ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 10

УДК 541.64:537.8.547.321

© 1991 г. В. В. Кочервинский, Е. М. Мурашева

МИКРОСТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ СОСТАВА 71 : 29

По данным метода ЯМР ^{19}F микроструктура сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом состава 71 : 29 характеризуется наличием 5 мол.% диад в блоках тетрафторэтилена. Доля дефектов «голова к голове» в блоках винилиденфторида составляет 2,5 мол.%. Пленки из сополимеров обнаруживают сегнетоэлектрические свойства как в изотропном, так и в текстурированном состояниях. В последнем случае область полей, где проявляются нелинейные электрические свойства, смещены к более низким значениям. Высказано соображение, что снижение доли дефектов «голова к голове» в блоках винилиденфторида может быть ответственным за ослабление эффектов «памяти» при температурно-полевых исследованиях сегнетоэлектричества в указанных соединениях.

Сополимеры винилиденфторида (ВДФ) могут использоваться в качестве материалов для преобразователей энергии, так как в них обнаружены сильные пьезо- и пироэлектрические свойства. В серии более ранних исследований [1–6] акцент был сделан на анализ связи между структурными и электрофизическими характеристиками ПВДФ и сополимера ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ) состава 94 : 6. Пониманию механизмов возникновения пьезо- и сегнетоэлектричества в данном классе соединений может помочь варьирование композиционного состава указанных сополимеров. С этой целью в настоящей работе изучены сегнетоэлектрические характеристики сополимера ВДФ – ТФЭ состава 71 : 29, выпускаемого отечественной промышленностью.

Объектами изучения служили сополимеры трех типов, различающиеся по характеристической вязкости. Спектры ЯМР ^{19}F исследованы в растворах (2–3 мас.%) в дейтероацетоне на спектрометре «Bruker HX-90E» (84,68 МГц) с применением накопителя. В качестве внутреннего эталона использовали трихлорфторметан. Низкочастотные ИК-спектры получали на фурье-спектрометре «Bruker IFS113 V» с разрешением 2 см$^{-1}$. Спектры в средней области снимали на спектрометрах «Перкин – Эльмер» (модель 983) и ИКС-29 с поляризаторами ИПП-12. Пленки готовили кристаллизацией из расплава и экструзией или осаждением из раствора в ацетоне на стеклянную подложку. Морфологию пленок изучали методами поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния поляризованного света. Петли диэлектрического гистерезиса получали на установке, собранной по известной схеме Сойера – Тауэра, работающей на синусоидальном напряжении с частотой 50 Гц.

На рис. 1 представлен спектр ^{19}F одного из исследованных сополимеров. Полное отнесение всех линий спектра очень близкого по составу сополимера приведено в работе [7]. В данном сополимере в отличие от описанного ранее [8, 9] присутствуют не только блоки ВДФ (пики *a*, *b*), но и блоки ТФЭ (пики *g*, *h*, *i* из табл. 3 в работе [7]), и при определении состава это необходимо учитывать.

Рассмотрим блок, состоящий из звеньев ТФЭ, причем в общем случае он может быть представлен в следующем виде:

$$-CH_2CF_2\overset{1}{C}F_2\overset{2}{C}F_2-\cdots-\overset{n-1}{C}F_2\overset{n}{C}F_2CH_2CF_2-,$$

где 1-я и (n–1)-я группы резонируют в области 122,5–123,2 м. д. (пики *h*, *i*), n-я группа вносит свой вклад в сигнал с хим. сдвигом 111 м. д.

