

Diffusion und Permeation von Gasen in Hochpolymeren in Abhängigkeit vom Kritallisationsgrad und von der Temperatur

Von D. JESCHKE und H. A. STUART

Aus dem Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie
der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. 16 a, 37—50 [1961]; eingegangen am 17. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach der BARRERSchen Methode werden die Permeations-, Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten permanenter Gase in Terylen und Polypropylen verschiedenen Kristallisationsgrades bestimmt. Die drei Größen sind bei den kristallisierten Stoffen gegenüber den entsprechenden amorphen erheblich erniedrigt. Ebenso verhält es sich mit den nach einer Sorptionsmethode bestimmten Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten von Wasserdampf in Terylen. Die Erniedrigung der Koeffizienten infolge der Kristallisation der Polymeren ist eine Funktion der Gasart sowie der Temperatur. Daraus wird gefolgert, daß sich das teilkristalline Polymere für die Diffusion und Sorption der Gase nicht wie ein Zweiphasensystem mit einer durchdringlichen (amorphen) und einer undurchdringlichen (kristallinen) Phase verhält.

Die aus der Temperaturabhängigkeit des Gastransportes bestimmten Aktivierungsenergien der Diffusion und Permeation werden infolge der Kristallisation der Polymeren ebenfalls etwas erniedrigt. Daraus darf geschlossen werden, daß durch die Kristallisation des Polymeren die Transportphase nicht nur verringert, sondern auch physikalisch verändert wird. Dieses wird modellmäßig so interpretiert, daß in morphologisch durchkristallisierten Polymeren die Diffusion in Fehlstellen und Fehlordnungsbereichen oder auch Korngrenzen erfolgt, in denen die Kettenbeweglichkeit geringer als im reinen amorphen Stoff ist.

I. Einleitung

Zahlreiche Untersuchungen über den Durchgang von Gasen durch feste organische Hochpolymere haben gezeigt, daß diese Stoffe wesentlich durchlässiger für Gase sind als die anorganischen Festkörper^{1—4}. Die entsprechend höheren Diffusions- und Permeationskoeffizienten in den organischen Hochpolymeren beruhen vermutlich auf den Struktureigenschaften der Hochpolymeren, auf der Packung der Moleküle sowie auf der geringen Stärke und Reichweite und der Anisotropie der in diesen Stoffen wirkenden Kräfte. Die Diffusionskoeffizienten von Gasen in den Hochpolymeren sollten daher ein empfindliches Maß für Strukturänderungen sein und demgemäß vom Ordnungszustand des betreffenden Polymeren und damit besonders auch von dessen Kristallisationsgrad abhängen.

Nachdem bis vor kurzem der Einfluß der Kristallinität der Hochpolymeren auf die Diffusion und Permeation von Gasen kaum systematisch untersucht

worden war, gewinnt diese Frage in letzter Zeit zunehmend an Interesse. Neuere Untersuchungen von LASOSKI und COBBS⁵ über die Permeation und Löslichkeit von Wasserdampf in Terylen scheinen darauf hinzuweisen, daß das teilkristalline Material sich wie ein Zweiphasensystem mit einer durchlässigen, amorphen und einer undurchlässigen, kristallinen Phase verhält. Demgegenüber lassen sich Messungen von SZWARC und Mitarb.⁶ und von MICHAELS und PARKER⁷ über die Permeation und Diffusion von Gasen in Polyäthylenen verschiedener Kristallinität nicht vollkommen mit einem Zweiphasenmodell vereinen.

Nun ist unseres Erachtens Polyäthylen zur Entscheidung der Frage, ob die Diffusion und Permeation von Gasen in einem teilkristallinen hochpolymeren Stoff an Hand eines Zweiphasenmodells deutet werden kann oder nicht, eine wenig geeignete Substanz, da man zur Herstellung von Polyäthylenen verschiedenen Kristallisationsgrades verschiedene Polymerisationsverfahren (Hoch- und Nieder-

* Über diese Arbeit wurde bereits kurz auf dem Symposium über Makromoleküle 1959 in Wiesbaden berichtet (Kurzmitteilg. I B 4).

¹ R. M. BARRER, Diffusion in and through Solids, University Press, Cambridge 1951.

² W. JOST, Diffusion, Verlag Steinkopf, Darmstadt 1957.

³ N. BUCHNER, Kunststoffe **49**, 401 [1959].

⁴ W. L. H. MOLL, Kolloid-Z. **167**, 55 [1959].

⁵ S. W. LASOSKI JR. u. W. H. COBBS, J. Polymer Sci. **36**, 21 [1959].

⁶ A. W. MYERS, C. E. ROGERS, V. STANNETT u. M. SZWARC, Mod. Plastics **34**, 157 [1957].

⁷ A. S. MICHAELS u. R. B. PARKER JR., J. Polymer Sci. **41**, 53 [1959].



druckpolyäthylen) anwenden muß. Dadurch können die unterschiedliche Konstitution der Ketten (Verzweigungsgrad) sowie auch unterschiedliche Kristallisationsbedingungen den Zusammenhang zwischen Diffusion und Kristallisationsgrad in unübersichtlicher Weise zusätzlich beeinflussen. Wir haben daher von vornherein Terylen als Modellsubstanz gewählt, bei dem man dank seiner hohen Einfriertemperatur vom amorphen Material ausgehend Proben mit ganz verschiedenem kristallinen Anteil herstellen und bei Zimmertemperatur fixieren kann. So ist es möglich, den gesuchten Zusammenhang zwischen Diffusion und Kristallisationsgrad eindeutig zu bestimmen. Die von uns angewandte Meßmethode erlaubte es, die Kristallisation des Terylens in der Permeationsapparatur selbst vorzunehmen und dabei laufend den Gasdurchgang zu messen, wodurch die Meßkurven sehr genau werden. Insbesondere haben wir die Temperaturabhängigkeit der Diffusion und der Permeation untersucht, um durch einen Vergleich der Aktivierungsenergien der Diffusion und der Permeation in amorphen und kristallisierten Proben Aussagen über die stoffliche Natur der Phase, in der die Diffusion erfolgt, zu ermöglichen. In diese Untersuchungen wurde auch Polypropylen mit einbezogen.

II. Experimentelles

Die Permeations- und Diffusionskoeffizienten sowie die Löslichkeiten der permanenten Gase in den Polymerfolien wurden mit Hilfe der „Time-lag“-Methode nach BARRER¹ gemessen, die es gestattet, mit einem Experiment alle drei Größen gleichzeitig zu bestimmen. Der Permeationskoeffizient P und der Diffusionskoeffizient D der Gase werden direkt gemessen, die Gaslöslichkeit S ergibt sich gemäß der Definition des Permeationskoeffizienten

$$P = S \cdot D \quad (1)$$

als Quotient von P und D . Die Löslichkeiten von H_2 und N_2 in Terylen wurden auch direkt nach einer statischen Methode bestimmt. Über diese Messungen wird in Kürze berichtet werden.

Die Meßgrößen werden in folgenden Dimensionen angegeben: Diffusionskoeffizient D [cm^2/sec]; Permeationskoeffizient P als cm^3 Gas unter Normalbedingungen, die in 1 sec durch 1 cm^2 einer 1 cm dicken Folie bei einer Druckdifferenz von 10 Torr

zwischen den beiden Gasräumen an den Oberflächen der Folie hindurchgehen; Gaslöslichkeiten S in cm^3 Gas unter Normalbedingungen, die von 1 cm^3 Polymerem bei einem Begasungsdruck von 1 at gelöst werden (BUNSENScher Absorptionskoeffizient).

Die Permeationsmessungen wurden in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt, die einer von KLUMB und DAUSCHER⁸ beschriebenen Apparatur ähnelt, jedoch auch für Messungen bis über 100 °C geeignet ist. Der Aufbau der Apparatur geht aus den Abb. 1 und 2 hervor. Sie besteht im wesentlichen aus zwei durch die Folie getrennten Gasräumen, nämlich der Druckzelle D, in der sich während der Messung das Testgas befindet, und der Meßzelle M, in der auch während der Messung ein niedriger Druck [$< 10^{-5}$ (zu Anfang) bis etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Torr] herrscht und in die infolgedessen das Gas hineindiffundiert. In der Meßzelle wird das durch die Folie hindurchdiffundierende Gas als Druckanstieg bei konstantem Volumen mit Hilfe des Manometers R gemessen. Als Manometer dient ein Radiometer, und zwar ein thermisches Molekularmanometer nach KLUMB⁹, welches sich für die kontinuierliche Druckmessung im erforderlichen Druckbereich hervorragend eignet und zudem nicht durch Sorption oder Desorption von Gasen den Druck in dem kleinen Meßvolumen verändert.

