

УДК 541.64:533.15

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИДИМИЛСИЛТРИМЕТИЛЕНА ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

© 2006 г. Л. Э. Стараникова, Ю. П. Ямпольский, Н. В. Ушаков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

*Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

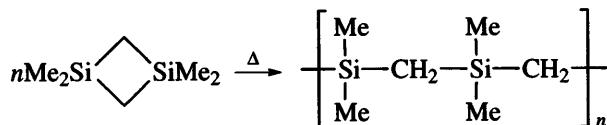
Поступила в редакцию 03.03.2006 г.

Принята в печать 25.05.2006 г.

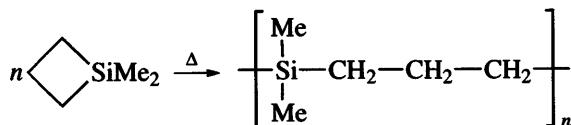
Исследованы газоразделительные свойства частично кристаллического полидиметилсилтриметиlena – одного из представителей класса силметиленовых каучуков. Представлены данные по проницаемости O_2 , N_2 и CH_4 через этот полимер при температурах ниже и выше температуры плавления кристаллической фазы, а также энергии активации проницаемости. Найдено, что газопроницаемость частично кристаллического полидиметилсилтриметиlena зависит от предыстории образца. При температуре плавления кристаллов наблюдается резкое возрастание коэффициентов проницаемости исследованных газов. Переход полимера из частично кристаллического состояния в расплав приводит к существенному понижению энергий активации проницаемости.

ВВЕДЕНИЕ

Силметиленовые полимеры (или поликарбосилены) общей формулы $[Si(R_2)(CH_2)_x]_n$, где $x = 1-3$, представляют собой сравнительно новый класс мембранных материалов с широкими возможностями варьирования структуры и свойств [1]. Сегодня разработаны методы направленного синтеза этих преимущественно высокоэластических полимеров с высокой ММ. Так, термическая полимеризация тетраметилдисилациклобутана приводит к образованию полидиметилсилметиlena (ПДМСМ) с $M = (3-16) \times 10^5$:



Другой циклический мономер (диметилсилациклобутан) также способен к термической полимеризации с образованием высокомолекулярного полидиметилсилтриметиlena (ПДМСТМ):



Полимеризацию диметилсилациклобутана можно проводить и в присутствии Pt-содержащего катализатора. Возможна сополимеризация этих двух мономеров с образованием статистических сополимеров разного состава. Существуют также способы получения поликарбосиленов с двумя метиленовыми группами в основной цепи, однако они приводят к образованию продуктов со сравнительно низкой ММ и плохими пленкообразующими свойствами.

Исследование физико-химических свойств поликарбосиленов показало, что ПДМСМ обладает наиболее низкой температурой стеклования (-92°C) и наибольшими коэффициентами проницаемости среди рассмотренных полимеров, однако плохие пленкообразующие свойства данного каучука создают трудности при изготовлении мембран на его основе [2]. Большинство изученных поликарбосиленов – аморфные полимеры. Единственное исключение представляет ПДМСТМ, который является частично кристаллическим полимером. По-видимому, вследствие этого он обнаруживает гораздо лучшие пленкообразующие свойства, однако коэффициенты проницаемости ПДМСТМ на порядок ниже, чем у ПДМСМ.

Причина более низкой проницаемости ПДМСТМ (по сравнению с другими силметиленовыми поли-

E-mail: Luda@ips.ac.ru (Стараникова Людмила Эриковна).

мерами) в работе [2] не была выяснена. Это могло быть связано как с более высокой температурой стеклования (-76°C) ПДМСТМ (известны антибатные корреляции коэффициентов диффузии и проницаемости газов с T_c [3, 4]), так и с кристалличностью (двуухфазной морфологией) указанного полимера. Поэтому настоящая работа посвящена выяснению влияния кристалличности ПДМСТМ на его газопроницаемость.

