

УДК 541.64 : 537.226

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ  
ОТ ИХ СТРОЕНИЯ**

*Стецовский А. П., Тарасова Л. В.*

В результате анализа данных экспериментальных исследований процессов диэлектрической релаксации в 78 полимерах установлено, что зависимость времени релаксации кооперативных процессов диэлектрической поляризации от температуры и давления описывается уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_k}{2RT_c} \ln \left( 1 + \frac{2 \exp \frac{\mu P}{T}}{\frac{T}{T_c} - 1} \right) \right]$$

Показано, что величина предэкспоненциального множителя  $\tau_0$  зависит от строения полярной группы и способа присоединения ее к макромолекуле, энергия активации  $U_k$  определяется энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а  $T_c$  – представляет собой температуру структурного стеклования.

В настоящее время установлено, что в жидкостях и твердых аморфных полимерах в области температур выше стеклования наблюдаются процессы диэлектрической релаксации, характерной чертой которых является нелинейность зависимости  $\lg \tau = \varphi(1/T)$ , что по общему признанию обусловлено кооперативным характером молекулярных переходов, лежащих в основе этих релаксационных процессов [1–3]. Немногочисленные попытки теоретического описания кинетических закономерностей протекания кооперативных процессов диэлектрической релаксации позволили получить соотношения, лишь качественно и в ограниченном температурно-частотном интервале соответствующие имеющимся экспериментальным данным [2, 3]. В работе [4] было показано, что температурная зависимость времени релаксации кооперативных процессов диэлектрической поляризации в некоторых полимерах хорошо описывается эмпирическим соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_k}{2RT_c} \ln \frac{T+T_c}{T-T_c} \right] \quad (1)$$

где  $U_k$  – энергия активации кооперативных процессов,  $T_c$  – температура стеклования,  $R$  – газовая постоянная и  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель. Нам представлялось целесообразным проверить применимость уравнения (1) для описания диэлектрического поведения полимеров различного строения и попытаться выявить зависимость параметров  $\tau_0$  и  $U_k$  от молекулярного строения полимеров, что могло бы способствовать более глубокому пониманию механизмов процессов дипольной релаксации в них. С этой целью мы проанализировали большое число имеющихся в литературе для полимеров различного строения экспериментальных зависимостей  $\lg \tau = \varphi(1/T)$ , из которых представилось возможным рассчитать зна-

чения  $\tau_0$ ,  $U_k$  и  $T_c$ . Расчеты выполнены на ЭВМ по программе, которая обеспечивала вычисление этих параметров при минимальных средних квадратических отклонениях от теоретических значений  $\lg \tau_r$ , рассчитанных по уравнению (1), от экспериментальных величин  $\lg \tau_r$ , при тех же температурах, приведенных в первоисточнике. Аналогично были обработаны и данные по температурным зависимостям времен релаксации дипольно-групповых процессов в предположении, что эти зависимости подчиняются уравнению Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_r}{RT} \quad (2)$$

Основные результаты проведенных расчетов представлены в табл. 1, на их основании сделаны следующие выводы.

Во всех случаях экспериментальные данные, в пределах точности эксперимента, описываются уравнениями (1) или (2) соответственно для кооперативных и групповых процессов при значениях коэффициентов, приведенных в табл. 1, о чем свидетельствуют значения величин  $b_k$  и  $b_r$ , не превышающие 0,3–0,4. Степень соответствия теоретических зависимостей  $\lg \tau = \varphi(1/T)$  экспериментальным данным при таких значениях  $b$  иллюстрируется графиками рис. 1. Оказалось, что минимальные значения  $b_k$  и  $b_r$  соответствуют величинам предэкспоненциальных множителей  $\tau_{ok}$  и  $\tau_{or}$ , отличающимся менее чем на порядок. Поскольку такие различия находятся в пределах точности расчетов, можно предполагать, что значения  $\tau_0$  для дипольно-групповых и кооперативных процессов диэлектрической релаксации совпадают.

Величины предэкспоненциальных множителей  $\tau_0$  и энергий активации  $U_k$  и  $U_r$ , вычисленные для одних и тех же веществ по экспериментальным данным разных авторов (ПВА, ПЭТФ, ПВХ, ПХТФЭ, ПВДФ), совпадают в пределах точности расчетов (расхождения в величинах  $U_k$  и  $U_r$  на 1–1,5 ккал/моль можно отнести за счет погрешностей экспериментов), следовательно, эти параметры являются достаточно устойчивыми характеристиками полимеров, связанными с их строением и составом.

