

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
В ПОЛИМЕРАХ

I. ДИФФУЗИЯ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ  
РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

*Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов*

В связи с широким применением полимерных пленок и покрытий в современной технике особый интерес представляет изучение диффузии различных веществ через полимеры.

Величина константы диффузии для данного газа и полимера может также служить показателем химических и физических изменений, происходящих в полимере под воздействием различных факторов: тепла, света, механических воздействий и др., а также ионизирующих излучений. Действие ионизирующих излучений на полимеры изучено менее полно, чем влияние предыдущих факторов и представляет значительный практический и теоретический интерес [1, 2].

Величина константы диффузии в общем случае зависит не только от структуры, но и от размера и формы молекулы диффундирующего вещества.

Целью настоящей работы явилось установление зависимости констант, характеризующих диффузию газов в полимерах различной структуры.

Значительное количество опубликованных работ посвящено изучению влияния структуры полимеров на их газопроницаемость [3—9]; особенно существенны исследования Рейтлингера.

В основном проницаемость полимеров зависит от микроструктуры полимеров, определяемой формой и расположением молекул в пространстве, размером боковых групп, взаимодействием молекул полимера друг с другом.

Молекулярный вес полимера (в пределах способности полимера к пленкообразованию) не оказывает существенного влияния на величину газопроницаемости [3, 10—15]. Как известно [16], цепная молекула в тепловом движении проявляет себя как некоторое количество значительно меньших структурных единиц—небольших отрезков цепи. Независимость газопроницаемости полимера от длины цепной молекулы объясняется тем, что при единичном акте диффузии более решающими в процессе диффузии, по-видимому, являются флуктуации небольших отрезков цепи, а не всей цепной молекулы.

С уменьшением размера боковой группы возрастает взаимодействие цепей главных валентностей друг с другом, что несколько затрудняет проникновение газа через полимер [10].

В общем случае увеличение энергии межмолекулярных связей приводит к снижению значений констант проницаемости и диффузии, а также растворимости газа в полимере.

Микроструктура полимера тесно связана с его фазовым состоянием. Исследованиями газо- и паропроницаемости полиэтилена различной плотности и с различным содержанием аморфной фазы [17, 18] показано уве-

личение констант проницаемости и диффузии с ростом содержания аморфной фазы.

Процесс проникновения принято рассматривать как последовательную сорбцию, диффузию и десорбцию газа в пленке полимера, идущие в направлении уменьшения градиента концентрации газа.

При интегрировании дифференциальных уравнений диффузии Фика для нестационарного и стационарного состояний в заданных начальных и граничных условиях были получены уравнения, которые легли в основу двух методов измерения констант проницаемости ( $P$ ), диффузии ( $D$ ) и растворимости ( $\sigma$ ), имеющих наиболее широкое распространение: сорбционного [19] и мембранных [20] (манометрического).

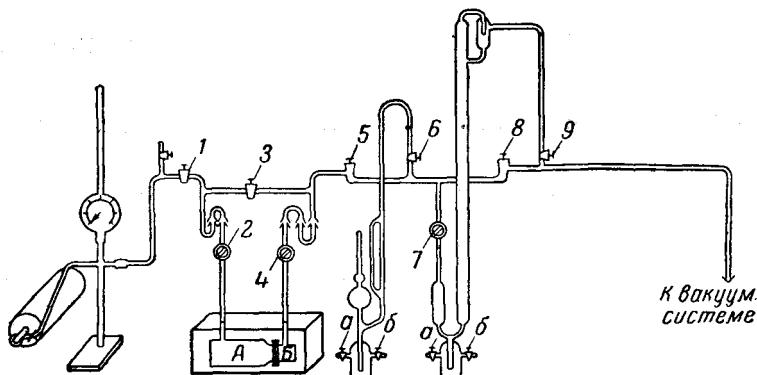


Рис. 1. Установка для одновременного измерения констант проницаемости и диффузии

Наиболее удобным для нашей цели явился манометрический метод Дайнеса [2], который позволяет измерять константы проницаемости и диффузии одновременно, при одном испытании пленки. Кроме того, преимуществами этого метода, как всякого манометрического, является сравнительно высокая точность измерения констант  $P$  и  $D$ , а также возможность использования дистанционного манометра. Оборудование было сконструировано нами по принципу Баррера [8].