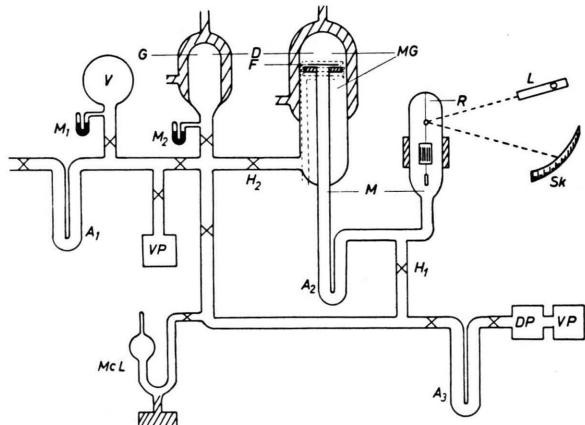


Abb. 1. Permeationsapparatur (schematisch). D Druckzelle, M Meßzelle, G Gasvorratsbehälter, F Folie, M₁, M₂ Quecksilbermanometer, McL McLEOD-Manometer, R Radiometer, VP Vorpumpen, DP Diffusionspumpe, A Ausfrierfallen, H Eckhähne, Sk Radiometerskala, L Skalenbeleuchtung.

Die meisten Einzelheiten der Apparatur gehen aus den Abb. 1 und 2 hervor. Erwähnt seien noch die Folienhalterung sowie die Vorrichtungen zum Temperieren der Apparatur. Wie aus Abb. 2 a und b ersichtlich ist, wird die zu untersuchende Folie auf einem Rohr mit einem angeschmolzenen Metallflansch gehalten, das in die Druckzelle der Apparatur hineinragt. Die hochvakuumdichte Einspannung der Folie wird dadurch erreicht, daß die eine Flanschhälfte eine ringförmige Er-

⁸ H. KLUMB u. R. DAUSCHER, Vakuum-Tech. 2/3, 1 [1958].

⁹ H. KLUMB u. E. WEISMANN, Glas- und Hochvakuum-Tech. 12/13 [1953].

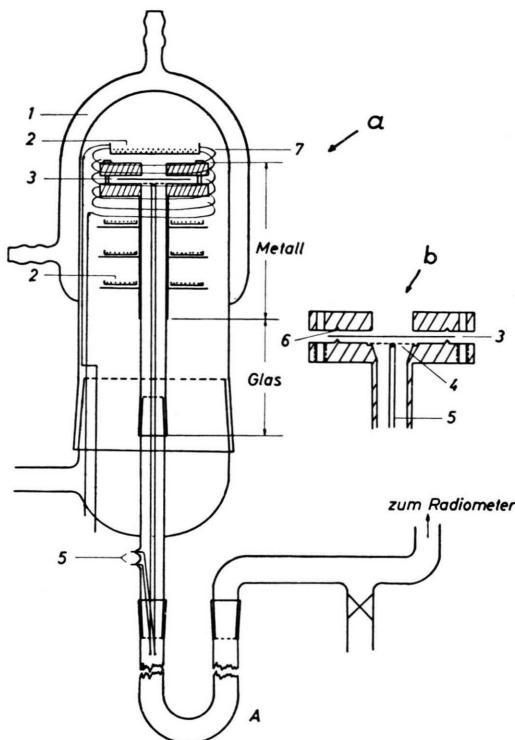


Abb. 2. a) Permeationsapparatur, Permeationszelle mit Folienhalter. b) Folienhalter. 1 Temperiermantel, 2 Schalen mit Phosphorperoxyd, 3 Folie, 4 Kupfergaze mit daran angelötetem Thermoelement 5, 6 Dichtungskerbe, 7 elektrische Zusatzheizung, A Ausfrierfolie.

hebung, die andere eine entsprechende Kerbe besitzt (Abb. 2 b). Beim Anziehen des Flansches wird die Folie infolge ihrer Plastizität in die Kerbe hineingedrückt, so daß eine vollkommene Abdichtung durch die Folie selbst bewirkt wird. Zur Sicherung werden Kerbe und Erhebung noch mit Silikonfett bestrichen.

Für die Temperierung der Apparatur und die Vorwärmung der Meßgase sind die Druckzelle und der Folienhalter sowie der Gasvorratsbehälter G von Heizmänteln umgeben, die durch einen Flüssigkeitsthermostaten beheizt werden. Außerdem befindet sich in der Druckzelle eine verglaste Heizwicklung, mit deren Hilfe rasche Änderungen der Meßtemperatur erreicht werden können. Etagenartige Bleche in der Druckzelle schränken die Konvektion und damit verbundene Wärmeleitung durch das Testgas ein, die sich besonders bei Messungen unterhalb Zimmertemperatur bemerkbar machen können. Für die Messung der Versuchstemperatur befindet sich unter der Folie, angelötet an ein Kupfernetz

(4), ein Thermoelement (5 in Abb. 2 b). Das Kupfernetz verhindert eine Deformation der Folie durch den auf ihr lastenden Druck, es steht daher in innigem Kontakt mit der Folie und erlaubt so eine genaue Messung der Folientemperatur.

Zur Messung der Permeations- und Diffusionskoeffizienten werden die Druck- und die Meßzelle der Apparatur bis zur Erreichung eines guten Vakuums ent gast. Sodann wird das Testgas in die Druckzelle eingelassen und der Druckanstieg in der Meßzelle so lange verfolgt, bis er längere Zeit konstant bleibt. Bei der BARRERSchen „Time-lag“-Methode ist nun gerade der nichtstationäre Anlaufvorgang zu Beginn des Gasdurchgangs wichtig, da sich aus ihm der Diffusionskoeffizient bestimmen läßt¹. Es ist daher erforderlich, daß bereits zu Beginn der Messung die Versuchstemperatur eingestellt ist. Bei Messungen oberhalb Zimmertemperatur dient zum Vorheizen des Folienhalters und der Folie die elektrische Heizwicklung in der Apparatur. Bei Meßtemperaturen unterhalb 20 °C ist eine Vorkühlung unter Verwendung von Helium als Wärmeüberträger möglich. Dieses Gas eignet sich wegen seines hohen Diffusionskoeffizienten (Tab. 1) besonders gut dazu, da es entsprechend rasch abgepumpt werden kann. Vor Messungen bei tiefen Temperaturen wird unabhängig vom nachher verwendeten Testgas Helium in die Druckzelle eingelassen und nach Einstellung der Meßtemperatur wieder abgepumpt. Für eine Entgasung der Folie bis zu 99,9% genügt, wie sich abschätzen läßt, eine Pumpdauer, die viermal so lang ist wie die Verzögerungszeit (Time-lag) der stationären Permeation des betreffenden Gases¹⁰. Während der bei uns maximal erforderlichen 10 min bleibt die Folientemperatur konstant, so daß danach die Messung mit vorgekühltem Gas (temperierter Gasbehälter G, Abb. 1) begonnen werden kann.

Die Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit von Wasserdampf in Terylenfolien wurden durch Messung der Gewichtszunahme zuvor getrockneter Folien in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre mit Hilfe einer zweiarmigen Torsionsfederwaage (Fa. Hartmann und Braun) mit einer Empfindlichkeit von $10^{-2}\%$ der Maximalbelastung bestimmt. Abb. 3 zeigt die zeitliche Veränderung des Wassergehaltes einer Terylenfolie bei der Absorption sowie bei der Desorption von Wasserdampf in dampfgesättigter bzw. in trockener (Phosphorperoxyd) Luft. Aus dem Endwert der Wasseraufnahme ergibt sich die Wasserdampflöslichkeit. Aus dem zeitlichen Anstieg des Wassergehaltes kann der Diffusionskoeffizient des Wasserdampfes im Folienmaterial berechnet werden, wenn man die Absorptions- bzw. Desorptionskurven nach DÜNNWALD und WAGNER¹¹ auswertet.

Der Kristallisationsgrad¹² der Proben wurde in üblicher Weise dilatometrisch bzw. durch Messung der Dichte mit Hilfe der Schwebemethode bestimmt.

¹⁰ Wird eine Folie vor Beginn eines Gasdurchgangs genügend lange evakuiert, so setzt der stationäre Gasdurchgang nach Einlassen des Gases erst nach einer Verzögerungszeit L ein¹, die durch den Diffusionskoeffizienten D des Gases und die Dicke der Folie bestimmt ist ($L = h^2/6 D$).

¹¹ H. DÜNNWALD u. C. WAGNER, Z. phys. Chem. B 24, 53 [1934].

¹² Unter dem Kristallisationsgrad α' verstehen wir den durch

die Gleichung $(\varrho - \varrho_a)/(\varrho_k - \varrho_a)$ definierten effektiven, d. h. im Experiment wirksamen kristallinen Volumenanteil, wie er in einem idealisierten Zweiphasensystem vorhanden wäre (ϱ Dichte der Probe, ϱ_a bzw. ϱ_k Dichte des amorphen bzw. kristallinen Stoffes). Vgl. H. G. ZACHMANN u. H. A. STUART, Makromol. Chemie 41, 131 u. 148 [1960].