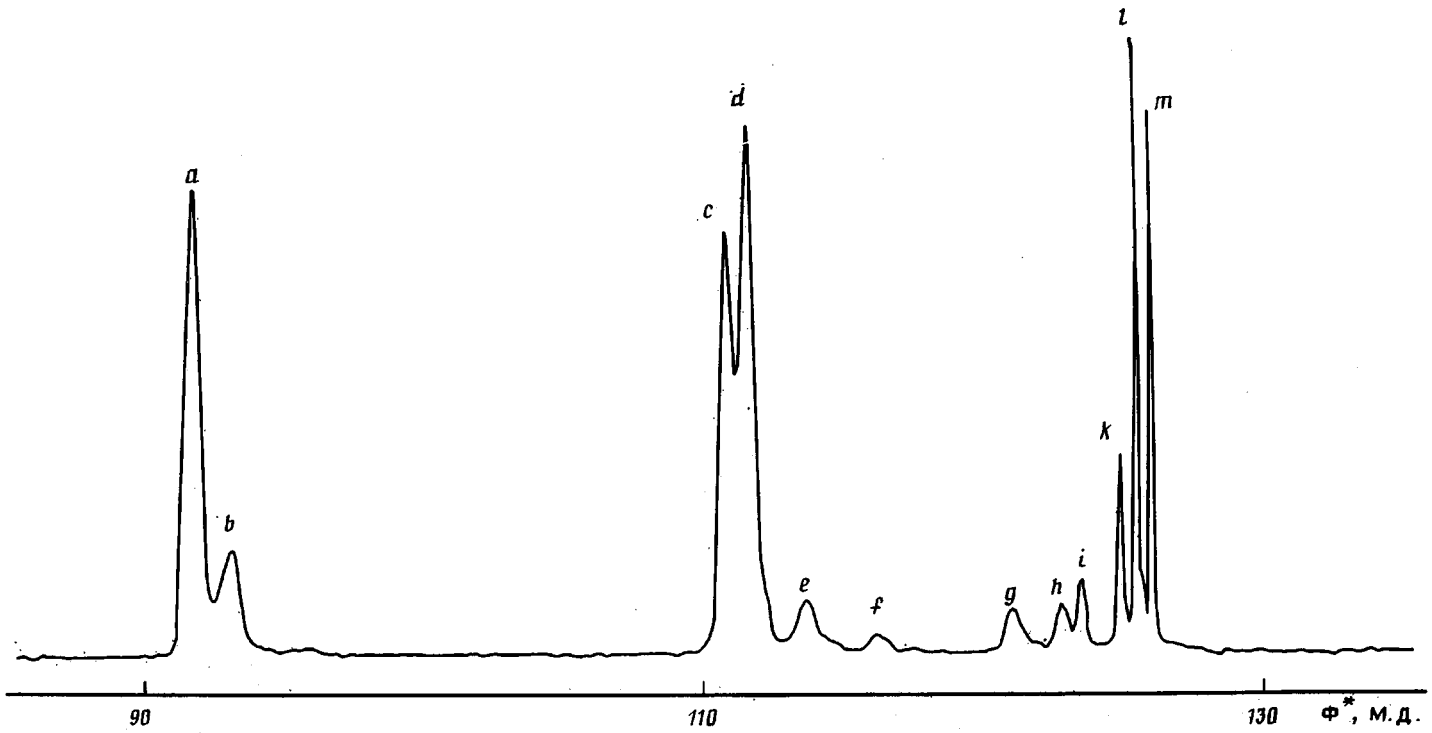

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{19}F сополимера ВДФ – ТФЭ состава 71 : 29

(пик d). Остальные группы, входящие в блок, имеют линию в области 120,8 м. д. (пик g). Отсюда видно, что при увеличении количества звеньев в блоке ТФЭ растет интенсивность линии g, а линии h, i и d останутся без изменений. При этом отношение числа атомов, резонирующих в области 120,8 м. д., к числу атомов, резонирующих в области 122,5—123,2 м. д., равно 1 : 2 при блочности 2; 3 : 2 при блочности 3; 5 : 2 при блочности 4 и т. д. Таким образом, соотношение интегральной интенсивности пиков g и h, i в общем виде можно выразить формулами

$$S_g/S_{h,i} = \frac{1}{2} + (N_\text{Т} - 2), \quad N_\text{Т} = 1{,}5 + S_g/S_{h,i}, \tag{1}$$

где S — интегральная интенсивность линии или области спектра, о чем свидетельствует индекс, $N_\text{Т}$ — количество последовательно присоединенных звеньев ТФЭ (блочность, $N_\text{Т} \geqslant 2$).

Зная блочность ТФЭ, можно рассчитать вклад блоков в общее содержание ТФЭ в сополимере. Для этого необходимо интегральную интенсивность линий h, i разделить на два, так как в этой области резонируют всегда две CF_2-группы, и умножить на количество звеньев в блоке $N_\text{Т}$. Тогда интегральная интенсивность одного атома фтора, принадлежащего звену ТФЭ, равна

$$\alpha = \frac{S_{k-m} + {}^1/_2 S_{h,i} N_\text{Т} + {}^1/_2 (S_l - S_f)}{2} \tag{2}$$

Интегральная интенсивность одного атома фтора, принадлежащего звену ВДФ, будет иметь вид

$$\beta = \frac{S_{a-d} + 2S_f - {}^1/_2 S_{h,i} - S_{k-m}}{2} \tag{3}$$

Содержание мономеров в сополимере составляет

$$[\text{ТФЭ}] = \alpha \frac{100}{\alpha + \beta} \text{ мол.\%} \tag{4}$$

$$[\text{ВДФ}] = \beta \frac{100}{\alpha + \beta} \text{ мол.\%} \tag{5}$$

Количество блочного ТФЭ [Б] в общем содержании ТФЭ можно вычислить по формуле

$$[\text{Б}] = \frac{({}^1/_4 S_{h,i} N_\text{Т})\,[\text{ТФЭ}]}{\alpha} \text{ мол.\%} \tag{6}$$

Содержание «неправильных» присоединений [Н] ВДФ составляет

$$[\text{Н}] = \frac{{}^1/_2 S_f [\text{ВДФ}]}{\beta} \text{ мол.\%} \tag{7}$$

Были исследованы сополимеры трех типов ВДФ — ТФЭ, различающихся по характеристической вязкости [η]. Какой-либо закономерности изменения параметров микроструктуры из ЯМР ^{19}F в зависимости от [η] не обнаружено. Значения ТФЭ, рассчитанные по формуле (4), меняются в пределах 28—30 мол.%, причем в состоянии диад ($N_\text{Т}=2$) находится от 4,3 до 5,5 мол.%. Количество дефектов «голова к голове» [Н], оцененных с помощью формулы (7), меняется в пределах 2,2—2,9 мол.% в предположении, что содержание ВДФ принято за 100%.