Необходимо отметить, что найденные значения предэкспоненциальных множителей находятся в пределах  $10^{-14}$ – $10^{-16}$  сек., однако эти величины соответствуют бесконечно большим значениям температуры ( $1/T = 0$ ). При температурах порядка 500–1000° К значения времен релаксации, найденные по уравнению (1) и (2), равны  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  сек.

Из данных табл. 1 следует, что существует определенная корреляция между способом присоединения полярной группы к молекуле полимера и величиной  $\tau_0$ . На примере полимеров, содержащих полярную группу  $-COO-$ , можно видеть, что  $\tau_0 = 10^{-15}$  сек. остается неизменным во всех случаях, когда имеет место разветвление цепи со стороны углеродного атома (полиакрилаты, полиметакрилаты, ПЭТФ, полипараэтиленоксибензоат), при этом разветвление со стороны кислородного атома существенно не имеет (поливинилбензоат, полициклогексилметакрилат). Однако, если разветвление цепи имеет место только со стороны кислородного атома (ПВА, полидиансебацинат), а также в случае близкого расположения двух групп (дибутилфталат), величина  $\tau_0$  изменяется на два порядка от  $10^{-14}$  до  $10^{-16}$  сек. Аналогичные закономерности можно проследить на примерах гомологов ПЭО, полиэпихлоргидрина и др. На основании изложенного, а также принимая во внимание постоянство величин  $\tau_0$  для ПВХ и хлорированного полиэтилена и сополимеров ПВДФ с гексафторпропиленом, можно сделать вывод, что величина  $\tau_0$  определяется строением полярной группы и способом присоединения ее к макромолекуле.

Найденные значения  $U_k$  и  $U_r$  находятся в пределах 5–18 ккал/моль, т. е. имеют порядок величины, соответствующий энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Сопоставление величин энергий активации полимергомологов показывает, что увеличение длины бокового радикала

Таблица 1  
Величины параметров процессов диэлектрической релаксации в полимерах

Наименование полимера	$\lg \tau_0$	Энергия активации, ккал/моль		Temperatura стеклования, °К		$\sigma_K$	$\sigma_F$	Литература	Полярная группировка
		$U_K$	$U_F$	$T_c^*$	$T_c$				
ПВА	14	9,8	9,5	309	298	0,25	0,06	[5]	
»	14	10,3			301	0,37		[6]	
»	14	9,9			298	0,23		[7]	
»	14	9,7	9,4		296	0,15	0,04	[8]	
»	14	9,8			311	0,16		[9]	
»	14	10,5					0,15	[10]	
Поливинилпропионат	14	10,4				0,19	0,19	[10]	
Полидиансебацианат	16	9,2	9,3	299	301	0,22	0,38	[35]	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}\equiv$
Поливинилбензоат	15	12,8	10,7		328	0,17	0,05	[8]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \end{array}$
Полиакрилаты	15	8,5-8,0						[4]	$-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2$
Полиметакрилаты	15	11-12						[4]	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$
Полициклогексиметакрилат	15	14,6						[4]	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}$
Полипараэтиленоксибензоат кристаллический аморфный	15	9,7	11,9		362	0,33	0,34	[11]	
ПЭТФ кристаллический	15	8,8			353	0,15		[11]	
ПЭТФ аморфный	15	11,4	13,0		357	0,44	0,07	[12]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$
То же	15	10,7			360	0,09		[13]	
»	15	9,6	11,7		361	0,43	0,37	[11]	
ПЭТФ аморфный	15	14,6	12,9		358	0,03	0,02	[12]	
»	15	9,3			351	0,19		[12]	
»	15	9,0			344	0,23		[13]	
»	15	11,6		342	338	0,37		[14]	
Дибутилфталат	14	5,4		183	178	0,26			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Гексаметилен себациамид	14	8,6			318	0,14		[15]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \end{array}$
Поливинилформаль	16	18,0			195	0,52		[7]	
Поливинилэтилацетат	16	15,3	13,5		374	0,17	0,21	[7]	
Поливинилпропионат	16	11,0	14,0		378	0,13	0,15	[7]	
Поливинилбутиларль	16	14,2		302	284	0,28		[7]	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$
То же	16	13,4	13,6		322	0,12	0,39	[16]	
Поливинилоктилацетат	16	12,4			304	0,11		[7]	
Поливинилгексиллацетат	16	12,5	13,6	313	325	0,00	0,21	[17]	
Поливинилциклогексиллацетат	16	15,1	16,4	398	378	0,08	0,11	[17]	
Поливинилформураль	16	15,0	14,4	347	399	0,00	0,03	[16]	

