

УДК 678.01:53+678.13+678.744+678.746

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СОПОЛИМЕРАХ
n-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ*Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев*

Исследования диэлектрических потерь и поляризации полиметилметакрилата и следующих за ним полимергомологов — этилметакрилата и пропиолметакрилата — обнаружили существование дипольно-групповой релаксации карбонильной группы, которая осуществляется в полимерах в стеклообразном состоянии вместе с локальными перемещениями основной углеродной цепи [1, 2].

В сочетании с результатами аналогичного рассмотрения сopolимеров метилметакрилата [3] и метилакрилата [4] со стиролом полученные данные позволили заключить, что времена релаксации карбонильных групп в полиалкилметакрилатах ($\tau_{C=O}$) в основном определяются стерическим влиянием группы $-\text{CH}_3$, примыкающей к главной цепи, и поэтому не зависят от длины боковой цепи. Вследствие этого предполагалось, что в поли-*n*-бутилметакрилате (ПБМА) время релаксации дипольно-групповых потерь окажется близким τ дипольно-сегментальной релаксации. Наличие совмещения областей $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольных потерь группового и сегментального типа появляется в ходе температурной (или частотной) зависимости $\text{tg } \delta$ как некоторая асимметрия формы максимума.

Изучение молекулярной релаксации сopolимеров БМА с неполярной компонентой (стиролом) имело своей целью, во-первых, исследовать специфику влияния метильной группы главной цепи на дипольно-групповую релаксацию в условиях полимера с длинной боковой цепью и, во-вторых, определить закономерности дипольных потерь в сopolимерах при температурах, намного превышающих температуру стеклования.

Методика эксперимента и приготовления образцов

Были исследованы температурно-частотные зависимости угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' сopolимеров БМА со стиролом, состав которых приведен в таблице.

Состав и n_D сopolимеров БМА со стиролом

Свойства сopolимеров	Сополимеры						
	ПСТ	БМ-19	БМ-38	БМ-48	БМ-67	БМ-82	ПБМА
Молярная концентрация БМА	0	19,2	38,5	48,4	67,4	82,5	100
Показатель преломления n_D , $T = 20^\circ$	1,588	1,560	1,545	1,533	1,514	1,503	1,484

ПБМА и ПСТ имеют одинаковую плотность — 1,06 г/см³, поэтому плотность всех образцов сополимеров также оказывается одинаковой и равной 1,06 г/см³.

Все исследуемые материалы были освобождены от низкомолекулярных примесей путем переосаждения из бензольных растворов метанолом. Затем применяли вакуумную сушку (10^{-2} мм рт. ст.) при 40—70°. Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' образцов сополимеров вели в интервале температур от —140 до +290° при частотах от 20 до $5 \cdot 10^8$ Гц. Методика проведения электрических измерений была описана ранее [5—7].

В качестве образцов для измерений при частотах 20 Гц — 80 мГц были использованы пленки толщиной 100—150 мк, полученные выщариванием бензольных растворов на металлической подложке с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса. Температуру сушки постепенно повышали до значений на 15—20° выше T_c . Электроды — серебро, нанесенное распылением в вакууме. Высокочастотные измерения были выполнены на образцах в виде плоскопараллельных дисков толщиной 2,1 и 2,18 мк, вырезанных из прессованного и отожженного материала.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПБМА и его сополимеров со стиролом при частотах 20, 60, 400 и 2500 Гц. При переходе от ПБМА к сополимерам с увеличивающимся содержанием стирола со стороны низких температур появляется вторая область $\operatorname{tg} \delta$ макс., которая может рассматриваться как потери дипольно-группового типа. По аналогии с диэлектрической релаксацией в предыдущих гомологах эта область дипольно-групповых потерь приписывается движению кинетической единицы, образованной группой $C=O$ совместно с примыкающими к ней атомами главной и боковой цепей. Введение стирола снижает температуру максимума $\operatorname{tg} \delta$ этой области, следовательно, уменьшает времена релаксации, увеличивая подвижность карбонильных групп. Однако, как было показано, это не связано с ослаблением дипольного взаимодействия при пространственном разделении полярных групп фенильными кольцами. Решающим фактором является уменьшение торможения в результате снижения количества групп CH_3 главной углеродной цепи [3, 8]. Таким образом, анализ температурных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ сополимеров БМА со стиролом позволяет заключить, что дипольно-групповая релаксация групп $C=O$ в ПБМА действительно существует, но связанные с ней диэлектрические потери при звуковых частотах практически совпадают по температурному расположению с областью $\operatorname{tg} \delta$ макс дипольно-сегментальных потерь, вызывая лишь некоторую асимметрию формы максимума кривой $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$.