Таким образом, в сравнении с сополимером состава 94 : 6 [8, 9] в данном случае отмечено появление заметного количества диад и снижение числа дефектов «голова к голове» в блоках ВДФ. Не исключено, что это обстоятельство является одной из причин появления заметных изменений и в ИК-спектрах (рис. 2) исследуемого сополимера в сравнении с ранее изученным [2, 3, 9—11]. Так, отмечено появление новых полос 108, 589, 915 см$^{-1}$. Кроме того, ряд полос, характерных для известных конформаций, имеет небольшое смещение в высокочастотную область. Полоса 442 см$^{-2}$,

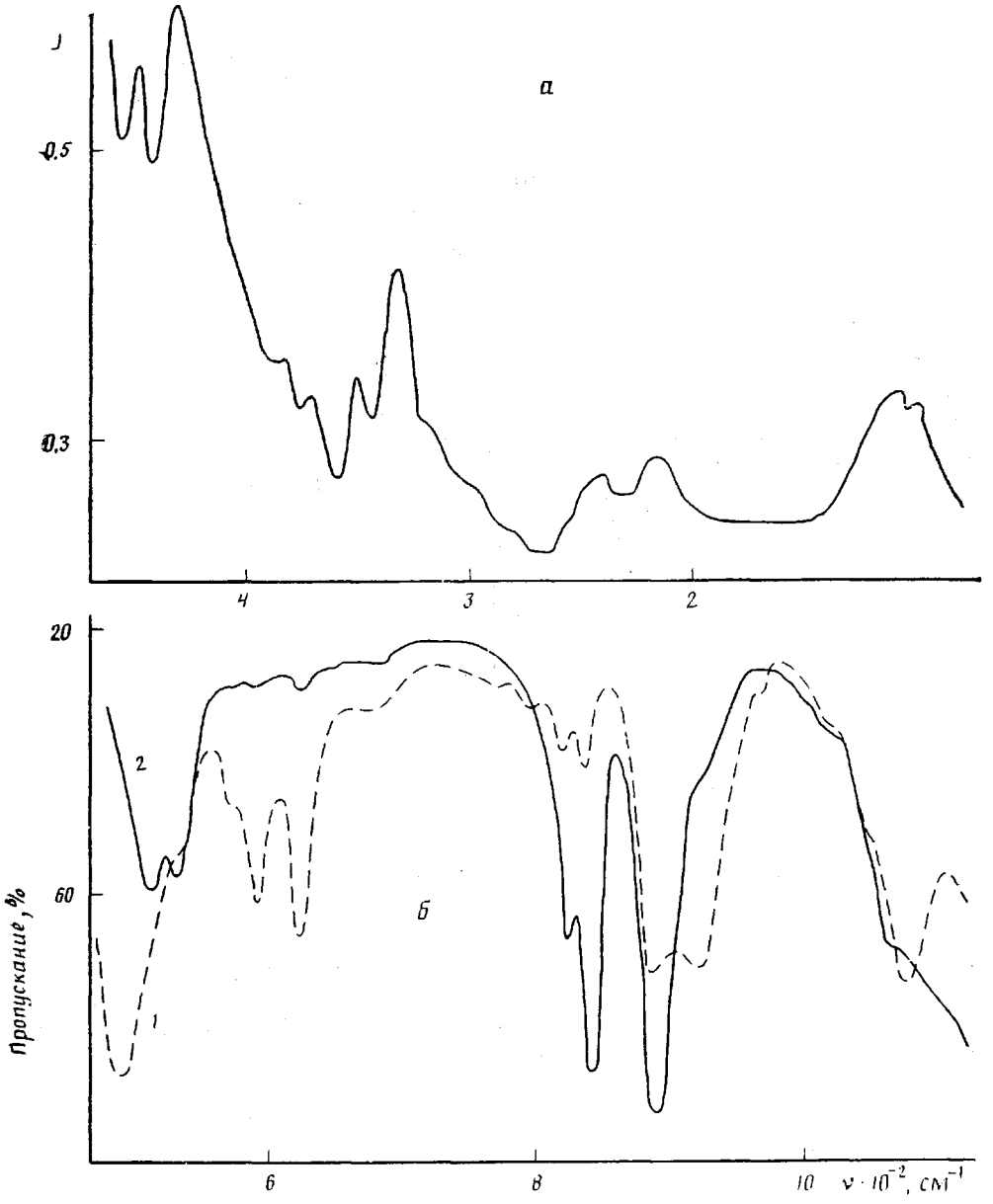

Рис. 2. ИК-спектр в низкочастотной (*а*) и среднечастотной (*б*) областях изотропных (*а*) и ориентированных (*б*) пленок сополимера ВДФ : ТФЭ=71 : 29; *а* – образец получен кристаллизацией из ацетона; *б*: *1* – вектор E || оси вытяжки, *2* – вектор E ⊥ оси вытяжки; температура вытяжки 77°, кратность вытяжки 5