Таблица 1 (окончание)

Наименование полимера	$\lg \tau_0$	Энергия активации, ккал/моль		Температура стеклования, °К		$\sigma_K$	$\sigma_F$	Литература	Полярная группировка
		$U_K$	$U_F$	$T_c^*$	$T_c$				
Полиметиленоксид	15	7,0	9,5	186	195	0,20	0,02	[18]	
ПЭО	15	6,7	8,9	206	183	0,11	0,36	[18]	
Тетраэтиленгликоль	15	6,1			197	0,11		[19]	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$
Политетраметиленоксид	15	5,2	8,6	187	196	0,06	0,28	[18]	
То же	15	5,5	8,5	189	194	0,08	0,15	[20]	
Полиадипат	16	10,1		243	238	0,24		[21]	$-\text{CH}-\text{O}$
Полипропиленоксид	16	7,7		198	196	0,16		[22]	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \end{array}$
Полифенилметилсиликсан	15	8,2		236	229	0,48		[23]	$-\begin{array}{c}   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\   \end{array}-$
Полиэтихлоргидрин	14	7,8	7,7	251	258	0,07	0,01	[24]	$-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$
Полиэпихлоргидрин	14	7,7	7,5	259	246	0,05	0,26	[24]	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
ПВХ	16	10,3	15,7	350	361	0,16	0,05	[25]	
»	16	10,7		348	382	0,15		[26]	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$
»	16	11,8		358	356	0,09		[26]	$\begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$
»	16	14,9		331	323	0,08		[26]	
»	16	11,8	15,4	349	346	0,14	0,12	[27]	
Хлорированный полистилен при содержании хлора: 50%	16	10,0		296	286	0,05		[27]	$-\text{CF}-\text{CH}_2-$
40%	16	9,9	11,4	263	255	0,20	0,15	[27]	$\begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$
30%	16	8,5	10,9	260	247	0,15	0,14	[27]	
20%	16	8,6	10,4	258	248	0,16	0,07	[27]	
ПХТФЭ аморфный	15	14,6	15,4		363	0,22	0,40	[28]	
» кристаллический	15	13,5			357	0,07		[28]	
ПВДФ	14	7,4		221	220	0,08		[29]	
»	14	7,4			211	0,08		[30]	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$
»	14	7,4			222	0,05		[31]	
»	14	7,1			224	0,16		[32]	
»	14	7,5			220	0,07		[33]	
»	14	7,0		235	224	0,09		[34]	
Сополимеры ПВДФ с гексафторпропиленом при содержании последнего: 2%	14	7,6		236	224	0,14		[31]	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}-$
10%	14	6,7		248	253	0,15		[31]	$\begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array}$
23%	14	6,8		252	253	0,10		[31]	
25%	14	7,0		255	255	0,11		[31]	
30,5%	14	8,0		261	260	0,03		[31]	
32,5%	14	8,4		269	259	0,03		[31]	

(полиакрилаты, полиметакрилаты, полиформали) или расстояния между полярными группами в цепи (полиоксиды, хлорированный полистилен) приводят к уменьшению энергии активации на 10–30%, причем основной эффект приходится на первые два-три углеродных атома. Это свидетельствует о том, что величины  $U_K$  и  $U_F$  в значительной мере определяются эффектами межмолекулярных взаимодействий. С другой стороны, сопоставляя  $U$  полимеров со сходным строением цепи и полярной группой:

ПМА и ПММА, полигексилметакрилат и полициклогексилметакрилат, поливинил- и полицикловинилгексиаль и др., можно видеть, что изменения строения макромолекулы, вызывающие увеличение ее жесткости или ограничивающие возможности внутримолекулярных вращений, приводят к увеличению энергии активации процессов диэлектрической релаксации на 15–25 %. Таким образом, можно заключить, что величины  $U_k$  и  $U_r$  определяются эффектами как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий.