Область $\operatorname{tg} \delta$ макс дипольно-сегментальных потерь, обусловленная переходом в высокоэластическое состояние, при увеличении концентрации стирола в макрополимере сдвигается в сторону высоких температур. Это согласуется с ростом T_c сополимера под влиянием растущего с концентрацией влияния звеньев стирола на свойства макрополимера. (За температуру стеклования мы принимаем ту, при которой время релаксации сегментов цепи равно $\tau = 1 / 2\pi f$ при $f = 1$ Гц.)

Зависимость T_c от состава сополимера представлена на рис. 2. Эта зависимость имеет нелинейный характер [9, 10], что свидетельствует о неаддитивности свойств компонент в сополимерах БМА со стиролом. Наиболее резкое изменение T_c наблюдается при увеличении содержания БМА от 40 до 70% (молярных). На этом графике нанесены значения $\operatorname{tg} \delta$ макс дипольно-сегментальных потерь, взятые из хода $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ при частотах 20 и 2500 Гц. При небольшом содержании БМА (до 60%) максимальные величины $\operatorname{tg} \delta$ сополимеров линейно возрастают с увеличением содержания полярной компоненты. Затем линейность нарушается и появляется тенденция к уменьшению значений $\operatorname{tg} \delta$ макс. Однако пик, наблюдаемый в ходе кривой 1 для 20 Гц, оказывается замаскированным в случае кривой 2 (2500 Гц) вследствие прогрессирующего с частотой и концентрацией БМА наложения на дипольно-сегментальные потери области дипольно-групповых потерь.

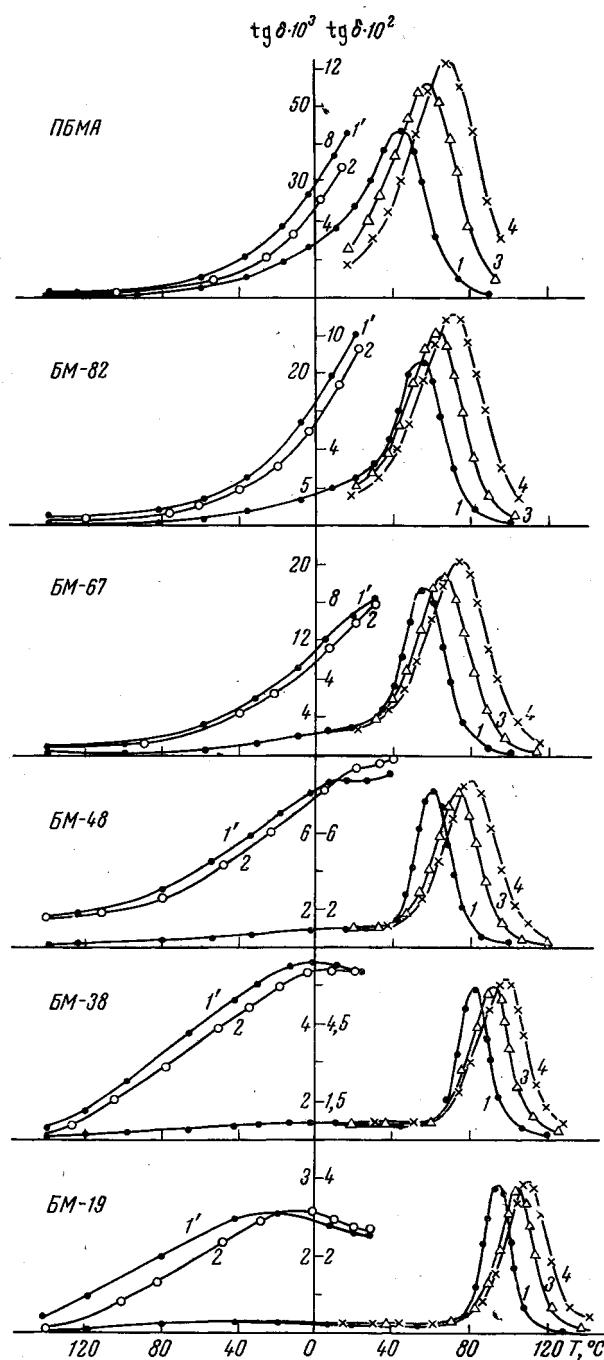


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ПБА и его сополимеров со стиролом при частотах соответственно: $1'$ и 1 — 20 гц , 2 — 60 гц , 3 — 400 гц , 4 — 2500 гц

Масштаб кривых $1'$ и 2 отложен с левой стороны оси

По наклонам прямолинейных участков функций $\lg f_m = \phi(1/T)$, где f_m — частота максимума ε'' при данной температуре T (рис. 3), были рассчитаны энергии активации дипольно-сегментальных потерь ($U_{д.с.}$) рассматриваемых сополимеров. Значения $U_{д.с.}$ в зависимости от состава также даны на рис. 2. Аналогично ходу изменения T_c и $\tg \delta_{\max}$ величина $U_{д.с.}$ остро меняет характер своей зависимости от состава в области 40—60% содержания БМА.