характерная для конформации плоского зигзага в сополимере состава 71 : 29, имеет максимум при 448 см$^{-1}$, полоса 811 см$^{-1}$, характерная для конформации $T_3GT_3G^-$ – 822 см$^{-1}$, полоса 612 см$^{-1}$ для конформации $TGTG^-$ – при 620 см$^{-1}$. Наряду с этим отмечено существование ряда полос, наблюдаемых в гомополимере и в сополимере ВДФ : ТФЭ=94 : 6: для конформации $TGTG^-$ – 100, 214, 532 см$^{-1}$, для конформации $T_3GT_3G^-$ – 430 см$^{-1}$ и для плоского зигзага – 510 и 840 см$^{-1}$. Все сказанное означает, что в отмеченных сополимерах состава 71 : 29 присутствуют конформеры, характерные для α-, β- и γ-полиморфных модификаций. Этот результат согласуется со сходным выводом [12] для сополимеров сходного состава.

С помощью рентгенографических, диэлектрических и калориметрических методов в сополимерах ВДФ – ТФЭ различного состава (в том числе и сходного с исследованным в настоящей работе) обнаружено существо-

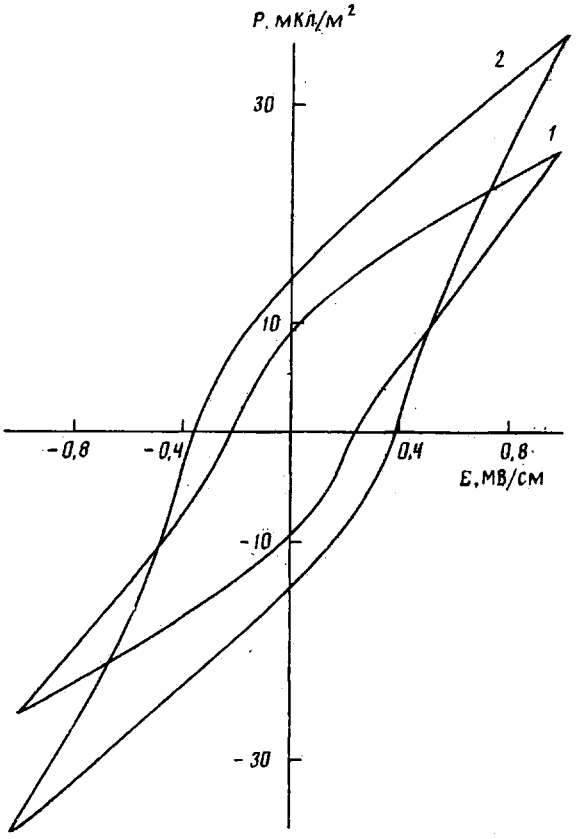

Рис. 3. Петли гистерезиса двух изотропных пленок ВДФ – ТФЭ состава 71 : 29. ε'=7,6 (*1*); 8,6 (*2*)

вание перехода Кюри [13–16]. В этой связи в исследуемых сополимерах следует ожидать возникновения петель гистерезиса, которые, как показано ниже, действительно наблюдаются. Акцент данной части работы смещен в сторону проверки в изучаемых соединениях справедливости высказанного ранее соображения [4–6] о роли морфологии и характера текстуры в ПВДФ и в сополимерах ВДФ : ТФЭ=94 : 6 на сегнетоэлектрические характеристики. Было показано, что для сополимера с 6 мол.% ТФЭ, несмотря на кристаллизацию в полярной β-фазе, в изотропной пленке достаточно высокой степени кристалличности не удается получить петли гистерезиса вплоть до наступления пробоя [6], и только перевод пленки в состояние с морфологией несовершенных сферолитов при уменьшении в ней степени кристалличности позволил получить при поле вблизи пробоя петлю гистерезиса с достаточно высокими значениями P_r и P_s. Для всех исследованных изотропных пленок сополимеров состава 71 : 29 (кристаллизованных как из расплава, так и из раствора) удавалось получить петли гистерезиса, хотя их параметры (P_r и P_s) могли различаться. На рис. 3 показаны для примера две петли для изотропных пленок, различающихся величиной диэлектрической проницаемости ε'. Как видно, пленки с более высокой ε' при одинаковых амплитудах внешнего поля характеризуются более высокими значениями P_r и P_s. Это качественно согласуется со сходным выводом и для пленок состава 34 : 6 [6]. В пленках типа 2 на рис. 3 морфология характеризуется сосуществованием структур в виде анизотропных стержней и сферолитов, причем размеры последних могут достигать больших величин, хотя их концентрация невелика. Отсюда следует, что формирование надмолекулярных структур в изотропных сополимерах состава 71 : 29 не препятствует формированию в них петель гистерезиса. Причиной этого может служить наличие в цепях специфических дефектов в форме диад, которые обнаружены методом ЯМР ^{19}F.