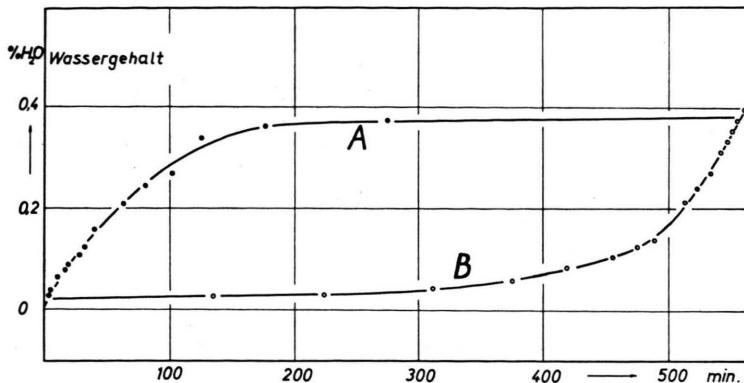


Abb. 3. Absorption A und Desorption B von Wasserdampf in teilkristallinem Terylen ($\alpha' = 0,27$) bei 21,4 °C.

Die für die Untersuchungen verwendeten Polymer-substanzen waren:

a) Folien aus Poly-Äthylenglykol-Terephthalsäure-Ester (Terylen) von der Fa. Kalle AG., Wiesbaden, und zwar 1) amorphe Terylenfolie (120 μ dick) mit geringer Orientierung in Extrusionsrichtung und 2) „Hostaphan“, biaxial verstrekte und nachträglich durch Tempern kristallisierte Terylenfolie. Trotz ihres relativ hohen Kristallisationsgrades ($\alpha' = 0,45$) ist diese Folie wegen der Kleinheit der Kristallite vollkommen klar.

b) Polypropylen, hergestellt nach NATTA¹³, Schmelzfolien aus isotaktischem, kristallisiertem Polypropylen und aus ataktischem (amorphem) Polypropylen. Isotaktisches Polypropylen ist wegen der tiefen Lage seiner Einfriertemperatur (ca. -45 °C) bei Zimmertemperatur im amorphen Zustand nicht beständig. Um trotzdem die Messungen am kristallinen Material mit Messungen an einem amorphen Standard vergleichen zu können, wurde ataktisches Polypropylen gewissermaßen als Modellsubstanz für amorphes isotaktisches Polypropylen herangezogen. Dieses Vorgehen erscheint dann berechtigt, wenn die Packungsdichten der beiden Stoffe gleich sind. An Stelle der Schmelzdichten wurden die Schmelzbrechungsindizes der beiden Stoffe miteinander verglichen. Die Brechungsindizes der beiden Stoffe nähern sich bei der Schmelztemperatur des isotaktischen Polypropylen bis auf etwa 0,002. Da dieser Unterschied innerhalb der Meßgenauigkeit des Refraktometers (ABBE-Refraktometer „Carl Zeiss“) bei der hohen Temperatur liegt, kann man wohl ohne zu großen Fehler die Permeationskoeffizienten in ataktischem Polypropylen den nicht zugänglichen Permeationskoeffizienten im amorphen isotaktischen Material gleichsetzen.

III. Meßergebnisse

a) Diffusion und Löslichkeit von Gasen in amorphem und in teilkristallinem Terylen bei Zimmertemperatur

Die Permeations- und Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeiten verschiedener Gase in amorphem Terylen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹³ G. J. NATTA u. Mitarb., Makromol. Chem. 24, 258 [1957].

Gasart	P	D	S
He	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
H ₂	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
N ₂	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-1}$

Tab. 1. Permeationskoeffizienten P, Diffusionskoeffizienten D und Löslichkeiten S verschiedener Gase in *amorphem* Terylen bei 20 °C (Dimensionen siehe Abschn. II).

In Abb. 4 a und b sind die auf den amorphen Zustand bezogenen Diffusionskoeffizienten D/D_a und Gaslöslichkeiten S/S_a von Helium, Wasserstoff und

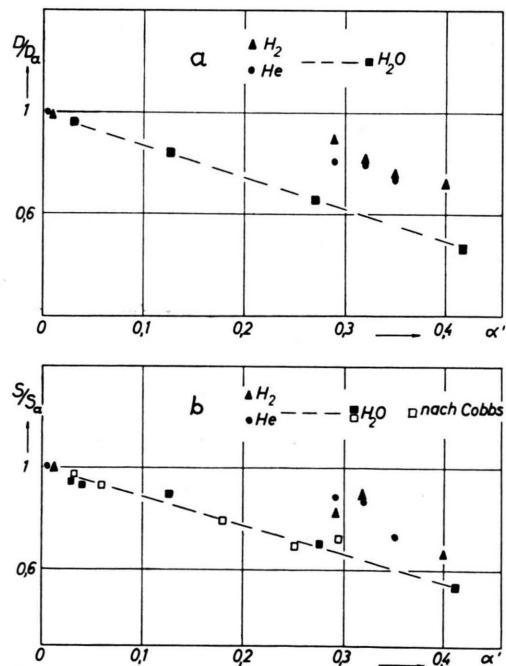


Abb. 4 a und b. Diffusion a und Löslichkeit b von Helium, Wasserstoff und Wasserdampf in Terylen. Abhängigkeit der auf den amorphen Stoff bezogenen Koeffizienten vom Kristallisationsgrad des Terylen. □ = Messungen nach LASOSKI und COBBS⁵.

Wasser dampf in Terylenproben verschiedenen Kristallisierungsgrades α' gegen α aufgetragen (D_a und S_a sind die Werte im amorphen Material). Die Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit der drei Gase in Terylen werden danach infolge der Kristallisation des Terylens stark erniedrigt. Der Effekt ist beim Wasser dampf größer als bei Helium bzw. Wasserstoff. Eine unterschiedliche Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten findet man auch beim Vergleich der Diffusionskoeffizienten verschiedener Gase in amorphem und in zweidimensional verstrechtem, kristallisiertem Terylen („Hostaphan“), wie aus Tab. 2 hervorgeht. In diesem Falle ist die Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten beim Stickstoff stärker als bei Helium und Wasserstoff. Offenbar ist die Erniedrigung der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten infolge Kristallisation des Terylens eine Funktion der Molekülgröße oder einer anderen Eigenschaft der diffundierenden bzw. sorbierten Gasart.

Gas	Terylen, amorph $D_a \cdot 10^9$	Hostaphan $D \cdot 10^9$	D/D_a
He	2000	800	0,4
H_2	390	130	0,33
N_2	2,5	0,45	0,18

Tab. 2. Diffusionskoeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff in amorphem Terylen D_a und in „Hostaphan“ D .

b) Permeationsisothermen

In gleicher Weise wie der Diffusionskoeffizient und die Löslichkeit eines Gases im Terylen wird natürlich ihr Produkt, der Permeationskoeffizient, mit wachsendem Kristallisationsgrad des Terylens erniedrigt. Dies tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn man die Permeation von Gasen während der Kristallisation einer Probe mißt. Solche Messungen werden dadurch ermöglicht, daß die Permeationskoeffizienten von Gasen in Terylen oberhalb seiner Einfriertemperatur so stark mit der Temperatur ansteigen (vgl. Abb. 9), daß Helium, Wasserstoff und selbst Stickstoff im Temperaturgebiet um $100^\circ C$ Messungen ihrer Permeationskoeffizienten in kurzen Zeitintervallen von 1–5 Min. erlauben. Im gleichen Temperaturgebiet ist aber auch die Kettenbeweglichkeit im Terylen bereits so groß, daß amorphe Folien in meßbarer Zeit zur Kristallisation gebracht werden können. Man findet bei derartigen Messungen eine stetige Abnahme der Permeationskoeffizienten mit zunehmender Kristallisation des

Terylens. Bei Auftragung der relativen Permeationskoeffizienten gegen die Temperzeit erhält man „Permeationsisothermen“ (Abb. 5 und 6), die den bekannten Kristallisationsisothermen des spezifischen Volumens sehr ähnlich sehen. Bei den Kurven in Abb. 5 und 6 ist die Zeit der Übersichtlichkeit halber logarithmisch aufgetragen, der Permeationskoeffizient P des Gases in der kristallisierenden Probe ist

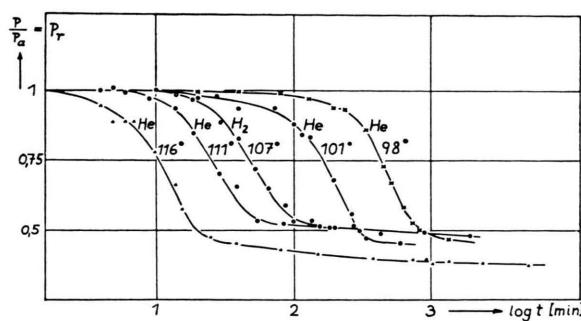


Abb. 5. Isothermen der Permeationskoeffizienten von Helium und Wasserstoff in kristallisierendem Terylen, gemessen während der Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Temperzeit.