#### Установка и методика измерений

Измерения констант  $P$  и  $D$  производили на установке (рис. 1), основными частями которой являются:

1. Термостатированная металлическая диффузионная ячейка (рис. 2), состоящая из двух камер, разделенных между собой исследуемой пленкой. Пленка опирается на поддерживающую сетку, впаянную во фланец, в месте соединения обеих камер. Камеры соединены на плоских фланцах с уплотняющим кольцом из фторопласта-4.

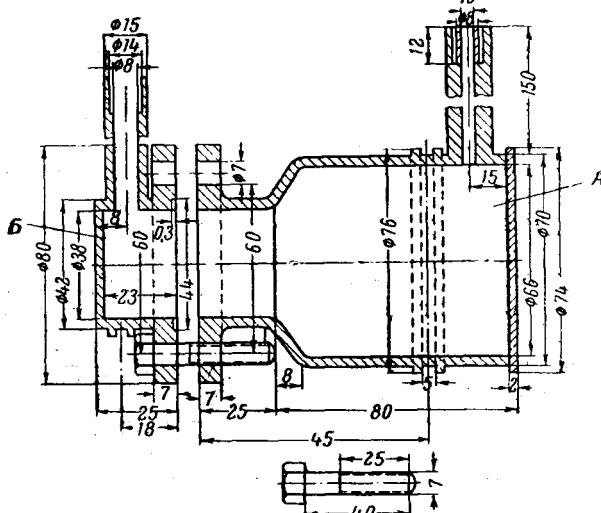
В камеру  $A$  подается испытуемый газ из баллона через кран Гоффера, давление измеряется по образцовому манометру. Камера  $B$  соединена с вакуумной системой, состоящей из форвакуумного насоса и ртутных насосов Ленгмюра, создающих остаточное давление, равное  $1 \cdot 10^{-6}$  мм, а также с измерительной системой.

2. Измерительная система состоит из двух манометров, позволяющих измерять давления в пределах от  $1 \cdot 10^{-6}$  до 800 мм; манометра Мак-Леода с расширенным диапазоном измерений от  $1,5 \cdot 10^{-5}$  до 8,9 мм и U-образного манометра, позволяющего измерять давления в пределах от 8 до 800 мм с точностью до 0,25 мм.

До момента пуска газа в камеру  $A$  обе камеры эвакуируются до остаточного давления, равного  $1 \cdot 10^{-6}$  мм, и проверяется герметич-

ность системы. После подачи газа в камеру *A* до давления, как правило, равного одной атмосфере, в камере *B* начинает увеличиваться давление газа в результате диффузии через пленку. Для поддержания постоянства градиента давления (1 атм), необходимого для расчета проницаемости по уравнению диффузии Фика для стационарного потока, нами производилась периодическая дополнительная подача газа в левую камеру *A*, если давление в камере *B* возрастило выше 1 мм<sup>1</sup>.

Увеличение давления в камере *B* фиксируется манометрами через определенные промежутки времени. Кривые зависимости давления газа (в мм) от времени  $p = f(t)$  аналогичны представленным на рис. 3. Тангенс угла наклона прямо-



### Объекты исследования

Исследования проводились на пленках следующих полимеров: 1) полиэтилен высокого давления (низкой плотности); 2) поливинилхлорид; 3) политетрафторэтилен; 4) полиамид марки 54/10 — продукт совместной конденсации поликарболактама с солью АГ; 5) метилолполиамид марки 2/10 — продукт совместной конденсации поликарболактама с формальдегидом (ПФЭ); 6) бутадиен-стирольный каучук (СКС-30).

Пленки полимеров получали различными методами.