Проведенными расчетами показано, что величины  $T_c$ , вычисленные по уравнению (1) за немногими исключениями в пределах точности экспери-

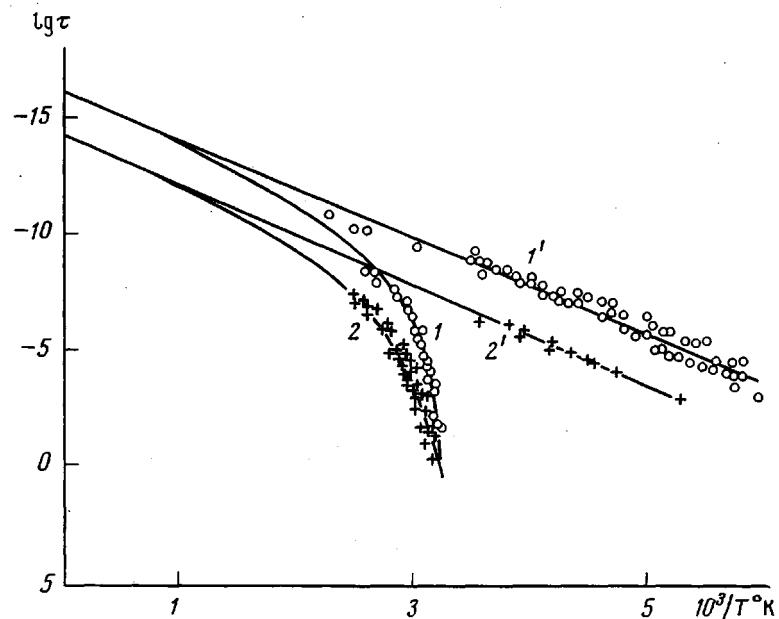


Рис. 1. Температурные зависимости времени релаксации процессов диэлектрической поляризации в полидиансебацинате (1, 1') и ПВА (2, 2'). Сплошные линии — теоретические зависимости по уравнениям (1) и (2)

ментов, совпадают с температурами структурного стеклования  $T_c^*$ , определенными методами ДТА и дилатометрии, что дает основание считать эти величины полностью идентичными.

Полученные результаты свидетельствуют о применимости соотношения (1) для описания кооперативных процессов дипольной релаксации. Это положение может быть подкреплено применением уравнения (1) для описания влияния давления на времена релаксации кооперативных процессов диэлектрической поляризации. С этой целью преобразуем его, используя известное эмпирическое соотношение [36]

$$\alpha = \frac{\Phi}{T_c} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — температурный коэффициент расширения, а  $\Phi$  — константа, примерно равная 0,16;  $V$  — объем. Интегрируя уравнение (3) в пределах от  $T_c$  до  $T$ , получим

$$\ln \frac{V}{V_c} = \Phi \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right), \quad (4)$$

где  $V$  и  $V_c$  – объем при  $T$  и  $T_c$  при атмосферном давлении. Подстановка формулы (4) в уравнение (1) дает

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_k}{2RT_c} \ln \left( 1 + \frac{2\varphi}{V} \right) \right] \quad (5)$$

$$\ln \frac{V}{V_c}$$

Таким образом, время релаксации является функцией объема, который в общем случае зависит не только от температуры, но и от давления.