К настоящему времени опубликовано много работ, посвященных сорбции, диффузии и проницаемости низкомолекулярных веществ (газов, паров и жидкостей) в частично кристаллических полимерах, кристаллы в которых образованы как основными цепями полимера [5–14], так и боковыми [15–17]. Было показано, что проницаемость через такие полимеры зависит от степени кристалличности, морфологии кристаллической фазы, размера кристаллов, их формы и ориентации в пространстве. Влияние этих факторов на транспортные характеристики частично кристаллических полимеров обычно рассматривают в рамках классических двухфазных моделей. Одна из них была предложена более 40 лет тому назад Michaels и Bixler [7–9]. Согласно данной модели, кристаллическая фаза не сорбирует пенетрант и поэтому непроницаема, диффузия происходит только в аморфной фазе, а коэффициент растворимости S описывается выражением

$$S = S^* \alpha, \quad (1)$$

где α – объемная доля аморфной фазы полимера, S^* – коэффициент растворимости пенетранта в полностью аморфном полимере. Поскольку кристаллы ведут себя как непроницаемые барьеры, диффузионный путь пенетранта удлиняется, т.е. возникает фактор геометрического сопротивления или извилистости диффузионного пути τ . Он может зависеть от объемной доли аморфной фазы, размера и формы кристаллитов, а также распределения их по размерам, т.е. от предыстории образца. Кроме того, присутствие кристаллов ограничивает сегментальную подвижность цепей аморфной фазы, что приводит к возрастанию энергии активации диффузии пенетранта. Для учета этого влияния был введен фактор иммобилизации цепи – β , который чувствителен к размеzu диффундирующей молекулы. С учетом изложенного выше, коэффициент диффузии D в ча-

стично кристаллическом полимере выражается уравнением

$$D = D^*/\tau\beta \quad (2)$$

(D^* – коэффициент диффузии в полностью аморфном полимере).

При температуре плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы частично кристаллический полимер переходит в расплав, т.е. в аморфное состояние. При этом происходит скачкообразное увеличение коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости. Так как для полностью аморфного полимера (или расплава) $P^* = D^*S^*$, а для частично кристаллического (с учетом уравнений (1) и (2)) $P = D^*S^*\alpha/\tau\beta$, то величину скачка проницаемости при $T_{\text{пл}}$ можно оценить соотношением

$$P^*/P = \tau\beta/\alpha \quad (3)$$

Предложенная модель, в частности, хорошо описывает газопроницаемость ПЭ с различной степенью кристалличности. Однако следует отметить, что у некоторых частично кристаллических полимеров, например поли-4-метил-1-пентена, полибиострифтогорэтоксифосфазена, кристаллическая фаза тоже сорбирует пенетрант (хоть и в меньшей степени, чем аморфная фаза) и поэтому проницаема [18, 19]. Кроме того, на примере полибутидиена было показано, что и сорбционные свойства аморфной фазы в частично кристаллическом полимере не идентичны свойствам полностью аморфного полимера, т.е. кристаллы ограничивают доступность аморфной фазы для пенетрантов [13].

Более детальное рассмотрение в дальнейшем показало, что в частично кристаллических полимерах нет четкой границы между аморфной и кристаллической фазой. Наряду с кристаллической и аморфной областями они содержат промежуточную область, находящуюся на границе раздела кристалл–аморфный полимер. Существование такой промежуточной области было подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{13}C в твердой фазе [20–25], по спектрам комбинационного рассеяния [26, 27], методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [28–31], а также методом аннигиляции позитронов [32, 33]. Так, согласно спектроскопии ЯМР ^{13}C , подвижность фрагментов макроцепи в промежуточной области существенно ниже, чем в объем-

ной аморфной фазе. Например, времена релаксации T_{2C} в промежуточной области для гидрированного полибутадиена в 17 раз, а для поли- ϵ -капролактона – в 60 раз меньше, чем времена релаксации в аморфной фазе [21, 22]. Содержание промежуточной области может зависеть от ММ полимера, степени кристалличности и от предыстории образца [23, 30].

Эти результаты и соображения будут нами использованы при анализе данных изучения температурных зависимостей коэффициентов проницаемости ПДМСТМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПДМСТМ получали термической полимеризацией с раскрытием цикла 1,1-диметил-1-силациклогексана по методике [1]. Молекулярная масса полимера (по данным ГПХ) составляла 14×10^5 , а $M_w/M_n = 1.16$.

Пленки из ПДМСТМ толщиной 200–250 мкм отливали из 5%-ного раствора полимера в хлороформе на целлофан с последующим медленным испарением растворителя и откачкой в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

Коэффициенты проницаемости газов (O_2 , N_2 и CH_4) измеряли на хроматографической установке с помощью ячейки дифференциального типа при перепаде парциального давления исследуемого газа 1 атм в интервале 20–55°C [34]. В качестве подложки для пленки из ПДМСТМ использовали микропористую фторопластовую мембрану МФФК-3 с диаметром пор 0.45 мкм. Методика проведения эксперимента описана в следующем разделе.