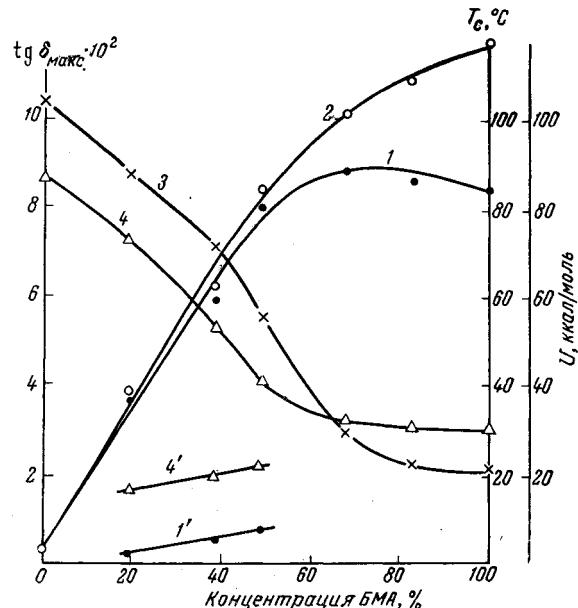


Рис. 2. Зависимости $\tg \delta_{\max}$ (1'—20 г/у и 2—2500 г/у), T_c (3) и энергии активации U (4', 4) от концентрации БМА в сополимере:

1, 2, 3 и 4 — дипольно-сегментальные потери, 1' и 4' — дипольно-групповые потери

Благодаря близости значений скоростей сополимеризации БМА и стирола в рассматриваемых образцах сополимеров должно соблюдаться статистическое распределение компонент в молекуле, особенно если учесть, что конверсия при их получении не превышает 15 %. При статистическом распределении звеньев БМА и стирола в макроцепи в области молярных соотношений 50 : 50 можно предполагать, что каждое звено БМА граничит по обе стороны с монозвеньями стирола.

Неаддитивность свойств компонент в сополимерах БМА со стиролом начинает проявляться тогда, когда вследствие увеличения содержания БМА исчезает правильность чередования разнородных звеньев по одному и появляются участки, содержащие несколько моноединиц БМА подряд. Дипольно-сегментальные потери, как известно, являются результатом движения полярных групп, которое сопровождается перемещением сегментов макромолекулы. В поликалкилметакрилатах это движение сводится к колебательным поворотам группы $C=O$ на сравнительно большие углы. Однако при содержании БМА более 50 % возможность таких поворотов ограничивается стерическими барьерами, создаваемыми группами CH_3 , примыкающими к главной цепи. В результате создается внутримолекулярное торможение, снижающее значения $\tg \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных потерь. В этой же области концентраций компонент сополимеров (свыше 40—50 % БМА) наблюдается замедление спада значений температуры стеклования (а следовательно, и времени релаксации сегментов) и энергии активации дипольно-сегментальных потерь.