1. Методом полива определенного количества раствора полимера на стеклянные кольца, дном которых служил целлофан, установленные на уравнительных столиках (пленки СКС-30 получали из 2%-ного бензольного раствора, пленки поливинилхлорида из 2%-ного циклогексанонового раствора).

Сушку сырых пленок до постоянного веса производили вначале на воздухе, а затем в вакуум-печи с регулируемым обогревом.

Полиамидные пленки марки 54/10 и 2/10 приготовлены из водно-спиртовых растворов<sup>1</sup>.

2. Методом экструзии получена ориентированная полиэтиленовая пленка (толщ. 0,095 м.м.).

3. Прессованием изготовлена пленка из полиэтилена (толщ. 0,4 м.м.).

4. Механическим срезыванием с блока была получена пленка политетрафторэтилена (толщ. 0,06 м.м.).

В качестве диффундирующих веществ нами были выбраны инертные газы: гелий, неон, аргон и ксенон (спектрально-чистые).

Выбор одноатомных газов обусловлен тем, что вторым этапом данной работы является измерение газопроницаемости полимеров в процессе облучения, когда газы с многоатомными молекулами могут подвергаться диссоциации, что усложнит картину диффузии.

### Экспериментальные данные

Результаты измерений констант  $P$ ,  $D$  и  $\sigma$  аргона, а также гелия в полиэтилене, поливинилхлориде, полиамиде, метилолполиамиде и политетрафторэтилене при различных температурах, представлены в табл. 1.

Наибольшие значения констант  $P$  и  $D$  аргона наблюдаются для СКС-30 и полиэтилена, наименьшие — для полиамидов и политетрафторэтилена. Константы проницаемости и диффузии в случае аргона снижаются от СКС-30 к полиамиду 54/10 примерно на два порядка. Константы растворимости аргона в ряду исследованных полимеров достигают сравнительно

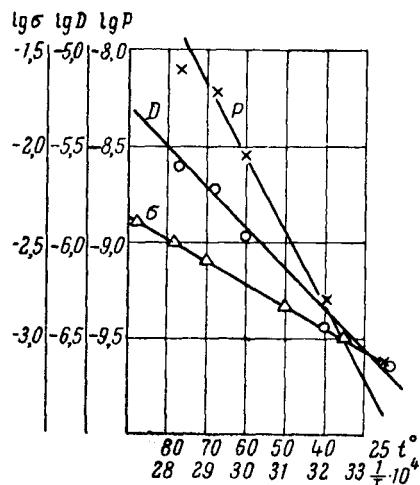


Рис. 4. Температурная зависимость констант проницаемости ( $P$ ), диффузии ( $D$ ) и растворимости ( $\sigma$ ) аргона в полиэтилене

больших величин для политетрафторэтилена (порядка  $1 - 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3/\text{ам}$ ). Малые значения  $\sigma$  наблюдаются для всех остальных исследованных полимеров.

Температурные зависимости констант  $P$ ,  $D$  и  $\sigma$  для аргона аналогичны

<sup>1</sup> Выражаем искреннюю благодарность Л. А. Радивиловой за предоставленные образцы полиамида 54/10 и метилолполиамида 2/10.