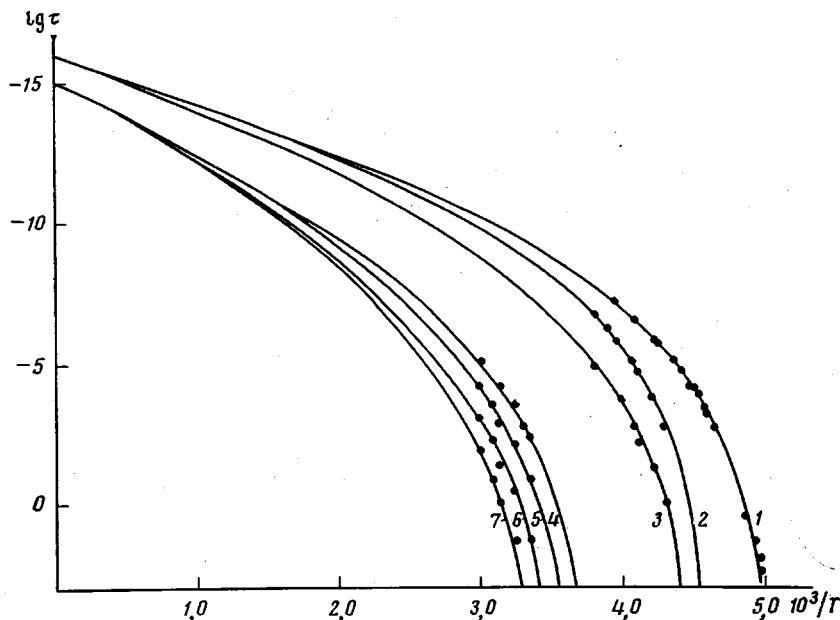


Рис. 2. Зависимость времен релаксации кооперативных процессов диэлектрической поляризации от температуры и давления в ППО при давлении 1,0 (1), 1000 (2) и 2000  $H/m^2$  (3) и полинонилметакрилате при давлении 1,0 (4), 500 (5), 1000 (6), 15 000  $H/m^2$  (7)

При этом можно предположить, что зависимость объема от давления может быть представлена экспоненциальной функцией вида

$$V(P) = (V_0 - V_c) e^{-\kappa P} + V_c, \quad (6)$$

где  $V_0$  – объем при  $P=0$ ,  $\kappa$  – коэффициент, характеризующий сжимаемость вещества. Заменяя в формуле (5)  $\ln(V/V_c)$  первым членом разложения в ряд  $(V/V_c - 1)$ , после подстановки формул (4) и (6) в (5) получим

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_k}{2RT_c} \ln \left( 1 + \frac{2 \exp \kappa P}{T/T_c - 1} \right) \right] \quad (7)$$

Для проверки правильности уравнения (7) мы произвели расчеты теоретических зависимостей  $\tau = \varphi(P, T)$  для ППО и полинонилметакрилата, подставив в (7) значения  $\tau_0$ , взятые из табл. 1, и  $\kappa = 10^{-4} m^2/H$ , взятый из справочника [37]. Вычисленные величины активационных параметров приведены в табл. 2, а степень соответствия полученных теоретических зависимостей имеющимся экспериментальным данным для этих полимеров иллюстрируется графиками, представленными на рис. 2, из которого видно, что теоретические зависимости находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Из изложенного следует, что найденная эмпирическая зависимость времени релаксации кооперативных процессов диэлектрической поляризации (уравнения (7)) от температуры и давления удовлетворительно соответствует большому числу имеющихся экспериментальных данных. Физический смысл параметров  $U_k$  и  $T_c$  уравнения (7) представляется адекватным соответственно аррениусовской энергии активации релаксационного процесса и температуре структурного стеклования. Таким образом, можно

Таблица 2  
Активационные параметры релаксационных процессов  
в ППО и полинонилметакрилате при разных давлениях

Полимер	Давление, $\text{Н}/\text{м}^2$	$\tau_0$ , сек.	$U_k$ , ккал/моль	$T$ , °К
ППО	4,0	$10^{-16}$	7,75	196
	1000	$10^{-16}$	7,7	216
	2000	$10^{-16}$	9,0	217
Полинонилметакрилат	1,0	$10^{-15}$	11,4	258
	500	$10^{-15}$	12,1	264
	1000	$10^{-15}$	12,9	272
	15 000	$10^{-15}$	10,0	281

предположить, что в основе двух типов диэлектрически активных релаксационных процессов в полимерах: дипольно-грушевых и дипольно-сегментальных лежат молекулярные переходы одних и тех же кинетических единиц. В зависимости от внешних условий (температуры и давления) эти переходы осуществляются либо независимо от состояния ближайших соседей (некооперативный переход), либо сопровождаются соответствующими изменениями в их расположении (кооперативный переход). В соответствии с этим в первом случае вероятность перехода пропорциональна Больцмановскому фактору  $\exp(U/RT)$ , что, согласно статистической механике, должно иметь место в системе не взаимодействующих частиц. Во втором случае вероятность перехода зависит от возможности изменения положения соседей и, следовательно, в значительной мере определяется эффектами ближнего взаимодействия. Поэтому экспоненциальный член в уравнении (7) может рассматриваться как эмпирический аналог Больцмановского фактора для кооперативных процессов.