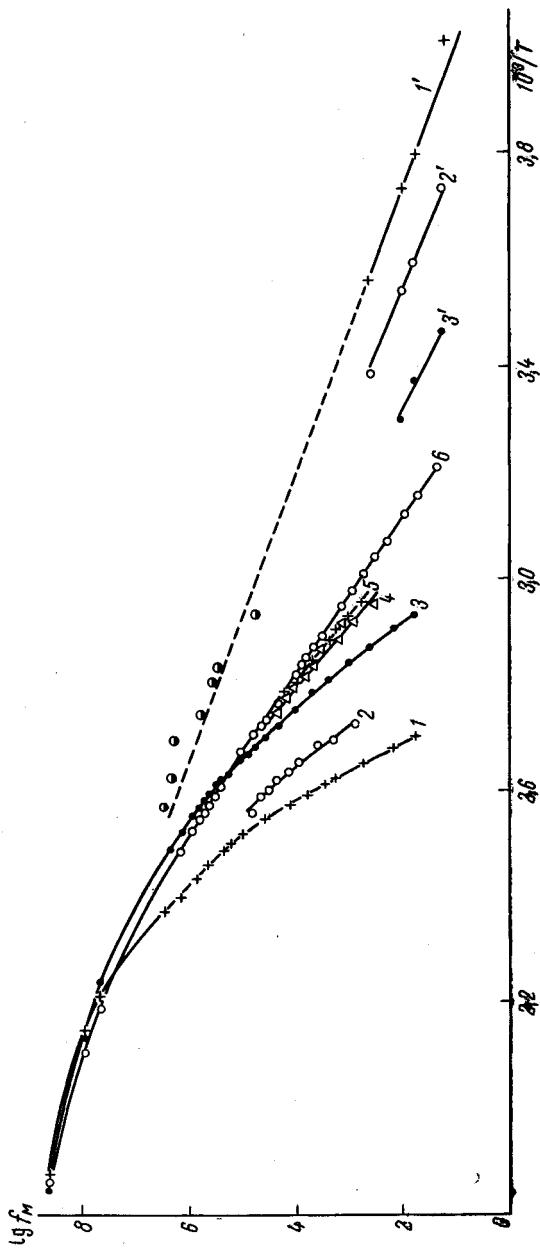


Рис. 3. Зависимость $\lg f_m = \Phi(1/T)$ дипольно-сегментальных (цифры без штрихов) и дипольно-групповых (цифры со штрихами) потерь ПБМА и его сополимеров со стиролом: 1, 1' — БМ-19, 2, 2' — БМ-38, 3, 3' — БМ-48, 4 — БМ-67, 5 — БМ-82 и 6 — ПВМА. Точки ● на продолжении прямой 1' получены из круговых диаграмм для БМ-19

По-видимому, это может быть связано с изменением характера молекулярных взаимодействий при переходе от цепи с преобладанием стирольных звеньев к цепи с преобладанием звеньев БМА, в частности, с дополнительным торможением основной углеродной цепи, вызванным стерическим влиянием тех же метиленовых групп. Указанное стерическое влияние групп CH_3 основной цепи не распространяется на значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь (рис. 2). (Для сополимеров БМА со стиролом это не очевидно, так как наблюдение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в использованном диапазоне частот оказалось возможным только при содержании БМА 50% и менее. Но в сополимерах метилметакрилата со стиролом мы наблюдаем линейное изменение этой величины при изменении содержания метилметакрилата от 0 до 100%.) Вероятно, это связано с гораздо большей ограниченностью пространства, которое требуется для колебательного движения