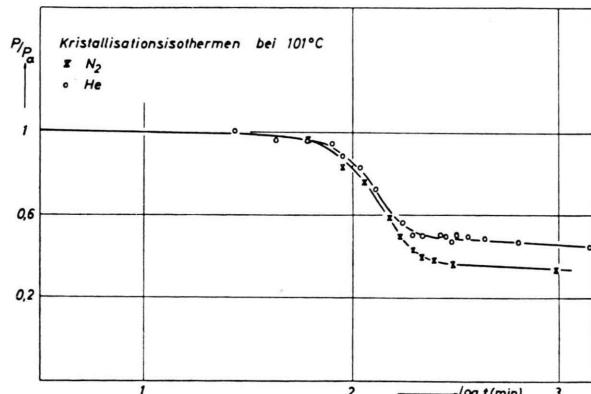


Abb. 6. Isothermen der Permeationskoeffizienten von Helium und Stickstoff in Terylen während der Kristallisation des Terylens bei $101^\circ C$.

durch Division mit dem Permeationskoeffizienten P_a im amorphen Terylen bei der betreffenden Temperatur normiert, um den Einfluß der Temperatur im Diagramm zu eliminieren (P/P_a = relativer Permeationskoeffizient). Wie aus Abb. 5 ersichtlich, ist die Erniedrigung der Permeationskoeffizienten während der Kristallisation bei Gasen mit vergleichbarem Molekulargewicht wie Helium und Wasserstoff praktisch gleich, während bei Stickstoff die Erniedrigung im Vergleich zum Helium wieder stärker ist (Abb. 6).

Die Auswirkung der Kristallisation des Terylens auf den Gastransport ist wesentlich stärker als auf das spezifische Volumen. So nimmt bei der Kristallisationstemperatur (106°C) der Permeationskoeffizient von Helium in Terylen bei einer Kristallisation bis zu einem Kristallisationsgrad von 0,25 auf die Hälfte, das spezifische Volumen des Terylens jedoch nur auf etwa 97% des Ausgangswertes (amorphes Terylen) ab.

c) *Temperaturabhängigkeit der Diffusion und der Permeation in amorphen und teilkristallinen Polymeren*

Trägt man im Temperaturgebiet um Zimmertemperatur die Logarithmen der Diffusionskoeffizienten von Helium oder Wasserstoff in amorphem Terylen gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man Geraden (vgl. Abb. 8). Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gehorcht also einer ARRHENIUSSEN Gleichung

$$D = D_0 \exp(-E_D/R T) \quad (2)$$

mit D_0 dem Diffusionskoeffizienten bei $1/T = 0$ und E_D der Aktivierungsenergie der Diffusion. Die Aktivierungsenergie der Diffusion lässt sich aus der Steigung der $\log D - 1/T$ -Geraden berechnen.

Dehnt man die Diffusionsmessungen bis über die Einfriertemperatur des Terylens aus (bis etwa 100°C), so erhält man zwei ARRHENIUS-Geraden (Abb. 7), die sich etwa bei der Einfriertemperatur¹⁴ des Terylens schneiden und denen zwei Aktivierungsenergien und zwei D_0 -Werte entsprechen, s. Tab. 3.

Unterhalb der Einfriertemperatur		Oberhalb der Einfriertemperatur	
$D_0[\text{cm}^2/\text{sec}]$	$E_D[\text{cal/mol}]$	$D_0[\text{cm}^2/\text{sec}]$	$E_D[\text{cal/mol}]$
0,0024	4900	3,1	9600

Tab. 3. Aktivierungsenergien und D_0 -Werte der Diffusion von Wasserstoff in amorphem Terylen unterhalb und oberhalb der Einfriertemperatur (Temperaturbereich $20\text{--}60^{\circ}\text{C}$ und $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$)¹⁵.

Die Aktivierungsenergie der Diffusion oberhalb der Einfriertemperatur ist wesentlich größer als unterhalb.

¹⁴ Die Einfriertemperatur der für diese Messung verwendeten 1 mm starken Terylenplatte ist dilatometrisch nicht bestimmt worden (vgl. aber Anm.¹⁸).

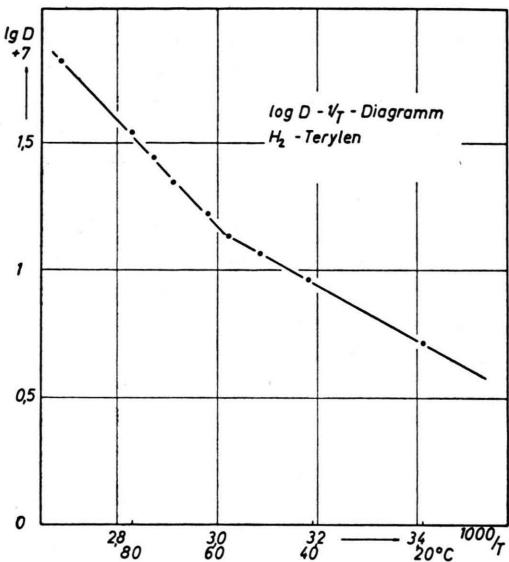


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Wasserstoff in amorphem Terylen oberhalb und unterhalb der Einfriertemperatur. $\log D$ aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur.

Ebenso wie die Diffusionskoeffizienten der Gase in amorphem Terylen gehorchen auch die Diffusionskoeffizienten von Helium und Wasserstoff in teilkristallinem Terylen ARRHENIUSSEN Gleichungen, vgl. Abb. 8. Wie aus der Abbildung hervorgeht, verlaufen die ARRHENIUS-Geraden der Diffusion in amorphem und in teilkristallinem Terylen nicht ganz parallel, entsprechend sind die Aktivierungsenergien der Diffusion in den kristallisierten Terylenproben *etwas kleiner* als diejenigen der Diffusion im amorphen Terylen (Tab. 4).

Terylen-probe	amorph	kristallin $\alpha' = 0,32$	kristallin $\alpha' = 0,4$
Helium	$D_0[\text{cm}^2/\text{sec}]$ 5200	$1,5 \cdot 10^{-1}$ 4800	$0,6 \cdot 10^{-1}$ 4500
Wasserstoff	$D_0[\text{cm}^2/\text{sec}]$ 7300	$1 \cdot 10^{-1}$ 7000	$0,5 \cdot 10^{-1}$ 6900

Tab. 4. Aktivierungsenergien und D_0 -Werte der Diffusion von Helium und Wasserstoff in amorphem und in teilkristallinem Terylen im Temperaturbereich zwischen -20° und $+20^{\circ}\text{C}$.

Auch für die Permeationskoeffizienten von Helium und Wasserstoff in amorphem und in teilkristal-

¹⁵ Die Aktivierungsenergien der Diffusion von H_2 in Terylen unterhalb der Einfriertemperatur in Tab. 3 und 4 weichen voneinander ab, die Werte sind an verschiedenen Materialien gewonnen worden¹⁴.

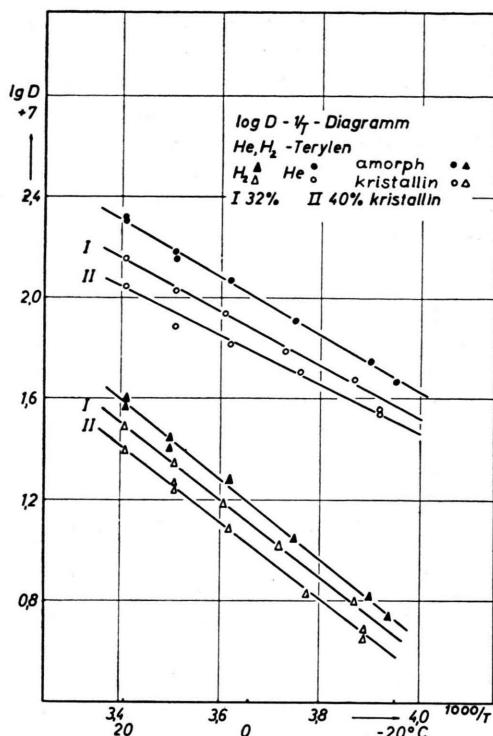


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Helium und Wasserstoff in amorphem und in teilkristallinem Terylen.

linem Terylen wird formal eine Temperaturabhängigkeit entsprechend ARRHENIUSSEN Gleichungen gefunden, vgl. Abb. 9, dabei ist wieder die Steigung der Geraden, die dem teilkristallinen Terylen entsprechen, etwas geringer als die Steigung der Geraden für das amorphe Material. Die aus den Steigungen ermittelten „scheinbaren“ Aktivierungsenergien¹⁶ der Permeation (Tab. 5) nehmen mit steigendem Kristallisierungsgrad der Proben etwas ab. Dabei fügt sich das flächenverstreckte „Hostaphan“ mit einem Kristallisierungsgrad von 0,45 und der

¹⁶ Wenn man die Steigung der $\log P - 1/T$ -Geraden auswertet, so erhält man Energiewerte, die man gewöhnlich als die Aktivierungsenergie der Permeation bezeichnet. Es ist aber zu beachten, daß es sich hierbei um eine zusammen gesetzte Größe handelt. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten kommt dadurch zustande, daß für seine zwei Faktoren, den Diffusionskoeffizienten und die Gaslöslichkeit, je eine exponentielle Temperaturabhängigkeit gilt, die ARRHENIUSSCHE Gleichung im Falle des Diffusionskoeffizienten und eine Reaktionsisobare im Falle der Gaslöslichkeit. Für die Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten gilt danach

niedrigsten Aktivierungsenergie der Permeation in die Reihe der verschieden stark kristallisierten Terylensorten gut ein.