Таблица 1

Температурная зависимость диффузионных характеристик и константы растворимости

Материал	Толщина пленки, мк	$t, ^\circ\text{C}$	Гелий			Аргон		
			$P \cdot 10^6, \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{см}/\text{атм}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$\sigma \cdot 10^8, \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{атм}$	$P \cdot 10^6, \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{см}/\text{атм}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$\sigma \cdot 10^8, \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{атм}$
СКС-30	0,40	25	—	—	—	4,6	6,15	0,75
Полиэтилен	0,41	25	2,6	4,9	0,53	2,4	2,40	1,00
		40	8,1	12,3	0,66	5,0	3,66	1,40
		60	26,3	32,7	0,85	27,0	11,00	1,70
		70	30,0	36,0	0,84	60,0	19,00	3,15
		80	—	—	—	78,0	24,70	4,10
Полиамид 54-10	0,40	25	0,89	1,07	0,83	0,005	0,036	0,14
		40	1,38	1,60	0,86	—	—	—
		60	—	—	—	0,042	0,130	0,34
		70	2,37	2,66	0,89	—	—	—
		95	—	—	—	0,170	0,240	0,69
Метилолполиамид 2/10	0,120	25	—	—	—	0,019	0,07	0,27
		50	—	—	—	0,078	0,12	0,65
		70	—	—	—	0,170	0,38	0,45
		95	—	—	—	0,550	0,24	2,30
Поливинилхлорид	0,300	25	—	—	—	0,036	0,435	0,063
		40	—	—	—	0,072	0,610	0,120
		60	—	—	—	0,300	0,740	0,400
		70	—	—	—	0,670	0,860	0,780
		80	—	—	—	0,800	1,170	0,690
Политетрафтор-этилен	—	25	—	—	—	0,15	0,13	1,15
		60	—	—	—	0,56	0,29	1,93
		95	—	—	—	1,07	0,66	1,62

Таблица 2

Зависимость диффузионных характеристик от коэффициента упаковки цепей полимера ( $K_\pi$ ) [26] и молярной когезии [27]

Материал	Структурное звено	Коэффициент упаковки $K_\pi \cdot 10^2$	Молярная когезия на 5А	Коэффициент диффузии $D_0 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	Энергия активации диффузии $E_d, \text{ ккал/моль}$	$D_0, \text{ см}^2/\text{сек}$
СКС-30	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{C}_6\text{H}_5$	61	1300	6,15	—	—
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	62	1000	2,40	12,0	0,38
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	63	2600	0,44	3,5	$6,6 \cdot 10^{-7}$
Политетрафтор-этилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ $\text{CH}_2\text{OH}$	65	—	0,13	5,2	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Метилолполиамид 2/10	$-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}-$ $\text{O}$	—	5800	0,07	6,1	$5,3 \cdot 10^{-5}$
Полиамид 54/10	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$ $\text{O}$	—	5800	0,04	6,1	$8,1 \cdot 10^{-6}$

представленным на рис. 4 и 5 для систем аргон—политетрафторэтилен и аргон—полиэтилен.

Энергия активации диффузии ( $E_d$ ) и предэкспоненциальный член  $D_0$  в уравнении температурной зависимости диффузии (уравнении Аррениуса)

$D = D_0 e^{-E_D/RT}$  достигают больших величин для полиэтилена, политетрафторэтилена и полiamидов. Малые значения  $E_D$  и  $D_0$  наблюдаются для фоливинилхлорида (табл. 2). Значения  $D_0$  для исследованных систем лежат в широком интервале — от  $0.38$  до  $2.8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  (табл. 2).

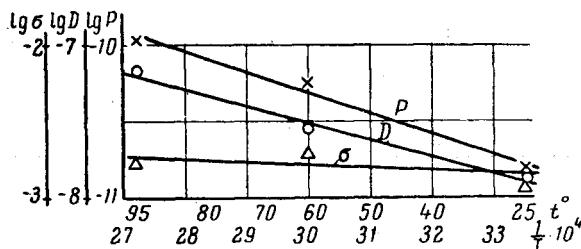


Рис. 5. Температурная зависимость констант проницаемости ( $P$ ), диффузии ( $D$ ) и растворимости ( $\sigma$ ) аргона в политетрафторэтилене

Температурные исследования растворимости позволили получить значения теплот и энтропий растворения аргона в полимерах различной структуры (рис. 6).

Энталпия смешения  $\Delta H$  имеет положительное значение для всех изученных нами систем газ — полимер.