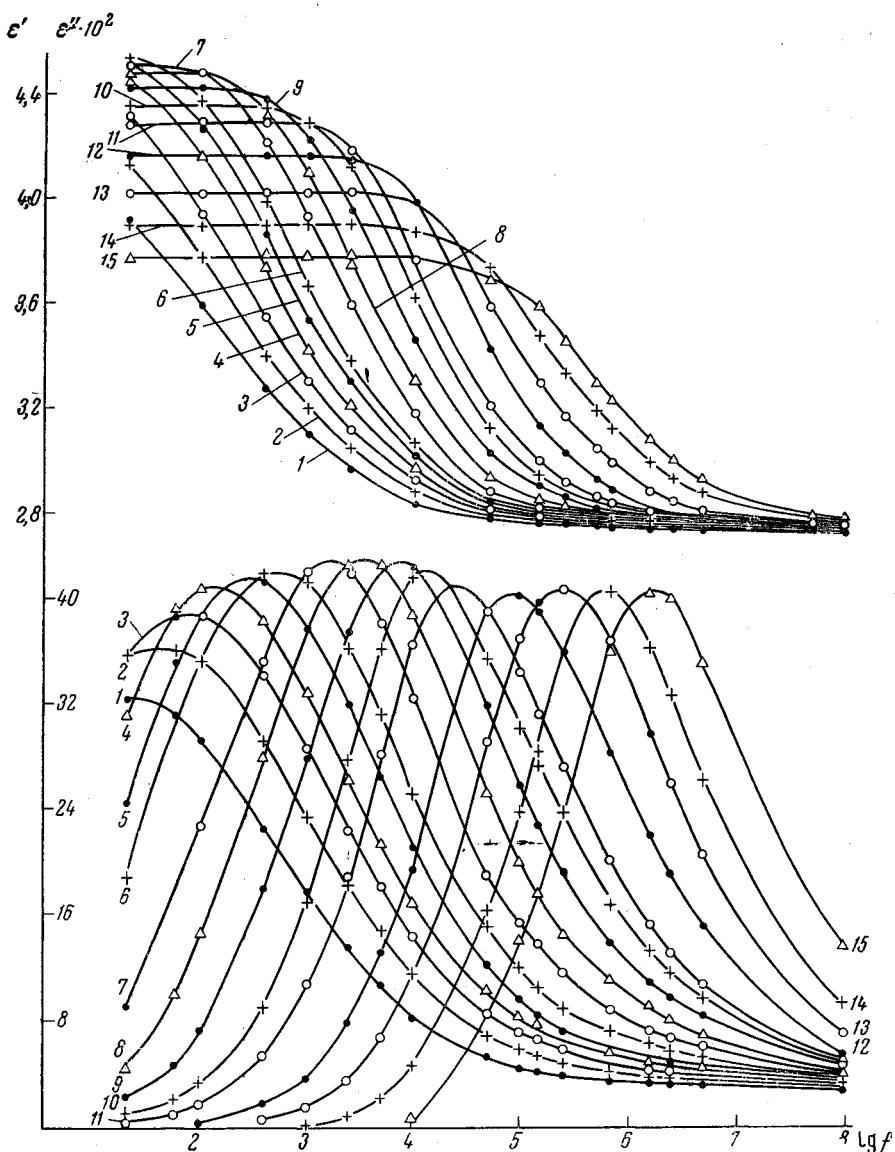


Рис. 4. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для ПБМА при температурах: 1 — 40; 2 — 44,5; 3 — 49; 4 — 53,5; 5 — 57; 6 — 60,5; 7 — 67,5; 8 — 73; 9 — 79; 10 — 85; 11 — 90; 12 — 100,5; 13 — 110; 14 — 120; 15 — 130°

групп $C=O$ в стеклообразном состоянии, так что сфера влияния метильной группы при этом не затрагивается. В то же время увеличение дипольно-групповых потерь с ростом содержания полярной компоненты (БМА или ММА) можно объяснить растущей затрудненностью локально-го движения главной цепи в стеклообразном состоянии при увеличении числа CH_3 -групп.

На рис. 4 в качестве примера дана частотная зависимость фактора потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' БМА. Кривые того же вида получены и для сополимеров, но там величина ϵ''_{\max} падает по мере уменьшения концентрации БМА. В исследованном интервале температур область ϵ''_{\max} должна быть отнесена к типу дипольно-сегментальных.

Характер изменения диэлектрической проницаемости с частотой соответствует частотному ходу фактора диэлектрических потерь, причем величина $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ падает с ростом температуры.

На рис. 3 приведены зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$, построенные для дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь по частотным кривым $\epsilon'' = \varphi(f)$ в области температур от -30° до $+270^\circ$. Прямые 1, 2, 3, соответствующие дипольно-групповым потерям, относятся к сравнительно узкому интервалу температур. (При более высоких температурах область дипольно-групповых потерь накладывается на дипольно-сегментальные потери.) Наклон этих прямых, отражающий энергию активации дипольно-групповой релаксации, уменьшается при переходе к сополимерам с меньшим содержанием БМА. Если принять, что энергия активации дипольно-группового процесса сополимеров будет линейно меняться и при содержании БМА, меньшем 19%, то путем экстраполяции ее зависимости от состава (рис. 2) мы получим 13 ккал/моль для «нулевого разбавления» БМА в сополимере со стиролом. Продолжения прямых в сторону высоких температур пересекаются вблизи той области, где имеет место слияния кривых $\lg f_m = \varphi(1/T)$ дипольно-сегментальных потерь сополимеров различной концентрации. При температурах, превышающих T_c не более чем на $50 \div 100^\circ$, наблюдается прямолинейное изменение $\lg f_m$ дипольно-сегментальных потерь от обратной температуры. При дальнейшем повышении температур проявляется кривизна этой функции, причем кривые для сополимеров с различным содержанием БМА сближаются и сливаются в одну. Наклон участка этой общей для исследованных образцов кривой в области самых высоких достигнутых нами температур составляет 11 ккал/моль. В то же время полученные нами значения $U_{\text{д.ч.}}$ сополимеров БМ-48 и БМ-38 (22,6 и 19,3 ккал/моль) оказываются большими, чем эта величина. Следовательно, нельзя сказать, что в области очень высоких температур дипольно-сегментальная релаксация сополимера (по крайней мере с высоким содержанием БМА) тождественна дипольно-групповой, как это предполагалось для полиметилакрилата [11] и полидиансебацината [12]. Если принять, что уменьшение энергии активации дипольно-сегментального процесса при высоких температурах происходит вследствие нарушения кооперативности движения сегментов макромолекул, а затем, в результате увеличения кинетической гибкости последних, за счет укорочения кинетического сегмента [13], то рассматриваемый нами пример сополимеров показывает, что кинетическая единица дипольно-группового типа не является аналогом короткого кинетического сегмента цепи, соответствующего высокой температуре.