Центральный научно-исследовательский  
институт научно-технической информации  
и технико-экономических исследований

Поступила в редакцию  
25 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Коул, Изв. АН СССР, серия физ., 24, 4, 1960.
2. G. Adam, J. Chem. Phys., 43, 662, 1965.
3. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, 6, 2938, 1964.
4. А. П. Стецовский, Л. В. Тарасова, Высокомолек. соед., A18, 904, 1976.
5. П. Ф. Веселовский, А. И. Слуцкер, Ж. теорет. физики, 25, 1204, 1955.
6. П. Ф. Веселовский, И. А. Гандельман, Труды ЛПИ им. Калинина, 255, 148, 1965.
7. П. Ф. Веселовский, Известия ТПИ им. Кирова, 91, 399, 1956.
8. Y. Ishida, M. Matsuo, K. Yamafuji, Kolloid-Z., 180, 108, 1962.
9. S. Kastner, M. Dittmer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 74, 1965.
10. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 6, 1071, 1962.
11. Y. Ishida, K. Yamafuji, H. Ito, M. Takayanagi, Kolloid-Z., 182, 97, 1962.
12. Y. Ishida, M. Matsuo, Y. Ueno, M. Takayanagi, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 199, 69, 1964.
13. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., B15, 58, 1973.
14. K. Sawamura, H. Sasabe, S. Saito, Rept. on Progr. Polymer Phys. Japan, 14, 495, 1971.
15. R. H. Boyd, C. H. Porter, J. Polymer Sci., 10, 647, 1972.
16. А. И. Артюхов, П. Ф. Веселовский, Труды ЛПИ им. Калинина, 255, 135, 1965.
17. П. Ф. Веселовский, Труды ЛПИ им. Калинина, 255, 140, 1965.

18. В. В. Кочервинский, В. П. Рощупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A10, 2341, 1968.
19. N. Koizumi, T. Hanai, Z. phys. Chem., 60, 1496, 1956.
20. R. E. Wetton, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 61, 2132, 1965.
21. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 59, 1397, 1963.
22. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 61, 1564, 1965.
23. M. E. Baird, C. B. Sengurta, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 68, 1795, 1972.
24. A. R. Blythe, G. M. Jeffs, J. Macromolec. Sci., B3, 141, 1969.
25. Y. Ishida, Kolloid-Z., 168, 29, 1960.
26. Л. В. Краснер, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A14, 1193, 1972.
27. H. Sasabe, S. Saito, Rept Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 429, 1967.
28. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Ж. техн. физики, 26, 1723, 1956.
29. H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina, H. Kakutani, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1405, 1969.
30. Y. Ishida, M. Watanabe, K. Yamafuji, Kolloid-Z., 200, 48, 1964.
31. N. Koizumi, K. Tsunashima, S. Yano, J. Polymer Sci., B7, 845, 1969.
32. N. Koizumi, S. Yano, K. Tsunashima, J. Polymer Sci., B7, 59, 1969.
33. S. Yano, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1057, 1970.
34. K. Nakagawa, Y. Ishida, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1503, 1973.
35. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 175.
36. R. F. Boyer, J. Macromolec. Sci., B7, 487, 1973.
37. Таблицы физических величин. Справочник, под ред. И. К. Кикоина, Атомиздат, 1976.

**INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF THE DIELECTRIC  
RELAXATION PROCESS PARAMETERS IN POLYMERS  
ON THEIR STRUCTURE**

*Stetsovskii A. P., Tarasova L. V.*

Summary

It follows from an analysis of the experimental data on the dielectric relaxation processes in 78 polymers that the dependence of the relaxation time of cooperative dielectric polarization processes on temperature and pressure is described by the equation:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_c}{2RT_g} \ln \left( 1 + \frac{2 \exp \kappa P}{\frac{T}{T_g} - 1} \right) \right]$$

The value of the preexponential factor  $\tau_0$  depends on the polar group structure and the mode of its attachment to a macromolecule, the activation energy  $U_c$  is determined by the energy of intra- and intermolecular interaction and  $T$  is the structural glass transition temperature.