Температуру плавления кристаллической фазы определяли методом ДСК, степень кристалличности ϕ оценивали при помощи РСА (широкоугловое рассеяние), который проводили на двухкоординатном детекторе фирмы “Bruker AXS” с источником излучения линии CuK_α .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение газопроницаемости ПДМСТМ проводили по следующей методике. Пленку, полученную отливкой из раствора (образец ПДМСТМ-1), помещали в ячейку и измеряли проницаемость га-

Таблица 1. Физические и термические свойства образцов ПДМСТМ с различной предысторией

Образец	Предыстория образца	ϕ	$T_{пл}$, °C
ПДМСТМ-1	Отливка из раствора	0.30	37.9
ПДМСТМ-2	Охлаждение расплава	0.22	38.6

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости газов для образцов ПДМСТМ с различной степенью кристалличности (25°C)

Образец	P , Баррер*		
	O_2	N_2	CH_4
ПДМСТМ-1 ($\phi = 0.30$)	28.2	8.7	33.2
ПДМСТМ-2 ($\phi = 0.22$)	18.3	5.2	21.3

* 1 Баррер = 10^{-10} н·см³ см/см² с см рт. ст.

зов в диапазоне 20–35°C. Затем температуру повышали до 42°C, определяли коэффициенты проницаемости в интервале 42–55°C, после чего пленку охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~1 град/мин. Проницаемость образца, полученного охлаждением расплава (ПДМСТМ-2), сначала измеряли при температуре 25°C, а затем при температурах выше $T_{пл}$. После повторного охлаждения до комнатной температуры оценивали степень кристалличности пленки и температуру плавления кристаллической фазы.

Значения $T_{пл}$ и ϕ исследованных образцов приведены в табл. 1. Отметим, что при медленном испарении растворителя из раствора ПДМСТМ образуется пленка с большей степенью кристалличности, чем при охлаждении расплава. В то же время наблюдаемые температуры плавления кристаллической фазы для обоих образцов отличаются незначительно.

Данные по проницаемости O_2 , N_2 и CH_4 через ПДМСТМ представлены в табл. 2. Видно, что этот частично кристаллический полимер обладает достаточно высокой газопроницаемостью. Так, коэффициенты проницаемости газов для ПДМСТМ-1 в 2.2–2.5 раза выше, чем для ПЭ со сравнимой степенью кристалличности [9]. Обращает на себя внимание тот факт, что газопроницаемость образца ПДМСТМ-2, полученного охлаждением расплава, в 1.5–1.7 раза ниже, чем проницаемость пленки, полученной из раствора и характеризующейся более высокой ϕ . Это не-