По-видимому, процесс дипольной релаксации, наблюдаемый в полимерах при очень высоких температурах, имеет механизм отличный от дипольного-группового и, возможно, от дипольно-сегментального механизмов потерь. Этот вид дипольной релаксации соответствует специфической форме теплового движения макромолекул в конденсированном состоянии при очень высоких температурах, когда вследствие скольжения узловых переплетений может иметь место относительное смещение больших участков макроцепей [15, 16] или нарушения надмолекулярных образований.

Наблюдаемая дипольная релаксация ПБМА в разбавленных растворах имеет энергию активации 4—6 ккал/моль [14]. Следовательно, даже при температуре, на $200 \div 240^\circ$ превышающей T_c , кинетический сегмент макроцепи ПБМА не эквивалентен предельно короткому термодинамическому сегменту макромолекулы, соответствующему гибкости цепи в разбавленном растворе. По данным частотных зависимостей ϵ'' и ϵ' были построены круговые диаграммы $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, анализ которых позволяет изучать каждый из релаксационных процессов в отдельности.

На рис. 5 в качестве примера построения круговых диаграмм приведены некоторые зависимости $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ для полибутилметакрилата. При

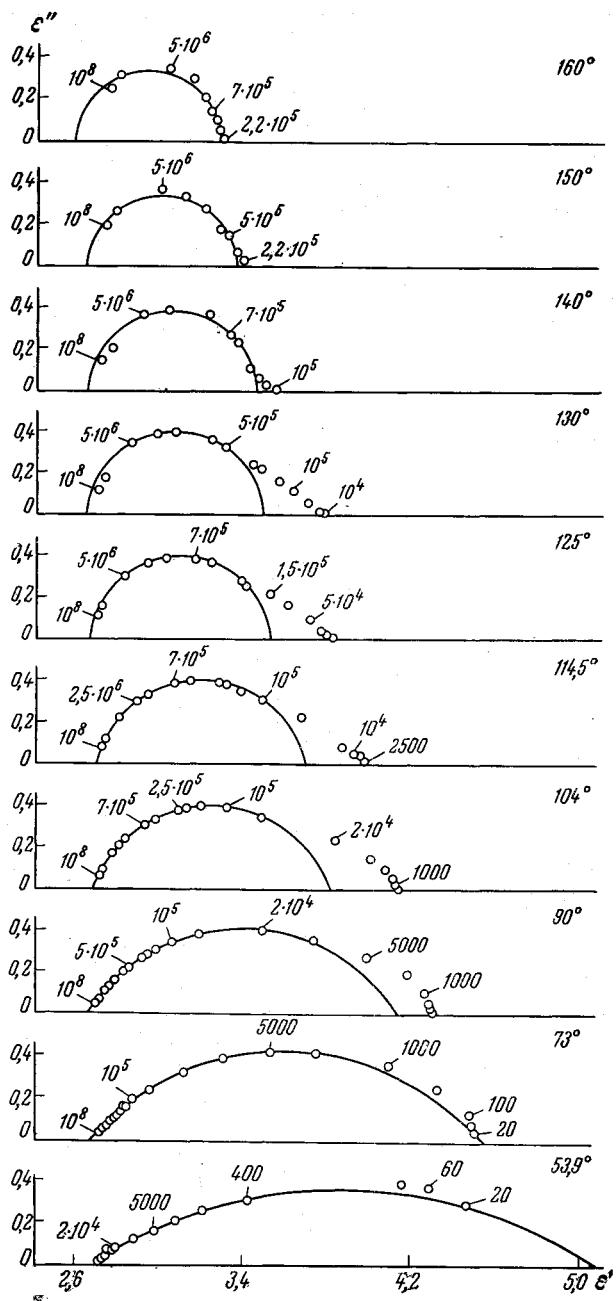


Рис. 5. Круговые диаграммы $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ для ПВМА при различных температурах

Цифры указывают частоту измерения в герцах

температурах 50–80° точки зависимости $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ при частотах от 20 гц до 100 мгц практически полностью перекрывают область релаксации дипольно-сегментальных потерь, образуя дугу окружности. При температурах 85–90° экспериментальный ход точек $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ со стороны низких частот в соответствии с наблюдаемым искажением формы частотных (и температурных) зависимостей ϵ'' начинает отклоняться от линии дуги окружности, приближаясь к оси абсцисс все более полого. В результате при высоких температурах (110–130°) мы наблюдаем асимметричную

зависимость $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$. При еще более высоких температурах (выше $140-150^\circ$) зависимость $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ вновь возвращается к форме дуги окружности.

