L., Yao X., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, 2018, vol. 10, is. 3, pp. 228–240. doi: 10.3390/polym10030228
13. Morilova V. M. Issledovanie karbonizatsii polivinilidenftorida metodami emissionnoy i absorbtionnoy spektroskopii. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Investigation of the carbonization of polyvinylidene fluoride by the methods of emission and absorption spectroscopy. PhD physics and mathematics sci. diss.]. Chelyabinsk, 2014. 170 p.
14. Sencadas V., Moreira V. M., Lanceros-Mendéz S., Pouzada A. S., Gregório Jr. R. α - to - β Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch. *Materials Science Forum*, 2006, vol. 514–516, pp. 872–876. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.872
15. Adem E., Rickards J., Muñoz E., Burillo G., Cota L., Avalos-Borja M. Changes in the physical and chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons. *Revista Mexicana de Física*, 2003, vol. 49, no. 6, pp. 537–541.