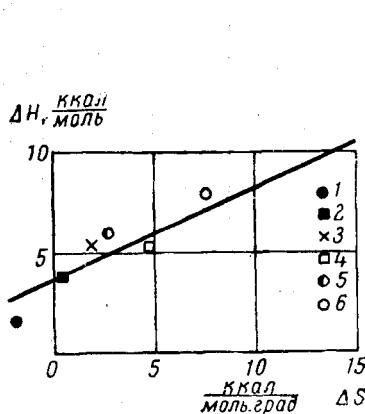
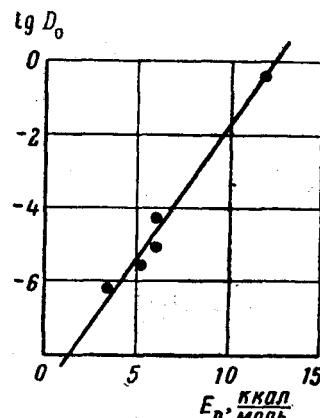


Рис. 6. Корреляция между энталпийей и энтропией растворения аргона в полимерах:

1 — политетрафторэтилен; 2 — СИС-30; 3 — метилолполиамид;  
4 — полиэтилен; 5 — полiamид; 6 — поливинилхлорид

Рис. 7. Зависимость между  $\lg D_0$  и энергией активации диффузии аргона



Величины энталпий и энтропий растворения аргона различны для исследованных полимеров и сополимеров. Наименьшие значения наблюдаются у политетрафторэтилена, наибольшие — у поливинилхлорида.

### Обсуждение результатов

1. **Диффузия.** а). Влияние характера межмолекулярных связей. В ряду полимеров, представленных в табл. 2, возрастает энергия активации диффузии аргона (за исключением полиэтилена), которая определяет влияние характера межмолекулярных связей.

Увеличение энергии взаимодействия макромолекул приводит в общем случае к последовательному снижению значений констант диффузии.

Наибольшие константы диффузии аргона наблюдаются в СКС-30, в котором взаимодействие молекул осуществляется главным образом слабыми дисперсионными силами.

Константы диффузии аргона в ряду полимеров этиленового ряда, содержащих большое количество полярных групп, значительно ниже значения  $D$  для СКС-30. Следовательно, наличие полярных связей вызывает снижение константы диффузии. Малые значения  $D$  аргона в полярных полимерах в этом случае обусловливаются, очевидно, ограниченным количеством возможных путей проникновения атомов аргона.

Диффузия аргона через полимеры с низким значением энергии межмолекулярных связей (полиэтилен) должна бы иметь и небольшую энергию активации, что, однако, экспериментально не подтвердилось (табл. 2). Аналогичное несоответствие наблюдалось и Рейтлингером [3].

Высокий температурный коэффициент диффузии ( $E_D$ ) аргона через полиэтилен обусловлен значительной зависимостью степени кристалличности полиэтилена от температуры.

Для полiamидов наблюдаются наиболее низкие значения констант диффузии аргона, что объясняется, по-видимому, сильным межмолекулярным взаимодействием полярных группировок  $—CO—NH—$ . В метилполиамиде 2/10, в котором имеется некоторое количество групп  $—CH_2OH—$ , ослабляющих это взаимодействие, константы диффузии выше примерно в 2 раза, чем в полiamиде 54/10, где эти группы отсутствуют.

В то же время энергии активации диффузии аргона для обоих полiamидов одинаковы. Это обстоятельство еще раз позволяет высказать предположение, что изменение энергии взаимодействия межмолекулярных связей не всегда строго отражается на значениях  $E_D$ .

Между энергией активации диффузии  $E_D$  и предэкспоненциальным членом  $D_0$  температурной зависимости диффузии (уравнения Аррениуса) существует зависимость.

Линейную зависимость  $\lg D_0$  от  $E_D$  наблюдали Баррер [22], Амеронтен [23] и др. [24, 25] в случае диффузии газов через каучуки.

На рис. 7 представлена зависимость  $\lg D_0$  от  $E_D$  для всех исследованных нами систем одноатомный газ — полимер. Наибольшим значениям  $E_D$  соответствуют максимальные значения  $D_0$  за исключением  $E_D$  и  $D_0$  для полиэтилена. По-видимому,  $D_0$  может быть качественным показателем величины энергии межмолекулярных связей в полимере.