Асимметрия формы круговой диаграммы проявляется примерно в том же температурном интервале, где наблюдается уменьшение наклона функций $\lg f_m = \varphi(1/T)$, который мы рассматриваем как кажущуюся энергию активации процесса ди-полярно-сегментальной релаксации. При этих температурах имеет место ослабление кооперативности сегментального теплового движения и, по-видимому, укорочение сегмента вследствие увеличения гибкости цепи [13, 17]. Поэтому отклонение от линии дуги окружности, возможно, связано с возрастанием в спектре времен релаксации элементов, соответствующих более высокотемпературной форме теплового движения. Последняя становится преобладающей в ПБМА выше $140-150^\circ$, и зависимость $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ вновь обретает вид, свойственный одному процессу релаксации.

В то же время функции $\lg f_m = \varphi(1/T)$ выходят на участок с наклоном ~ 11 ккал/моль, общий для сополимеров с любым содержанием БМА, включая в ПБМА. Температурный интервал, где функция $\lg f_m = \varphi(1/T)$ имеет значительную кривизну, может рассматриваться как область изменения формы теплового движения.

Не исключено, что при самых высоких температурах движение диполя приобретает составляющую, обусловленную скольжением узлов полимерной сетки или связанную с нарушением надмолекулярных структур.

Исходя из равновесных значений диэлектрической проницаемости ε_0 и ε_∞ , найденных с помощью круговых диаграмм для ди-полярно-сегментальной и ди-полярно-групповой областей диэлектрических потерь, были определены эффективные дипольные моменты сополимеров в конденсированном состоянии в расчете на одно мономерное звено ($\mu_0\bar{g}$). Вычисления проведены по формуле Букингейма [18].

Зависимости $(\mu_0\bar{g})_{\text{д.с.}}$ и $(\mu\bar{g})_{\text{д.г.}}$ даны на рис. 6. Как видно из рисунка, эффективный дипольный момент монозвена, соответствующий поляризации ди-полярно-сегментального типа, падает с температурой. Анало-

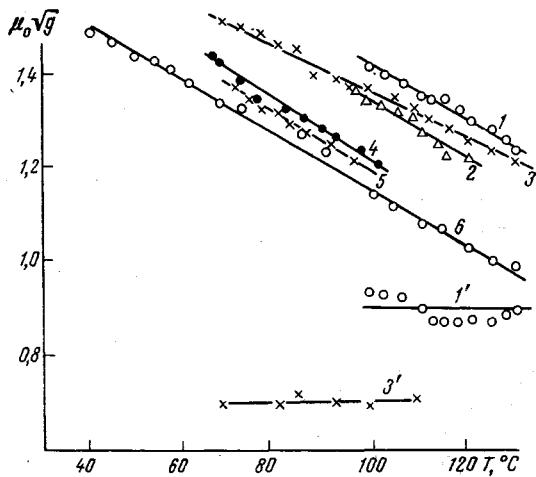


Рис. 6. Температурные зависимости значений $(\mu_0\bar{g})$ ди-полярно-сегментальных (1-5) и ди-полярно-групповых (1' и 3') потерь ПБМА и его сополимеров со стиролом, вычисленные по значениям ε_0 и ε_∞ каждого из процессов:
1' и 1 — БМ-19, 2 — БМ-38, 3' и 3 — БМ-48, 4 — БМ-67,
5 — БМ-82 и 6 — ПБМА

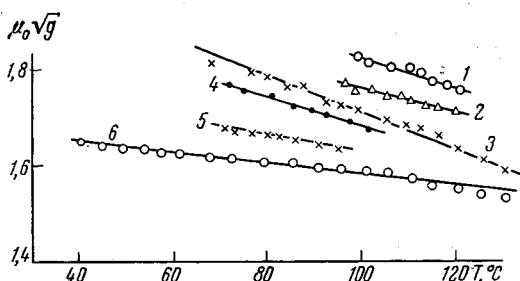


Рис. 7. Температурные зависимости значений эффективных дипольных моментов для ПЛМА и его сополимеров со стиролом, вычисленные по статическому значению ε_0 и n_D^2 :

1 — БМ-19, 2 — БМ-38, 3 — БМ-48, 4 — БМ-67,
5 — БМ-82, 6 — ПБМА

гичная величина, соответствующая дипольно-групповой поляризации, т. е. в стеклообразном состоянии полимера, остается постоянной.