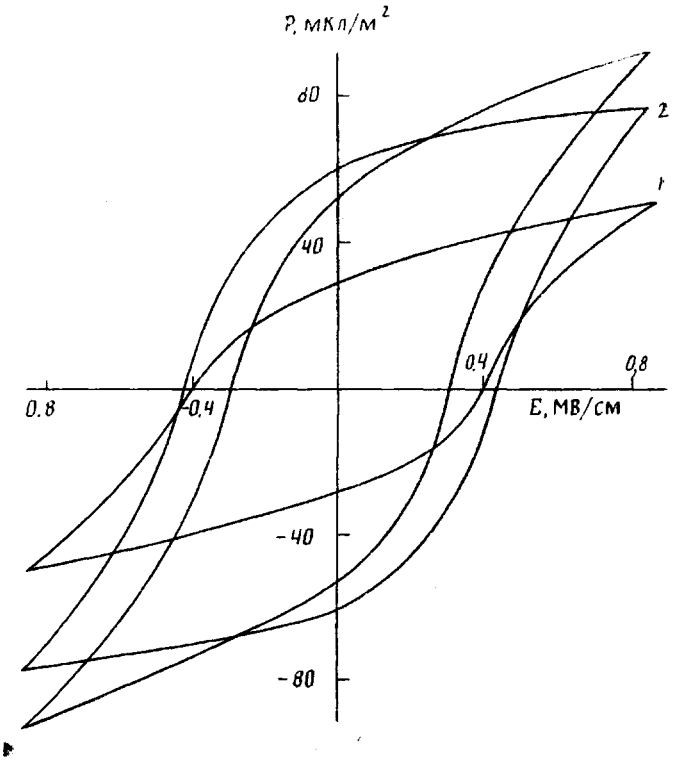

Рис. 4. Петли гистерезиса для изотропной (*1*) и текстурированных пленок ВДФ – ТФЭ состава 71 : 29 с $\Delta n=9{,}8\cdot10^{-3}$ (*2*) и $31{,}0\cdot10^{-3}$ (*3*)

Далее ставилась цель проследить более подробно роль создания текстуры в пленке для сегнетоэлектрических характеристик. На рис. 4 сравниваются три петли гистерезиса для изотропной пленки, полученной кристаллизацией из раствора в ацетоне, и двух текстурированных пленок с различной степенью ориентации. Пленки 1 и 2 подобраны так, что у них были примерно одинаковы диэлектрические проницаемости (соответственно 9,4 и 9,3), поэтому на них удобно проследить роль текстуры в чистом виде. Из сравнения этих петель видно, что переход от изотропного состояния к предварительно ориентированному (кривая *2*), сопровождается заметным повышением как P_r, так и P_s. Пленка 2 характеризуется невысокой средней ориентацией, оцениваемой величиной ДЛП $\Delta n=9{,}8\cdot10^{-3}$, тем не менее налицо явное повышение обоих отмеченных параметров по сравнению с пленкой 1. Пленка 3 характеризуется существенно большей величиной средней ориентации ($\Delta n=31{,}0\cdot10^{-3}$), однако по отношению к пленке 2 наблюдается только небольшое повышение P_s и далее некоторое снижение P_r. Противоречий здесь нет, так как текстурированные пленки 2 и 3 получены из различных изотропных заготовок. Это обстоятельство является, на наш взгляд, далеко не маловажным. Действительно, структура и морфология изотропных пленок рассматриваемого класса полимеров проявляет себя как в процессе кинетики деформации [11, 17], так и на структуре текстурированных из них пленок [9, 17]. Более того, на примере сополимеров ВДФ : ТФЭ=94 : 6 показано [6], что характеристики изотропных заготовок сказываются и на сегнетоэлектрических параметрах. Подобная ситуация может иметь место и в случае пленок 2 и 3.

На рис. 5 представлены полевые зависимости P_r и P_s двух пленок рассматриваемых сополимеров, одна из которых (кривая *1*) находилась в предварительно ориентированном состоянии. Отчетливо видно, что область возникновения нелинейного поведения в ней существенно сдвинута к более низким полям, что было ранее отмечено как для гомополимера [5], так и для сополимера ВДФ : ТФЭ=94 : 6 [5, 6]. Это же обстоятельство можно видеть и на другой серии пленок ВДФ : ТФЭ=71 : 29, приведенной