б). Влияние плотности упаковки полимера. Из числа представленных в табл. 2 полимеров полиэтилен и СКС-30 имеют сравнительно небольшие значения плотности и коэффициент упаковки ( $K_\pi$ ) по сравнению с полимерами винилового ряда, в которых водород замещен в разной степени на Cl и F. Появление полярных групп в этиленовой цепи сопровождается изменением тех энергетических условий, которые определяют конформацию цепи и отражаются на ее гибкости и плотности упаковки. Коэффициент упаковки ( $K_\pi$ ) возрастает с ростом количества полярных групп в этиленовой цепи (табл. 2), т. е. с увеличением взаимодействия полярных групп. Усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к повышению коэффициента упаковки  $K_\pi$ , характеризующего степень заполнения пространства веществом полимерного звена [26]. Эта степень заполнения наряду с другими факторами оказывает влияние на величину константы диффузии: чем выше значения  $K_\pi$ , тем величина  $D$  меньше (табл. 2).

Молекулы исследованных полимеров обладают значительной гибкостью, вследствие чего плотность их упаковки может существенно превышать плотность упаковки полимеров с жесткими цепями.

К группе соединений с гибкими цепями относится и полибутадиен. В СКС-30 гибкость полимерных цепей, по-видимому, несколько понижена по сравнению с гибкостью цепей полибутадиена, благодаря наличию некоторого количества стирольных групп.

**2. Термодинамические зависимости.** Изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии относятся к перемещениям одного моля газа из определенного объема газа (при атмосферном давлении) в определенный объем раствора газа в твердом теле, находящийся в равновесии с ним.

Как видно из рис. 6, изменения двух величин  $\Delta S$  и  $\Delta H$  являются, по-видимому, пропорциональными; наибольшим значениям  $\Delta S$ , относящимся к системам аргон — полиэтилен — поливинилхлорид, отвечают наибольшие значения  $\Delta H$ . Наименьшие величины  $\Delta S$  и  $\Delta H$  относятся к системе аргон — политетрафторэтилен. Малые значения энтропии растворения указывают на небольшую гибкость цепей полимера, так как в этом случае невелика вероятность обмена местами молекул газа с длинными отрезками цепей полимера. Большие значения  $\Delta S$  могут быть отнесены к проникновению газа в среду более гибких цепей, где молекулы газа могут располагаться большим числом способов (например, в полиэтилене, поливинилхлориде и др.). Из рис. 6 видно, что исследованные полимеры можно условно разделить на четыре группы по степени убывания величин энтропии и энталпии: 1) поливинилхлорид; 2) полиэтилен и полиамиды; 3) СКС-30; 4) политетрафторэтилен.

Исследованиями Клименкова, Каргина и Китайгородского [26] установлено, что величина контракции при полимеризации больше у полимеров с гибкими цепями. Поскольку относительная контракция, которая рассматривается как характеристика, связанная с природой данного соединения, зависит от плотности упаковки, а следовательно и от гибкости, то исходя из данных по упаковке цепей исследованных нами полимеров, гибкость цепей полиэтилена больше, чем цепей политетрафторэтилена [16]. Аналогично, по нашим данным, энтропия растворения для полиэтилена в 2,5 раза больше, чем  $\Delta S$  для политетрафторэтилена. По-видимому, по величине энтропии растворения при диффузии можно судить о некоторой приближенностью о степени гибкости цепей полимера. Поэтому указанные группы полимеров будут располагаться примерно следующим образом по убывающей эффективной степени гибкости:

$$1) > 2) > 3) > 4).$$

Значение эффективной степени гибкости определяется характером, расположением и количеством полярных групп, влияющих на гибкость цепей и их взаимодействие, а также фазовым и физическим состояниями полимера.

### Выводы

1. Исследована диффузия гелия и аргона через СКС-30, полиэтилен, поливинилхлорид, метилолполиамид марки 2/10, полиамид марки 54/10 и политетрафторэтилен при различных температурах.

2. Наименьшие константы диффузии и наибольшие энергии активации диффузии наблюдаются для полиамидов и политетрафторэтилена.