Были вычислены также значения эффективных дипольных моментов (μ_0/\bar{g}) на монозвено на основе величин квадрата оптического показателя преломления n_D^2 и статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 . Такой дипольный момент отражает все виды дипольной поляризации, имеющие место в статическом электрическом поле. Так же, как и $(\mu_0/\bar{g})_{d.c.}$, полученные значения уменьшаются с ростом температуры (рис. 7).

Выводы

1. Исследование диэлектрических потерь и поляризации сополимеров БМА — стирол выявило наличие движения групп $C=O$ в стеклообразном состоянии. В результате ослабления внутримолекулярного стерического торможения со стороны групп CH_3 главной цепи времена релаксации и энергия активации кинетических единиц этого вида уменьшаются с ростом содержания стирола в цепи.

2. Температура стеклования, энергия активации и $\tan \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных потерь в зависимости от состава компонент рассматриваемых сополимеров неаддитивны. Это также находит свое объяснение в стерическом влиянии метильных групп основной цепи, которое уменьшается с увеличением концентрации неполярной компоненты.

3. Энергия активации и времена релаксации дипольно-сегментальных потерь в области температур, близких к T_c , увеличиваются с ростом содержания стирола. По мере повышения температуры наблюдается уменьшение $U_{d.c.}$ и сближение значений времен релаксаций этого процесса, так что при температурах, на $200-240^\circ$ превышающих T_c , дипольные потери сополимеров БМА со стиролом имеют одинаковые τ и U вне зависимости от состава. По величине энергии активации наблюдаемый процесс релаксации не может быть отождествлен с дипольно-групповым в стеклообразном состоянии и его следует считать высокотемпературным видом релаксации в полимерах, связанным с сегментальным движением макроцепи.

4. Анализ формы круговых диаграмм $\varepsilon'' = \phi(\varepsilon')$ выявляет изменение форм теплового движения при температурах, превышающих T_c на $\sim 100^\circ$, что может иметь место из-за ослабления кооперативности движения сегментов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., **28**, 137, 1958.
- Y. Ishida, K. Jashafuji, Kolloid-Z., **177**, 97, 1961.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., **1**, 563, 1959.
- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., **5**, 1085, 1963.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, Ж. техн. физ., **26**, 1924, 1956.
- Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Д. А. Дмитриченко, Заводск. лаб., **2**, 234, 1962.
- Д. А. Дмитриченко, А. М. Лобанов и др., Заводск. лаб., **9**, 1121, 1959.
- Г. П. Михайлов, Makromolek. Chem., **35**, 26, 1960.
- G. Kanig, Kolloid-Z., **190**, 1, 1963.
- K. H. Illers, Kolloid. Z., **190**, 16, 1963.
- Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, **5**, 1317, 1963.
- Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов. Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 175.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, **83**, 63, 1964.
- L. de Gouckere, M. Mandel, Advances chem. phys., **1**, 77, 1958.
- F. Bueche, J. Appl. Phys., **26**, 423, 1953.
- F. Bueche, J. Appl. Phys., **24**, 423, 1953.
- Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, **6**, 2938, 1964.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, **74**, 3, 1962.

DIELECTRIC RELAXATION IN *n*-BUTYLMETHACRYLATE—
STYRENE COPOLYMERS

G. P. Mikhailov, T. I. Borisova, A. S. Nigmankhodjaev

S u m m a r y

The dielectric relaxation of copolymers of BMA with styrene (100, 82, 67, 48, 38 and 19% BMA) was studied at temperatures $-140 \div 290^\circ\text{C}$ at frequencies of $20 \div 5 \cdot 10^8$ c/s. In BMA and its copolymers glass forming there exists motion of the polar kinetic units made up with C = O group together with neighboring parts of the main chain. The introduction of styrene facilitates the decrease of steric hindrances of CH₃ group of the main chain and thus affects the character of tg δ_{max.}, relaxation times and activation energies of dipole-group and dipole-segmental loss. At the temperatures above T_g by 200 and more degrees there is a kind of high temperature relaxation related to the macrochain segmental motion. It were determined the effective dipole moments of dipole-group $(\mu_0 \bar{\gamma} g)_{d.g}$ and dipole-segmental $(\mu_0 \bar{\gamma} g)_{d.s}$ polarization and the static field polarization. It was found that $(\mu_0 \bar{\gamma} g)_{d.g}$ is independant on temperature and the other two values linearly decrease with temperature.