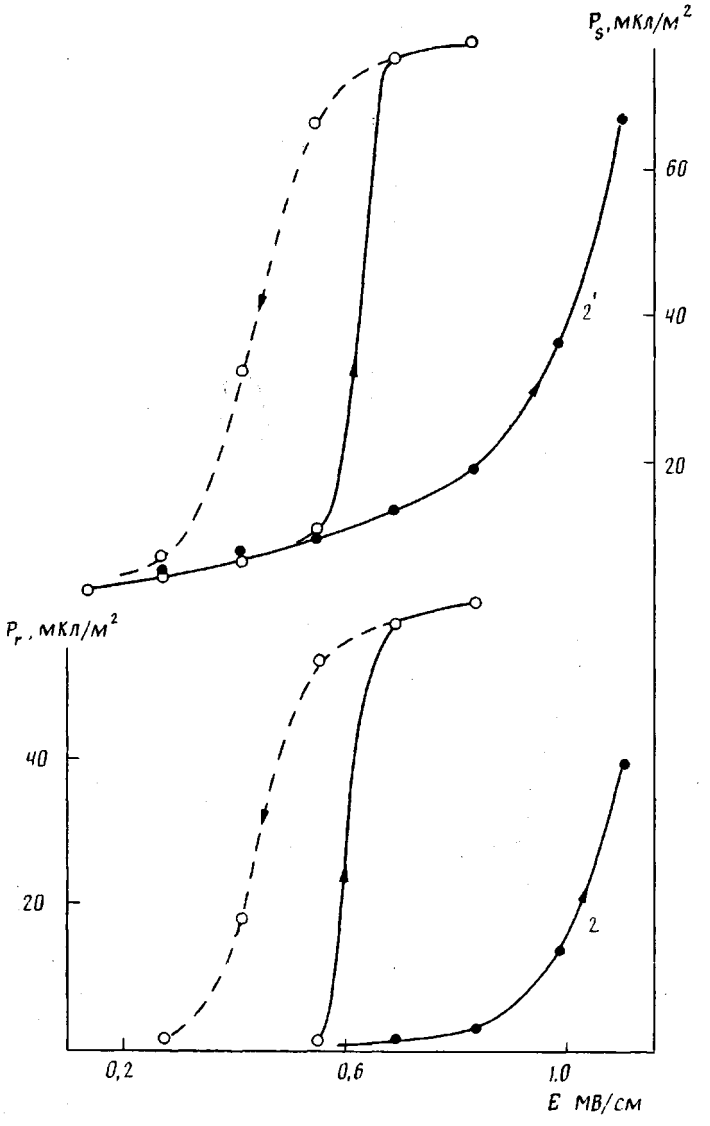

Рис. 5. Полевые зависимости P_r и P_s для предварительно ориентированной (*1, 1'*) и изотропной (*2, 2'*) пленок ВДФ – ТФЭ состава 71 : 29

на рис. 6. Видно, что одноосная вытяжка изотропной пленки до кратности вытяжки $\lambda=5$ при $T_в=77°$, сопровождаемое существенным увеличением диэлектрической проницаемости в слабых полях (с 7,6 до 12,3), также приводит к сильному смещению области формирования сегнетоэлектричества к низким полям. Описанное здесь и в более ранних работах [5, 6] повышение диэлектрической проницаемости при создании текстуры в изотропных пленках ПВДФ и его сополимеров отмечено большим числом авторов и ранее [18–21] при исследовании процессов диэлектрической релаксации.

Могут быть две причины отмеченного явления. В анизотропной пленке диэлектрическая проницаемость описывается не нулевыми компонентами тензора ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}. При направлении 1 вдоль вытяжки, а 3 — по нормали к поверхности пленки величина степени кристалличности X также оказывается анизотропной величиной. В изотропной пленке, имеющей текстуру поликристалла, имеем дело с усредненным по разным направлениям значением X. При переходе к одноосно-вытянутому состоянию, которое часто характеризуется аксиальной симметрией $X_1 \neq X_3 = X_2$, так же как