3. Значения энталпии и энтропии растворения минимальны для полиамидов и политетрафторэтилена; по величине возрастания  $\Delta H$  и  $\Delta S$  исследованные полимеры располагаются в следующий ряд: политетрафторэтилен; СКС-30; метилолполиамид, полиамид 54/10, полиэтилен; поливинилхлорид.

Величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  растворения газа в полимере могут служить для качественной характеристики степени гибкости полимерных цепей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Т. Бугаенко, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников, Ю. М. Малинский, Химическое действие ионизирующих излучений, Изд. ВИНИТИ АН СССР, М., 1958.
2. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры. Госхимиздат, М., 1959.
3. С. А. Рейтлингер, Ж. общей химии, 14, 420, 1944.
4. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, 20, 213, 1951.
5. Т. Р. Sager, J. Res. Natl. Bur. Stand., 13, 879, 1934.
6. Г. J. Amerongen, J. Polymer Sci., 2, 381, 1947.
7. Р. M. Doty, W. H. Aiken, H. Mark, Industr. Engng Chem., 38, 788, 1946.
8. R. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
9. P. W. Morgan, Industr. Engng. Chem., 45, 2296, 1953.
10. С. А. Рейтлингер, Л. А. Панюнина, Ж. прикл. химии, 12, 886, 1939.
11. С. А. Рейтлингер, К. П. Летина, Отчеты Цаги, 1940.
12. С. А. Рейтлингер, Доклад на совещании по проблеме белка, 1940.
13. G. S. Park, J. Polymer Sci., 11, 97, 1953.
14. A. T. Hutchison, R. L. Kokos, J. L. Hoard, F. A. Long, J. Chem., Phys., 20, 1232, 1952.
15. D. W. Brubaker, K. Kammermeyer, Industr. Engng. Chem., 45, 1149, 1953.
16. B. A. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 24, 785, 1955.
17. C. E. Rogers, A. W. Myers, V. Stannett, M. Szwarc, Plastics Progress, L., N. Y., 1957, 45; Modern Plastics, 34, 157, 1957.
18. W. Lasoski, W. H. Cobbs, J. Polymer Sci., 36, 21, 1959.
19. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
20. K. Bagge, Trans. Faraday Soc., 35, 628, 1939.
21. H. Daynes, Proc. Roy. Soc., 47, 286, 1920.
22. R. M. Barrer, J. Phys. Chem., 61, 178, 1957.
23. G. Amerongen, J. Appl. Phys., 17, 972, 1946.
24. P. M. Doty, J. Chem. Phys., 14, 244, 1946.
25. P. Meairs, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3415, 1954.
26. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Ж. физ. химии, 27, 1217, 1953.
27. H. Mark, Industr. Engng. Chem., 34, 1345, 1942.

**STUDIES ON DIFFUSION PROCESSES IN POLYMERS. I. DIFFUSION OF MONOATOMIC GASES THROUGH POLYMER FILMS OF DIFFERENT STRUCTURE**

*N. S. Tikhomirova, Yu. M. Malinskii, V. L. Karrov*

S u m m a r y

The diffusion of helium and argon through polyethylene, polyvinylchloride, polyamide 54/40, methylolpolyamide 2/10, polytetrafluoroethylene and butadiene — 30% styrene (SKS-30) has been studied at various temperatures with the aid of Daynes' manometric method.

The assumption that the diffusion constants of argon diminish in value with growing intermolecular interaction has been confirmed. The diffusion constants  $D$  have been shown to fall with increase in the packing coefficient of the polymer chains.

The lowest diffusion constants of argon and the highest activation energy of diffusion are observed with polyamides and polytetrafluoroethylene.

The polymers are arranged in the following order with respect to the magnitude of increase of  $\Delta H$  and  $\Delta S$ : polytetrafluoroethylene, SKS-30, methylolpolyamide 2/10 polyamide 54/40, polyethylene, polyvinylchloride.

The  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values of dissolution of the gas in the polymer may serve as qualitative characteristic of the degree of flexibility of the chains.