Der Befund, daß die Aktivierungsenergien der Diffusion und die scheinbaren Aktivierungsenergien der Permeation bei teilkristallinen Terylenproben stets etwas *kleiner* sind als beim amorphen Terylen¹⁷, ist aus dem Grunde bemerkenswert, weil im allgemeinen die Regel gilt, daß einem kleineren Diffusions- oder Permeationskoeffizienten eine *größere* Aktivierungsenergie zukommt.

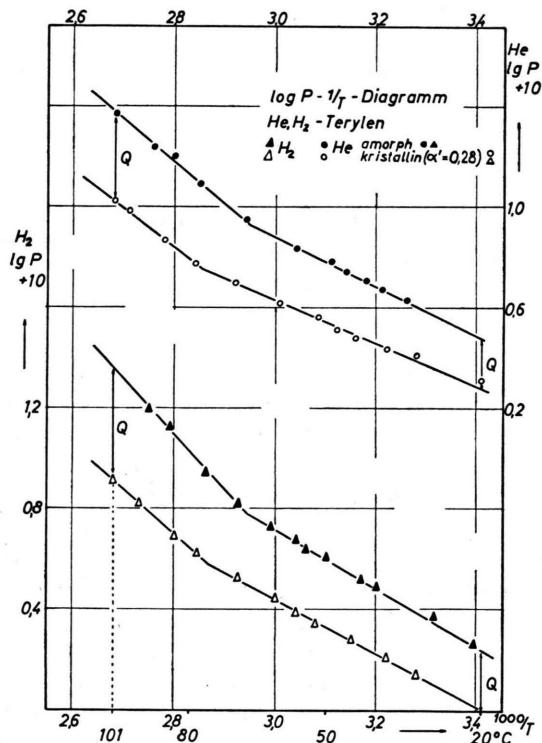


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Permeation von Helium und von Wasserstoff in amorphem und in teilkristallinem Terylen oberhalb und unterhalb der Einfriertemperatur.

$$\begin{aligned} P &= D \cdot S = D_0 \cdot \exp(-E_D/R T) \cdot S_0 \cdot \exp(-\Delta H/R T) \\ &= P_0 \cdot \exp(-E_P/R T) \quad \text{mit } E_P = E_D + \Delta H. \end{aligned}$$

Die scheinbare (engl. apparent) Aktivierungsenergie E_P der Permeation ist also die Summe der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und der Lösungsenthalpie ΔH . Letztere ist jedoch oft klein gegen E_D .

¹⁷ Die Unterschiede der Aktivierungsenergien bei amorphen und teilkristallinen Terylenproben liegen zwar oft innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 10\%$), trotzdem scheinen die Unterschiede real zu sein, da die Abweichungen immer in die gleiche Richtung weisen.

Terylen-probe	Unterhalb der Einfriertemperatur		Oberhalb der Einfriertemperatur		
	E_P [cal/mol]	P_0	E_P [cal/mol]	P_0	
Helium	amorph	4400	$5,3 \cdot 10^{-7}$	7600	$9 \cdot 10^{-5}$
	kristallin $\alpha' = 0,28$	4000	$(1,6 \cdot 10^{-7})$	7000	$(1,4 \cdot 10^{-5})$
	kristallin $\alpha' = 0,31$	4200	$2,3 \cdot 10^{-7}$	6300	$5 \cdot 10^{-5}$
	,,Hostaphan“ $\alpha' = 0,45$	4100	$1,7 \cdot 10^{-7}$		
Wasserstoff	amorph	5400	$4,2 \cdot 10^{-6}$	9500	$9,8 \cdot 10^{-4}$
	kristallin $\alpha' = 0,28$	4900	$(0,2 \cdot 10^{-6})$	8200	$(5 \cdot 10^{-4})$
	kristallin $\alpha' = 0,31$	4900	$1,2 \cdot 10^{-6}$	8100	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	,,Hostaphan“ $\alpha' = 0,45$	4800	$0,3 \cdot 10^{-6}$		

Tab. 5. Scheinbare Aktivierungsenergien und P_0 -Werte der Permeation von Helium und Wasserstoff in amorphem und in teilkristallinem Terylen unterhalb und oberhalb der jeweiligen Einfriertemperatur. Temperaturbereich $20^\circ - 60^\circ\text{C}$ und $70^\circ - 100^\circ\text{C}$.

Aus Abb. 9 ist ferner ersichtlich, daß die Meßwerte der Permeationskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen im $\log P - 1/T$ -Diagramm durch je zwei Geraden (sowohl für das amorphe als auch für das kristallisierte Terylen) erfaßt werden können, die sich etwa bei der Einfriertemperatur¹⁸ schneiden (vgl. das Verhalten der Diffusionskoeffizienten). Die Einfriertemperatur des teilkristallinen Terylens liegt jedoch höher als diejenige des amorphen Terylens (siehe Anm.¹⁸ und Abb. 9). Dieser Umstand sowie die unterschiedliche Steigung der $\log P - 1/T$ -Geraden des amorphen und teilkristallinen Terylens haben zur Folge, daß der Abstand $Q = \log P_a/P$ (Abb. 9) zwischen den Geradenpaaren bei der Kristallisationstemperatur (101°C) größer ist als bei Zimmertemperatur. Dieses Ergebnis besagt, daß bei der hohen Temperatur (oberhalb der Einfriertemperatur) die Permeation von Helium wie von Wasserstoff durch die Kristallisation des Terylen stärker erniedrigt wird als bei Zimmertemperatur (unterhalb der Einfriertemperatur). Es folgt

¹⁸ Die dilatometrisch gemessenen Einfriertemperaturen sind: amorphe Terylenfolie 68°C , kristallisierte Terylenschnitzel 71°C . Die Temperaturen der Schnittpunkte im $\log P - 1/T$ -Diagramm sind: amorphes Terylen (He und H_2) 66°C , kristallisiertes Terylen ($\alpha' = 0,28$) (He) 77°C und (H_2) 75°C .

daraus eindeutig, daß die durch die Kristallisation des Terylens bewirkte Erniedrigung der Permeationskoeffizienten eine *Funktion der Temperatur* ist. Dies geht auch aus Abb. 10 hervor, in der die relative Erniedrigung des Permeationskoeffizienten $(P_a - P)/P_a$ von Wasserstoff in teilkristallinem Terylen ($\alpha' = 0,28$) bei verschiedenen Meßtemperaturen aufgetragen ist.

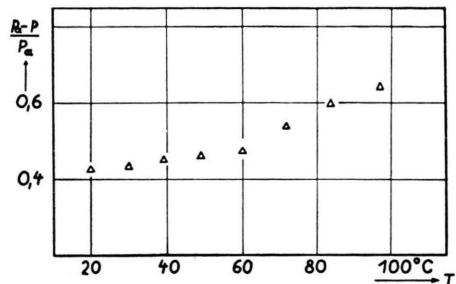


Abb. 10. Relative Erniedrigung des Permeationskoeffizienten von Wasserstoff in einer teilkristallinen Terylenprobe ($\alpha' = 0,28$) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zu prinzipiell gleichen Ergebnissen wie beim Terylen führen die Messungen der Permeation und der Diffusion von Helium und Wasserstoff in ataktischem, amorphem und in isotaktischem, kristallinem *Polypropylen*. Für das kristallisierte Material werden wie beim Terylen kleinere Koeffizienten sowie kleinere Aktivierungsenergien der Diffusion und der Permeation gefunden als beim amorphen Material (Abb. 11 und Tab. 6)¹⁹. Im Falle des Polypropy-

	Ataktisches Polypropylen		Kristallisiertes isotaktisches Polypropylen	
	Helium	Wasserstoff	Helium	Wasserstoff
P	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
P_0	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
E_P	7700	9200	4500	5400
D	$20 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
D_0	24	15	4,1	2,4
E_D	7900	8800	7300	8300
S	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

Tab. 6. Permeation, Diffusion und Gaslöslichkeit von Helium und Wasserstoff in Polypropylen bei 20°C sowie die entsprechenden Parameter der ARRHENIUSSEN Gleichungen im Temperaturgebiet zwischen -20°C und $+20^\circ\text{C}$.