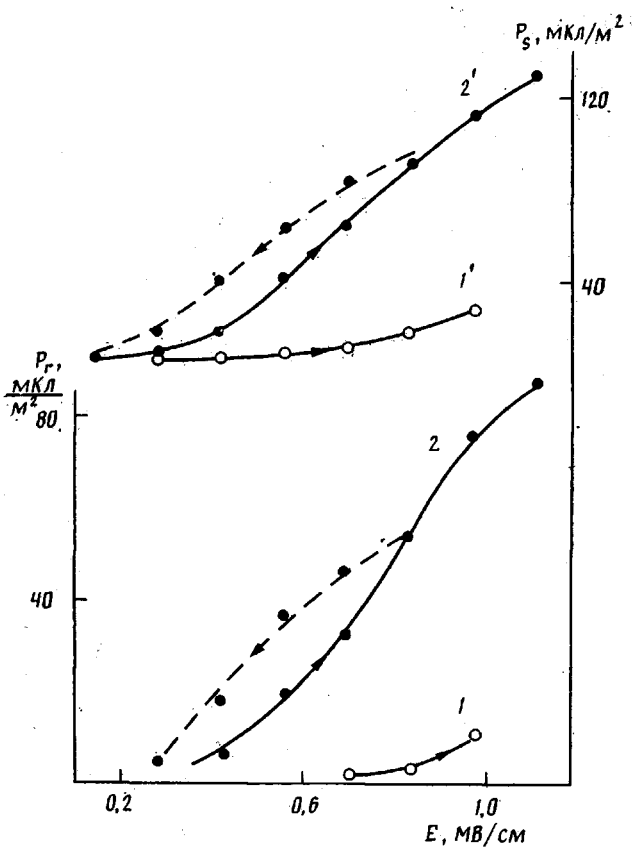

Рис. 6. Полевые зависимости P_r и P_s для изотропной (*1*, *1'*) и одноосно вытянутой из нее (*2*, *2'*) пленок ВДФ – ТФЭ состава 71 : 29; $T_в$=77°; λ=5; Δn=31,0·10^{-3}; ε_{33}=12,3

$\varepsilon_{11} \neq \varepsilon_{33} = \varepsilon_{22}$. В этой связи для оценки роли степени кристалличности для сегнетоэлектрических параметров изотропных и одноосно-вытянутых пленок следует сравнивать усредненное значение X и X_3. Оценка последнего представляет достаточные сложности, поэтому сравнение роли степени кристалличности корректно провести на изотропных образцах. В нашем случае оно представлено на рис. 3, где образцу с более высокой ε' (более низкой X) соответствуют более высокие значения P_r и P_s. Сходные эффекты наблюдали и для сополимеров состава 94 : 6 [6].

Как нами ранее отмечено, роль аморфной фазы в рассмотренных явлениях обусловлена тем обстоятельством, что при температуре опыта (20°) податливость аморфной фазы примерно на порядок выше, чем кристаллической. Поэтому в поле в первую очередь разворачиваются диполи цепей именно аморфной фазы. При наличии в ней проходных цепей вращение последних будет инициировать соответствующие повороты цепей, входящих собственно в кристалл, так как данные участки связаны ковалентными связями. Можно предположить, что для максимальных значений P_r в этом случае требуется определенное соотношение обеих фаз, а тонкие детали строения межфазных областей могут играть в данных явлениях заметную роль.

Отмеченное выше увеличение диэлектрической проницаемости при одноосной вытяжке может быть следствием двух причин — снижения степени кристалличности и различия значений продольной и поперечной составляющих дипольного момента μ на мономерное звено. Представляется, что вторая причина более важна. Действительно, при вытяжке до достаточно высоких значений λ оси *c* кристаллитов и цепи аморфной фазы имеют тенденцию располагаться преимущественно вдоль линии приложения силы. Поэтому поперечные составляющие $\mu(\mu_\perp)$ ориентированы в на-

правлениях 2 и 3, если текстура имеет аксиальную симметрию. При приложении поля в направлении 3 (как в нашем случае) участки цепи с $\mu_\perp$, не совпадающим с этим направлением, будут вращаться вокруг оси цепей, обеспечивая минимум потенциальной энергии диполя. Такие вращения в аморфной фазе в условиях развитой кооперативной подвижности могут реализоваться и при слабых полях, так как при этом преодолеваются достаточно слабые межмолекулярные связи. Этим обстоятельством можно объяснить возникающую анизотропию диэлектрического поглощения в ориентированных образцах ПВДФ при приложении поля вдоль и поперек направления вытяжки [22, 23]. В обоих случаях диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре для второго варианта всегда оказывалась выше, чем для первого, что согласуется с полученными данными и развиваемыми представлениями.

Соображения, вытекающие из такой модели, справедливы и для собственно кристаллитов, только поля, требуемые для таких процессов, должны быть более высокими по причине более сильных межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Таким образом, создание текстуры в изотропных пленках указанных соединений обеспечивает предпосылки для облегчения процессов вращений цепей аморфной и кристаллической фаз, имеющих высокое значение $\mu_\perp$ при приложении поля в направлении 3. Это качественно согласуется с отмеченным здесь и ранее [5, 6] фактом смещения области возникновения нелинейности электрических свойств при переходе от изотропных пленок к текстурированным.

Обобщая представленные данные, можно сформулировать общие черты поведения в сильных полях указанных сополимеров и ранее исследованных гомополимеров [5] и сополимеров состава 94 : 6 [5, 6]. Во всех случаях создание в пленке текстуры приводит к росту диэлектрической проницаемости и смещает область возникновения нелинейности к более низким полям. Микроструктура и морфология исходных (изотропных) для текстурирования пленок может сказываться на сегнетоэлектрических характеристиках последних, что надо учитывать при сравнении параметров ориентированных пленок, полученных из различных изотропных заготовок.