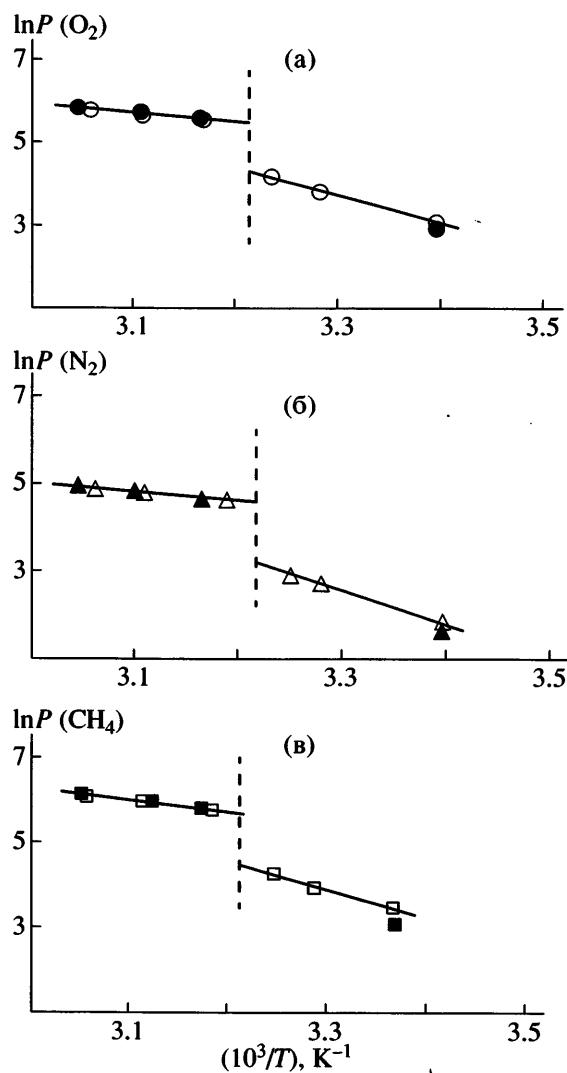


Рис. 1. Зависимость $\ln P(\text{O}_2)$ (а), $\ln P(\text{N}_2)$ (б) и $\ln P(\text{CH}_4)$ (в) от $1/T$ для ПДМСТМ-1 (светлые точки) и ПДМСТМ-2 (темные).

сколько неожиданно, поскольку для большинства частично кристаллических полимеров увеличение степени кристалличности приводит к уменьшению коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости газов. Иллюстрацией этого

Таблица 3. Энергии активации проницаемости газов для частично кристаллического ($T < T_{\text{пл}}$) и расплавленного ($T > T_{\text{пл}}$) ПДМСТМ-1

Газ	$E_P, \text{кДж/моль}$	
	$T < T_{\text{пл}}$	$T > T_{\text{пл}}$
O_2	57.1	17.9
N_2	61.9	20.9
CH_4	53.1	20.5

являются, например, многочисленные данные по газопроницаемости ПЭ с различной ϕ [9]. Однако, как уже отмечено выше, проницаемость частично кристаллических полимеров зависит не только от степени кристалличности, но и от морфологии кристаллической фазы, которая в свою очередь определяется предысторией образца. По-видимому, морфология кристаллитов в ПДМСТМ-1 и ПДМСТМ-2 различна.

В литературе можно найти примеры аналогичного поведения полимеров с разной степенью кристалличности. Так, изучение влияния различной термической предыстории образцов полиоктадецилакрилата и полибегенилакрилата на газопроницаемость показало, что образцы, полученные быстрым охлаждением расплава (1 град/мин) и характеризующиеся более низкой ϕ , имеют меньшую проницаемость, чем образцы с более высокой степенью кристалличности и полученные охлаждением расплава со скоростью 0.1 град/мин [16, 17].

Температурные зависимости коэффициентов проницаемости O_2 , N_2 и CH_4 для ПДМСТМ-1 (при $T < T_{\text{пл}}$ и $T > T_{\text{пл}}$) и ПДМСТМ-2 (при $T > T_{\text{пл}}$) приведены на рис. 1. Видно, что при $T \sim 38^\circ\text{C}$ происходит резкий скачок коэффициентов проницаемости газов. Кроме того, предыстория образца не оказывается на его газопроницаемость в расплавленном (или полностью аморфном) состоянии, поскольку величины P газов при $T > T_{\text{пл}}$ для ПДМСТМ-1 и ПДМСТМ-2 идентичны. Как для частично кристаллического, так и для расплавленного ПДМСТМ $P(\text{N}_2) < P(\text{O}_2) < P(\text{CH}_4)$.

В табл. 3 приведены энергии активации проницаемости газов E_P для ПДМСТМ-1 при $T < T_{\text{пл}}$ и $T > T_{\text{пл}}$. Переход из частично кристаллического состояния в аморфное приводит к существенному снижению (почти в 3 раза) E_P газов. Аналогичная картина характерна и для других частично кристаллических полимеров. Например, для гутаперчи энергии активации проницаемости O_2 и N_2 при $T_{\text{пл}}$ уменьшаются в ~2 раза [3].