¹⁹ Es ist zu bemerken, daß die Erniedrigung der scheinbaren Aktivierungsenergie der Permeation infolge Kristallisation erheblich stärker ist als beim Terylen, was mit einer relativ großen Änderung der Lösungsenthalpie zusammenhängt.

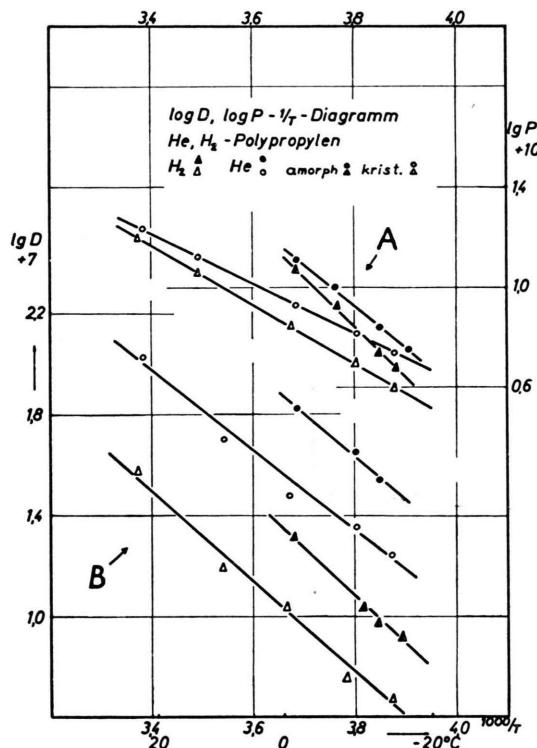


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Permeation A und der Diffusion B von Helium und Wasserstoff in amorphem, ataktischem und in kristallinem, isotaktischem Polypropylen.

lens liegen die Meßtemperaturen stets oberhalb der Einfriertemperatur von etwa -45°C . Da die gefundenen Effekte dieselben sind wie beim Terylen unterhalb der Einfriertemperatur, kann man in Analogie annehmen, daß ebenfalls beim Terylen auch oberhalb der Einfriertemperatur die Koeffizienten und die Aktivierungsenergien der Diffusion von Gasen infolge Kristallisation erniedrigt werden, zumal da die Erniedrigung der Permeationskoeffizienten beim Terylen oberhalb der Einfriertemperatur bereits gefunden worden ist (s. o.).

Bevor die Meßergebnisse diskutiert werden, seien sie noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Die Koeffizienten der Diffusion, Löslichkeit und Permeation von Gasen in teilkristallinem Terylen und Polypropylen sind gegenüber denen in den amorphen Stoffen erniedrigt.

2. Die Erniedrigung der Koeffizienten ist a) eine

²⁰ C. H. KLUTE u. P. J. FRANKLIN, J. Polymer Sci. **32**, 161 [1958].

²¹ C. H. KLUTE, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 340 [1959].

²² C. H. KLUTE, J. Polymer Sci. **41**, 307 [1959].

Funktion der Gasart und b) eine Funktion der Temperatur.

3. Die Aktivierungsenergien der Diffusion von Gasen in den teilkristallinen Stoffen sind etwas gegenüber den Aktivierungsenergien bei den amorphen Stoffen erniedrigt.

4. Ebenso wie die Koeffizienten selbst sind auch die D_0 - und P_0 -Werte der Diffusion und Permeation von Gasen in teilkristallinen Polymeren gegenüber denen in den amorphen Stoffen erniedrigt.

IV. Diskussion

a) Zweiphasensystem

Zur Deutung der Verringerung des Gastransportes in Hochpolymeren bei deren Kristallisation bietet sich zunächst ein Zweiphasenmodell an, wenn man annimmt, daß in den kristallisierten Polymeren amorphe und kristalline Bereiche nebeneinander liegen, die Diffusion sowie die Sorption der Gase jedoch nur in den amorphen Bereichen erfolgen. In verschiedenen Veröffentlichungen der letzten beiden Jahre ^{5-7, 20-22} sind Messungen der Permeation und Diffusion von Gasen in teilkristallinen Hochpolymeren, vor allem in Polyäthylen, auf Grund dieser Annahme zu deuten versucht worden ²³, wobei die mathematischen Formulierungen des Zusammenhangs zwischen Permeation und Kristallisationsgrad teilweise weit auseinandergehen.

Beim Permeationsvorgang sind zwei Prozesse wirksam, die Sorption und die Diffusion der Gase. Beide Vorgänge müssen bei der Betrachtung der Kristallisationseinflüsse getrennt behandelt werden, da sie in verschiedener Weise von der Kristallinität der Probe abhängen.

Die Löslichkeit S der Gase wird auf die Volumeneinheit bezogen. Bewirkt die Kristallisation einer Probe im Sinne eines Zweiphasenmodells lediglich eine Verringerung des amorphen (sorbierenden) Anteiles, so muß die Gaslöslichkeit proportional mit dem Volumenbruch der amorphen Phase x_a ($= 1 - \alpha'$) abnehmen ⁵

$$S = S_a(1 - \alpha') \quad (3)$$

(S_a ist die Gaslöslichkeit in der reinen amorphen Phase).

²³ Wie eingangs erwähnt wurde, können die Meßergebnisse an Polyäthylenen verschiedener Dichte nicht vollkommen mit Hilfe eines Zweiphasenmodells erklärt werden ^{6, 7, 21}.

Bei der *Diffusion* wirkt sich eine disperse, undurchdringliche Phase innerhalb der Transportphase so aus, daß der Konzentrationsgradient inhomogen wird. Die Gasmoleküle müssen daher bei der Diffusion „Umwege“ um die undurchdringlichen Bereiche machen. Die Länge dieser Umwege ist bereits bei der Betrachtung der Strömungsvorgänge in porösen Medien sowie bei der Betrachtung des elektrischen Leitvermögens eines inhomogenen Ionenleiters (Elektrolyt mit nichtleitenden Kugeln) von MAXWELL und von RUNGE berechnet worden²¹. Diese Modellbetrachtungen sind von KLUTE²¹ auf das Diffusionsproblem angewendet worden, danach ergibt sich der Diffusionskoeffizient D in einem teilkristallinen Material mit kugeligen kristallinen (undurchdringlichen) Bereichen²⁴ zu

$$D = D_a \cdot \Psi \quad (4)$$

$$\text{mit } \Psi = 2/(2 + \alpha') \quad (\text{MAXWELL}) \quad (5)$$

oder mit

$$\Psi = \frac{1}{(1 - \alpha') [1 - 3 \alpha' / (2 + \alpha' - 0,39 \alpha'^{10/3})]} \quad (\text{RUNGE}) \quad (6)$$

(D_a = Diffusionskoeffizient im reinen amorphen Stoff). Der Faktor Ψ trägt der genannten Wegverlängerung infolge der Umwege Rechnung. Zusammen mit (3) ergibt sich dann für die Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten vom Kristallisationsgrad der Probe

$$P = P_a \cdot \Psi (1 - \alpha') \quad (7)$$

(P_a = Permeationskoeffizient im amorphen Stoff).

Die von MAXWELL bzw. von RUNGE angegebenen Ausdrücke für die Wegverlängerung stellen Näherungen dar und gelten nur bis zu einer Raumerfüllung des Systems mit etwa 50% undurchdringlicher Substanz. Sie erscheinen jedoch geeignet, die Verlangsamung eines Transportvorganges in einem Zweiphasensystem hinreichend zu beschreiben, wie sich daraus ergibt, daß die Berechnungen die experimentell gefundene Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit in einem Ionenleiter mit nichtleitenden Kugeln ganz gut wiedergeben²¹ (vgl. auch Abb. 12). Es sollte daher auch möglich sein, durch Vergleich der Meßergebnisse der Permeation und Diffusion von Gasen in teilkristallinen Hochpolymeren mit

²⁴ Die Größe des Kugelradius fällt bei den Rechnungen heraus; bei nichtkugelförmigen Teilchen kommt noch ein Formfaktor hinzu.

²⁵ α' ist die Leitfähigkeit im inhomogenen elektrischen Leiter, α_0 die Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten.

diesen Modellrechnungen zu entscheiden, wie weit man die Veränderungen des Diffusionskoeffizienten infolge einer partiellen Kristallisation durch ein Zweiphasenmodell beschreiben kann.