Можно отметить и определенные различия в сополимерах исследуемого состава. Анализ всех (изотропных и текстурированных) пленок показывает, что область полей, где возникает сильная нелинейность электрической индукции в зависимости от поля и появляется остаточная поляризация, оказывается максимальной для ПВДФ и снижается при введении 6 мол.% ТФЭ [5]. Как показывают данные настоящей работы, при увеличении доли ТФЭ до 29 мол.% происходит дальнейшее снижение указанных полей. Судя по температурной зависимости ε' в слабых полях, можно видеть, что область максимума также смещается к более низким температурам [4]. Это можно отнести как к увеличению в цепи числа групп ТФЭ, так и к возникновению в ней специфических дефектов в форме диад.

Кроме того, эффект памяти в рассматриваемых сополимерах, когда сравниваются значения P_r и P_s в режиме первоначального повышения амплитудного значения поля и последующего его снижения (рис. 5, 6 кривые *1*, *1'*, *2*, *2'*), также проявляется различно. В среднем для сополимера состава 71 : 29 гистерезис выражен слабее, чем для гомополимера [5] и для сополимера ВДФ : ТФЭ=94 : 6 [5, 6]. Опять же наблюдается сходная корреляция и по величине температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости в слабых полях, получаемых в режимах нагревания и охлаждения [4]. Эти характеристики, на наш взгляд, должны быть функцией количества внутримолекулярных дефектов, искажающих дальний порядок вдоль цепи для электрически активных блоков ВДФ. В нашем случае ими могут быть дефекты присоединения «голова к голове». Как показано выше, их число заметно ниже в случае сополимера состава 71 : 29, нежели 94 : 6 [8, 9]. Если принимать концепцию роли дефектов в гистерезисных явлениях [24], то отмеченная нами корреляция может иметь разумное обоснование.

Выражаем признательность Б. В. Локшину за съемки ИК-спектров в низкочастотной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Глухов В. А., Соколов В. Г., Саидахметов М. А.*// Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382.
2. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Овчинников Ю. К., Трофимов Н. А., Локшин Б. В.*// Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
3. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Мадорская Л. Я., Локшин Б. В.*// Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
4. *Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Зубков В. М.*// Тез. докл. I Всесоюз. совещ. «Диэлектрические материалы в экстремальных условиях». Т. 1. Суздаль, 1990. С. 257.
5. *Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Зубков В. М.*// Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 530.
6. *Кочервинский В. В., Соколов В. Г.*// Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8.
7. *Мурашева Е. М., Шашков А. С., Донцов А. А.*// Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 632.
8. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Мурашева Е. М., Овчинников Ю. Ю., Трофимов Н. А., Локшин Б. В.*// Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.
9. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Островский Б. И., Кузнецова С. Ю.*// Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2311.
10. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Локшин Б. В.*// Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 282.
11. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В.*// Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
12. *Чглан В., Ян Д.*// Иньюн хуасюэ. 1989. Т. 3. № 6. С. 64.
13. *Lovinger A. J.*// Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1529.
14. *Lovinger A. J., Johnson G. E., Bair H. E., Auclerson E. W.*// J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 9. P. 2412.
15. *Cais R. E., Lovinger A. J., Davis D. D., Kometani J. M.*// Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 1. P. 302.
16. *Lovinger A J., Davis D. D., Cais R. E., Kometani J. M.*// Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1491.
17. *Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Островский Б. И.*// Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 154.
18. *Peterlin A., Holbrook-Elwell J. D.* // J. Mater. Sci. 1967. V. 2. № 1. P. 1.
19. *Koizumi N., Yano S., Tsunashima K.* // J. Polymer Sci. B. 1969. V. 7. № 1. P. 59.
20. *Kakutani J.*// J. Polymer Sci. A-2. V. 8. № 7. P. 1177.
21. *Marcus M. A.*// IEEE. Trans. Elec. Insul. 1986. V. 21. № 3. P. 519.
22. *Сажин Б. И., Эйдельнант М. П., Шульгин О. И.*// Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 384.
23. *Baird M. E., Blackbord P., Delf B. W.*// J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 7. P. 1248.
24. *Moreira R. L., Almairac R., Latour M.*// J. Phys. Condens. Mater. 1989. V. 1. № 27. P. 4273.

Филиал института атомной энергии
им. И. В. Курчатова

Поступила в редакцию
27.11.90

V. V. Kochervinskii, Ye. M. Murasheva

MICROSTRUCTURE AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF COPOLYMERS OF VINYLIDENE FLUORIDE WITH TETRAFLUOROETHYLENE OF THE 71 : 29 COMPOSITION

Summary

Microstructure of copolymers of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene of the 71 : 29 composition is shown by the ^{19}F NMR method to be characterized by the presence of 5 mol% of diads in the tetrafluoroethylene blocks. The fraction of the «head-to-head» defects in vinylidene fluoride blocks is equal to 2.5 mol%. Copolymers films have the ferroelectrical properties both in isotropic and textured states. For the last case the region of fields of manifestation of nonlinear electrical properties is displaced to lower values. The decrease of the fraction of the «head-to-head» defects in vinylidene fluoride blocks is assumed to be responsible for the weakening of «memory» effects in temperature-field studies of ferroelectricity in compounds under study.