Как уже отмечено, при плавлении кристаллической фазы ПДМСТМ-1 наблюдается скачкообразное увеличение P газов, несомненно, связанное с исчезновением ограничений массопереносу, обусловленных присутствием кристаллитов. Представляло интерес оценить величину такого скачка. Для этого данные по проницаемости при

$T > T_{\text{пл}}$ мы экстраполировали к температуре 38°C и получили величину P_{38}^+ – коэффициент проницаемости газа через расплав при температуре скачка. Аналогично экстраполяцией коэффициентов проницаемости газов при $T < T_{\text{пл}}$ вычислили P_{38}^- – гипотетические P газов для частично кристаллического полимера при $T_{\text{пл}}$. Величина P_{38}^+ / P_{38}^- и характеризует величину скачка газопроницаемости. Согласно полученным данным, при $T_{\text{пл}}$ коэффициенты проницаемости исследованных газов возрастают в 3–4 раза (табл. 4). Подобное увеличение значений P газов наблюдается, например, у гуттаперчи, у которой степень кристалличности в 1.5 выше, чем у ПДМСТМ-1 [3]. С другой стороны, для полиоктадецилакрилата ($\phi = 0.37$, $T_{\text{пл}} = 50^\circ\text{C}$) величины P_{50}^+ / P_{50}^- для разных газов составляют несколько десятков (для $\text{O}_2 - 40$, $\text{N}_2 - 60$ и $\text{CH}_4 - 82$) [16]. Этот факт еще раз свидетельствует о том, что величина скачка газопроницаемости при $T_{\text{пл}}$ обусловлена не только степенью кристалличности полимера, но и морфологией кристаллической фазы, а также концентрацией промежуточной области и ее газоразделительными свойствами.

Представляло интерес оценить газопроницаемость аморфной фазы в частично кристаллическом ПДМСТМ и сопоставить полученные результаты с данными разных корреляций. Использованный в работе [2] подход, в котором рассматривали корреляции P (T_c), кажется не очень удачным, поскольку различные классы полимеров (силиксаны, углеводородные каучуки) дают разные ветви корреляций. Поэтому в настоящей работе была использована корреляция газопроницаемости и состава статистических сополимеров, предложенная в работе [35]. На рис. 2 приведена зависимость коэффициентов проницаемости метана от состава сополимеров ПДМСМ/ПДМСТМ (x_1 – мольная доля ПДМСМ). Видно, что экспериментальное значение P для частично кристаллического ПДМСТМ существенно ниже, чем следовало бы ожидать экстраполяцией коэффициентов проницаемости метана для полностью аморфных сополимеров и ПДМСМ. В то же время линейная экстраполяция к 25°C в аррениусовых координатах температурной зависимости проницаемости метана при $T > T_{\text{пл}}$ (рис. 1),

Таблица 4. Значения P_{38}^+ , P_{38}^- и P_{38}^+ / P_{38}^- для ПДМСТМ-1

Газ	P_{38}^+ , Баррер	P_{38}^- , Баррер	P_{38}^+ / P_{38}^-
O_2	228.9	74.0	3.09
N_2	93.3	24.8	3.76
CH_4	301.2	81.4	3.70

дает величину P_{25}^+ значительно более высокую, чем можно было бы предположить по зависимости газопроницаемости сополимеров от их состава (рис. 2). Возможно, такое несоответствие связано с тем, что для каучуков энергия активации диффузии газов, следовательно, и E_p , зависит от температуры: при понижении температуры значения E_p в каучуках должны возрастать [3]. Поэтому линейная экстраполяция данных по газопроницаемости, полученных при $T > T_{\text{пл}}$, дает завышенные значения P_{25}^+ . Также не исключено, что расплав и гипотетически полностью аморфный ПДМСТМ имеют разные морфологии и, значит, обладают различными газоразделительными свойствами.

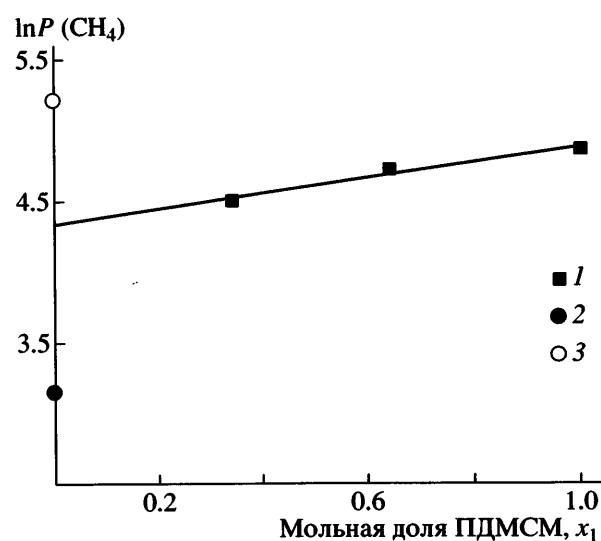


Рис. 2. Зависимость $P(\text{CH}_4)$ от состава силметиленовых сополимеров ПДМСМ/ПДМСТМ: 1 – данные работы [2]; 2 – ПДМСТМ-1; 3 – расчетные данные, полученные линейной экстраполяцией к 25°C в аррениусовых координатах температурной зависимости проницаемости метана при $T > T_{\text{пл}}$.