In Abb. 12 sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten von Helium, Wasserstoff und von Wasserdampf in teilkristallinem Terylen mit den nach MAXWELL bzw. RUNGE zu erwartenden theoretischen Kurven sowie mit Leitfähigkeitsmessungen²¹ verglichen. In der Abbildung sind die drei Größen Ψ ,

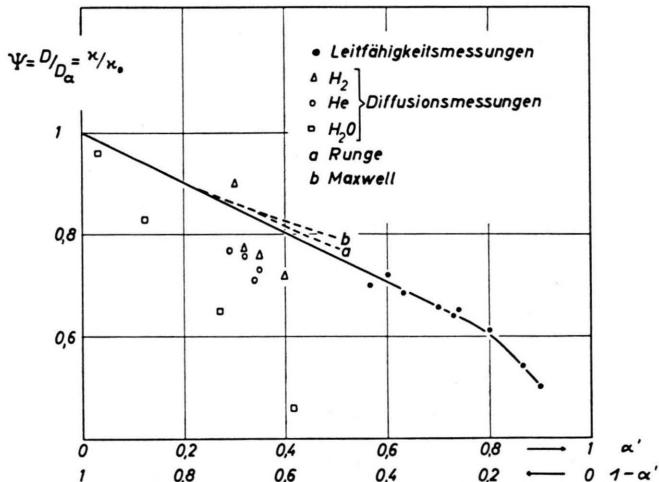


Abb. 12. Vergleich zwischen der theoretisch berechneten Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Diffusionskoeffizienten in einem Zweiphasensystem mit den Meßwerten. Ψ nach Gl. (5) und (6). α' ist hier der Volumbruch der undurchdringlichen Phase. ξ/ξ_0 = relative Leitfähigkeit bezogen auf die Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten.

der relative Diffusionskoeffizient D/D_a und die relative Leitfähigkeit ξ/ξ_0 ²⁵, die bei Gültigkeit des Zweiphasenmodells gleich sein sollten, gegen den Volumbruch $x_a = 1 - \alpha'$ der amorphen (elektrisch leitenden bzw. durchdringlichen) Phase aufgetragen. Aus der Abbildung geht zunächst hervor, daß die theoretische Kurve nach RUNGE die Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit bei niedriger Raumerfüllung des Elektrolyten mit nichtleitenden Kugeln ganz gut wiedergibt²⁶. Dagegen erscheinen beide theoretische Kurven nicht geeignet, die Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in teilkristallinem Terylen zu beschreiben. Die Diffusionskoeffizienten sind stärker erniedrigt, als nach den theoretischen

²⁶ Die Leitfähigkeitsmessungen sind aus experimentellen Gründen erst ab 60% Nichtleitergehalt durchgeführt worden. Zum Vergleich mit den theoretischen Berechnungen können die Messungen aber zwangsläufig auf den Nichtleitergehalt = 0 extrapoliert werden.

Kurven zu erwarten wäre. Sie liegen aber auch niedriger als die Gerade, die man durch Extrapolation der Leitfähigkeitsmeßwerte auf den Nichtleitergehalt = 0 erhält.

Ähnlich verhält es sich mit der Löslichkeit von Gasen im teilkristallinen Terylen (vgl. Ab. 4 b). Die Löslichkeit von Helium und von Wasserstoff ist weniger stark durch die Kristallisation erniedrigt, als es nach der Beziehung $S = S_a(1 - \alpha')$, Gl. (3), zu erwarten wäre. Dagegen gehorcht aber auch auf fallenderweise die Löslichkeit von Wasserdampf in Terylen annähernd dieser Gesetzmäßigkeit, wie bereits von LASOSKI und COBBS⁵ gezeigt wurde. Die Meßwerte dieser Autoren sind in Abb. 4 b ebenfalls eingetragen, sie stimmen gut mit unseren Messungen überein.

Die Diskrepanzen zwischen den Meßwerten und den Modellrechnungen allein würden noch keine Aussagen darüber zulassen, ob das Zweiphasenmodell überhaupt für eine Beschreibung der Einflüsse der Kristallisation auf den Gastransport geeignet ist oder nicht, da die Abweichungen noch durch die Ungenauigkeit der Messungen verursacht sein könnten. Außerdem könnte man im Falle der Diffusion noch versuchen, eine Anpassung der Theorie an die Experimente dadurch zu erreichen, daß man nicht mit kugelförmigen, sondern mit anders geformten undurchdringlichen Bereichen rechnet⁷. Dagegen kann man daraus, daß die Erniedrigung der Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten bei gegebenem Kristallisationsgrad noch eine Funktion der Gasart und der Temperatur ist, schließen, daß es prinzipiell nicht möglich ist, die Verminderung des Gastransportes in einem Hochpolymeren infolge Kristallisation mit Hilfe eines einfachen geometrischen Zweiphasenmodells zu beschreiben, das in keiner Weise eine physikalische Veränderung der Transportphase berücksichtigt. In einem solchen Zweiphasensystem muß nämlich die Größe der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten unabhängig von der Temperatur und von der Gasart eindeutig vom Mengenverhältnis und von der Verteilung der beiden Phasen abhängen.

Die unterschiedliche Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten verschiedener Gase bei der Kristallisation der Probe wurde bei den Meßergebnissen beschrieben. Sie geht auch aus der Abb. 12 hervor, aus der ersichtlich ist, daß die Abweichung zwischen den Meßwerten und der theoretischen Kurve bei der Diffusion von Wasserdampf stärker ist als bei der Dif-

fusion von Helium und Wasserstoff. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß eine ähnliche unterschiedliche Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten auch aus den Messungen von SZWARC und Mitarb.⁶ über die Diffusion von Methylbromid und *n*-Hexan in Polyäthylen hervorgeht.

Die Temperaturabhängigkeit der Erniedrigung der Permeationskoeffizienten möge noch an Hand Abb. 13 erläutert werden. Diese zeigt die theoretische Kurve nach KLUTE²¹ [$P/P_a = \Psi(1 - \alpha')$, Gl. (7)] sowie die Permeationskoeffizienten von Helium und Wasserstoff bei Zimmertemperatur und bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur. Die Permeationskoeffizienten bilden offensichtlich zwei Serien von Meßwerten, denen je eine eigene Gesetzmäßigkeit des Zusammenhangs zwischen dem Permeationskoeffizienten und dem Kristallisationsgrad der Probe zuzukommen scheint. Das unterschiedliche Verhalten des Terylens unterhalb und oberhalb der Einfriertemperatur hängt vermutlich damit zusammen, daß die Unterschiede in der Kettenbeweglichkeit zwischen den kristallinen und den „amorphen“ Bereichen in den beiden Temperaturgebieten sehr verschieden sind.

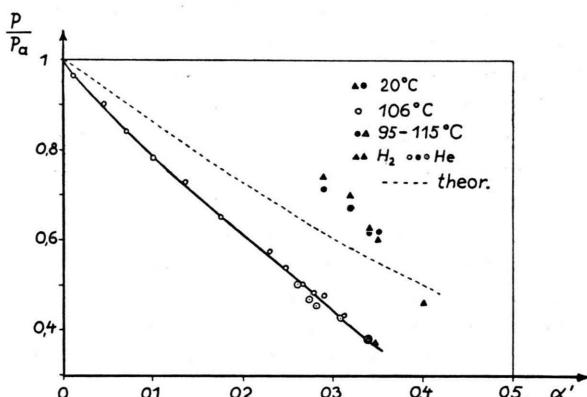


Abb. 13. Abhängigkeit der Permeationskoeffizienten von Helium und Wasserstoff (gemessen bei 20 °C bzw. bei der jeweiligen Kristallisationstemperatur) in Terylen vom Kristallisationsgrad der Probe. Vergleich mit der theoretischen Kurve nach Gl. (7)²¹.

b) Deutung der Kristallisationseinflüsse durch die Annahme einer zusätzlichen Diffusion in Fehlstellen bzw. Fehlordnungsbereichen

Man kann aus dem Versagen des Zweiphasenmodells mit einer durchdringlichen und einer un durchdringlichen Phase für die Beschreibung der Einflüsse der Kristallisation auf die Diffusion folgern, daß durch die Kristallisation des Polymeren

die Transportphase — oben wurde angenommen, daß die amorphen Anteile die Transportphase darstellen — nicht nur verringert, sondern auch in ihren Transporteigenschaften verändert wird. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Veränderung der Transportphase zu beschreiben. Vor der Kristallisation erfolgt die Diffusion der Gase im reinen amorphen Stoff, d. h. in der unterkühlten Schmelze bzw. im glasartig erstarrten amorphen Polymeren. Nach beendeter Kristallisation erfolgt, wenn wir das Zweiphasenmodell beibehalten, die Diffusion der Gase entweder

1. nicht nur in der amorphen, sondern zum Teil auch in der kristallinen Phase, z. B. in den zahlreichen Fehlstellen²⁷ oder

2. nur in der „amorphen“ Phase. Diese ist aber gegenüber dem reinen amorphen Stoff verändert, etwa derart, daß durch die Kristallisation auch in den „amorphen“ Bereichen die Kettenbeweglichkeit verringert wird, indem die kristallinen Bereiche wie Vernetzungsstellen wirken.

3. Schließlich ist es möglich, daß nach der Kristallisation nur eine kristallisierte „Phase“ vorliegt, nämlich ein stark gestörtes kristallines Gefüge, das zahlreiche und auch größere Fehlstellen sowie Fehlordnungsbereiche und Korngrenzen enthält, in denen die Diffusion und die Sorption der Gase erfolgt. Dieses Bild erscheint sinnvoll, wenn das ganze Material sphärolithisch durchkristallisiert und die Hauptkristallisation abgeschlossen ist, wie es bei den von uns untersuchten Terylenproben immer der Fall war.