Таким образом, показано, что газопроницаемость частично кристаллического ПДМСТМ зависит от предыстории образца. При $T_{\text{пл}}$ наблюдается резкое увеличение (в 3–4 раза) коэффициентов проницаемости газов и снижение энергий активации проницаемости.

Авторы приносят благодарность А.В. Реброву (ИНХС РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа и Г.А. Шандрюку (ИНХС РАН) за определение $T_{\text{пл}}$ образцов методом ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Бабич Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 320.
2. Alevantie A., Economou I.G., Finkelstein E., Petrou J., Raptis V.E., Sanopoulou M., Soloviev S., Ushakov N., Yampolskii Yu. // Polymer. 2004. V. 45. № 20. P. 6933.
3. Van Amerongen G.J. // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. № 5. P. 1065.
4. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
5. Lasoski S.W., Cobbs W.H. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 130. P. 21.
6. Klute C.H. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 307.
7. Michaels A.S., Parker R.B. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 53.
8. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 393.
9. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 413.
10. Alter H. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 922.
11. Lowell P.N., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 11. P. 1935.
12. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
13. Cowling R., Park G.S. // J. Membr. Sci. 1979. V. 5. № 1. P. 199.
14. Budzien J.L., McCoy J.D., Weinkauf D.H., LaViolette R.A., Peterson E.S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 10. P. 3368.
15. Lee J., Park J., Lee K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 6. P. 823.
16. Mogri Z., Paul D.R. // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 2531.
17. Mogri Z., Paul D.R. // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7765.
18. Puleo A.C., Paul D.R., Wong P.K. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1357.
19. Странникова Л.Э., Тур Д.Р., Тепляков В.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1906.
20. Kitamaru R., Horii F., Murayama K. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 636.
21. Kitamaru R., Nakaoki T., Alamo R.G., Mandelkern L. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 21. P. 6847.
22. Kaji H., Horii F. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5791.
23. Kitamaru R. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 137. P. 41.
24. Saito S., Moteki Y., Nakagawa M., Horii F., Kitamaru R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 13. P. 3256.
25. Axelson D.E., Mandelkern L., Popli R., Mathieu P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 2319.
26. Mandelkern L. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 337.
27. Mandelkern L., Alamo R.G., Kennedy M.A. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 4721.
28. Yoon D.Y., Flory P.J. // Polymer. 1977. V. 18. № 5. P. 509.
29. Vonk C.G. // J. Appl. Crystallogr. 1973. V. 6. № 2. P. 81.
30. Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1381.
31. Santa Cruz C., Stribeck N., Zachman H.G., Baltá Calleja F.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 22. P. 5980.
32. Dlubek G., Stejny J., Lüpke T., Bamford D., Petters K., Hübner C., Alam M.A., Hill M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 65.
33. Kilburn D., Bamford D., Lüpke T., Dlubek G., Menke T.J., Alam M.A. // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 6983.
34. Тепляков В.В., Евсеенко А.Л., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
35. Barnabeo A.E., Creasy W.S., Robeson L.M. // J. Polym. Sci. 1975. V. 13. № 9. P. 1979.

Gas Permeability of Polydimethylsiltrimethylene Above and Below the Melting Temperature of the Crystalline Phase

L. E. Starannikova, Yu. P. Yampolskii, and N. V. Ushakov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: Luda@ips.ac.ru*

Abstract—The gas-separation behavior of a semicrystalline polydimethylsiltrimethylene—one of the family of silmethylene rubbers—has been studied. The permeability of O₂, N₂, and CH₄ through this polymer at temperatures below and above the melting temperature of the crystalline phase has been investigated, and the activation energy of permeability has been calculated. The gas permeability of the semicrystalline polydimethylsiltrimethylene depends on the prehistory of the sample. At the melting temperature of crystals, the permeability coefficients of the tested gases increase sharply. The transition of the polymer from the semicrystalline state to the melt leads to an appreciable reduction in the activation energy of permeability.