Die unterschiedliche Erniedrigung der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten bei verschiedenen Gasen läßt sich zunächst mit jedem dieser drei Modelle erklären. Dasselbe gilt auch für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Diffusion infolge der Kristallisation. Aus dem Verhalten der Aktivierungsenergie kann man aber, wie im folgenden gezeigt

wird, schließen, daß die für das diffundierende Gas durchlässigen Bereiche sehr klein sein müssen.

Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Diffusion infolge Kristallisation der Hochpolymeren ist zunächst überraschend, da man annehmen sollte, daß bei der Diffusion im teilkristallinen Hochpolymeren eher eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich sein sollte. Sie wird aber verständlich, wenn man die Diffusion etwa entsprechend den Vorstellungen von EYRING²⁸ als einen Platzwechselvorgang auffaßt. Danach beruht die Diffusion auf zeitlich und örtlich statistischen Platzwechselsprüngen der diffundierenden Teilchen über die mittlere Entfernung λ . Der Diffusionskoeffizient ist dann gegeben durch

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} = e \lambda^2 e^{4S^*/R} e^{-E_D/RT}, \quad (8)$$

wobei $4S^*$ die Aktivierungsentropie der Diffusion ist. Die Länge λ des Elementarschrittes der Diffusion ist im Falle der Diffusion von Gasen in Hochpolymeren sehr groß²⁸, weit größer als bei der Diffusion in niedermolekularen Festkörpern, also auch weit größer als der Atomabstand innerhalb der Polymerkette. Nach eingehenden Untersuchungen von MEARES²⁹ beträgt die Größe λ bei der Diffusion in Polyvinylacetat für die untersuchten Gase gleichmäßig etwa 26 Å. Für die Diffusion von Wasserstoff in Terylen ergibt sich entsprechend ein Wert von etwa 20 Å. Man muß also annehmen, daß während des Elementarschrittes der Diffusion in Hochpolymeren längere Kettenstücke für die Diffusion aktiviert werden müssen. Es leuchtet ein, daß die Aktivierungsenergie bei Kettenmolekülen mit der Länge des Diffusionsschrittes zunimmt³⁰. Werden in einem Hochpolymeren bei fortschreitender Kristallisation die Abmessungen der Bereiche, in denen die Diffusion erfolgt, kleiner als die Größe λ im amorphen Stoff³¹, so muß das zu einer Verkleinerung der Ele-

²⁷ Vgl. dazu auch die Ausführungen von H. G. ZACHMANN u. H. A. STUART, Makromol. Chemie 41, 131 u. 148 [1960].

²⁸ S. GLASTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, The Theory of Rate Processes, Verlag McGraw-Hill, New York 1941.

²⁹ P. MEARES, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3415 [1954].

³⁰ MEARES²⁹ setzt die Aktivierungsenergie direkt proportional der Länge λ , indem er annimmt, daß für die Diffusion der Gasmoleküle in Hochpolymeren ein „Diffusionskanal“ der Länge λ geschaffen werden muß.

³¹ Die Annahme, daß bei der Kristallisation von Hochpolymeren, speziell von Terylen, die schlecht geordneten Bereiche, in denen hauptsächlich die Diffusion der Gase erfolgt, kleiner werden als die Länge des Elementarschrittes der Diffusion im amorphen Material, wird durch die Tat-

sache gestützt, daß beim Terylen die Einfriertemperatur der kristallisierten Proben höher liegt als diejenige des amorphen Stoffes (Anm.¹⁸). Eine Beeinflussung der Einfriertemperatur eines Polymeren durch Kristallisation tritt nach WÜRSTLIN³² erst dann ein, wenn die Größe der amorphen Bereiche im Mittel kleiner wird als die Größe der Kopplungsbereiche. Da diese in derselben Größenordnung liegt wie die Länge λ der Elementarschritte der Diffusion, ist es berechtigt, anzunehmen, daß die Verminderung der Beweglichkeit in den „amorphen“ Bereichen, die sich in der erhöhten Einfriertemperatur äußert, auch die Diffusion von Gasen in dem teilkristallinen Polymeren beeinflußt.

³² F. WÜRSTLIN, in H. A. STUART, Physik der Hochpolymeren III, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 648 ff.

mentarschritte der Diffusion und damit auch zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Diffusion führen.

Aus der Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Diffusion kann man also folgern, daß die durchlässigen „amorphen“ Bereiche sehr klein sind und daß die Kettenbeweglichkeit in diesen Bereichen geringer als im reinen amorphen Stoff ist, indem nicht mehr so große Kettenstücke wie im amorphen Stoff für die Diffusion der Gase aktiviert werden können. Das ist sowohl bei einem feinkristallinen als auch bei einem sphärolithisch durchkristallisierten Material durchaus einleuchtend. Im letzteren Falle liegt es nahe, statt von amorphen Bereichen von kürzeren, nicht mehr in die kristallinen Bereiche eingebauten Kettenstücken oder von Fehlordnungsbereichen und Korngrenzen zu sprechen. Damit ist auch zum Ausdruck gebracht, daß die Eigenschaften dieser Bereiche nicht gleich den Eigenschaften des reinen amorphen Stoffes zu sein brauchen. Aus diesem Grunde scheint uns das dritte Bild von einem stark gestörten kristallinen Gefüge mit zahlreichen Fehlstellen sowie Fehlordnungsbereichen und Korngrenzen zur Charakterisierung des Aufbaues teilkristalliner Hochpolymerer am geeignetsten zu sein.

Im Sinne dieses Bildes läßt sich auch die unterschiedliche Erniedrigung der Gaslöslichkeit und der Diffusionskoeffizienten verschiedener Gase infolge der Kristallisation zwanglos erklären. Die Sorption der Gase wird vor allem in den Fehlordnungsbereichen und den Fehlstellen erfolgen. Für kleinere Gasmoleküle (He und H_2) ist eine Sorption in kleinen Fehlordnungsbereichen und Fehlstellen möglich, während für die größeren Gasmolekülen (wie H_2O) nur größere Fehlordnungsbereiche zugänglich sind. Hiermit ergibt sich auch die unterschiedliche Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Gase, da die kleineren Gasmoleküle (He und H_2) nicht so große Umwege bei der Diffusion zu machen brauchen wie z. B. die größeren Wasserdampfmoleküle.

Schließlich möchten wir noch kurz auf die Untersuchungen von MICHAELS und PARKER⁷ über die Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Gasen in Polyäthylenen verschiedener Dichte eingehen. Die Autoren kommen teilweise zu entsprechenden Ergebnissen wie wir beim Terylen, sie ziehen daraus jedoch andere Folgerungen. Sie finden eine unterschiedliche Erniedrigung der Permeationskoeffizienten bei Gasen verschiedener Molekülgröße – Helium

einerseits, Sauerstoff und Stickstoff andererseits – mit zunehmender Kristallinität des Polyäthylens. Im Falle der Löslichkeit geben sie nur Meßwerte für Sauerstoff und Stickstoff an. Weiter finden sie eine kleinere Aktivierungsenergie der Permeation und Diffusion bei den stärker kristallisierten Proben. Sie interpretieren die unterschiedliche Erniedrigung der Permeationskoeffizienten etwa entsprechend dem oben genannten zweiten Bild (Abschn. IV, b), indem sie annehmen, daß sich die Behinderung der Kettenbeweglichkeit bei Sauerstoff und Stickstoff, nicht aber bei Helium, im Sinne einer Hemmung der Diffusion bemerkbar mache. Sie nehmen aber auch an, daß sich eine Behinderung der Kettenbeweglichkeit in den amorphen Bereichen in einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Diffusion äußern müsse. Diese Erhöhung der Aktivierungsenergie müßte sich mit zunehmender Kristallinität des Polyäthylens bemerkbar machen; das steht jedoch im Widerspruch zu der von ihnen (wie von uns) gefundenen Verkleinerung der Aktivierungsenergie. Die Autoren gehen auf diesen Widerspruch nicht ein. Sie erklären die höhere Aktivierungsenergie bei den am geringfügigsten kristallisierten (Hochdruck-)Polyäthylenen³³ durch ein partielles Schmelzen der Kristallite beim Aufheizen im Bereich zwischen 20° und 50°C und die niedrigere Aktivierungsenergie bei den höher kristallinen Polyäthylenen durch ein Fehlen dieses partiellen Schmelzens. Im Falle des Polyäthylens erscheint diese Erklärung zunächst plausibel, sie würde zwangsläufig ein Maximum der Aktivierungsenergie der Diffusion bei Stoffen mittleren Kristallisationsgrades zur Folge haben. Da bei unseren Mesungen jedoch die höchste Aktivierungsenergie der Diffusion beim *amorphen* Terylen gemessen wird, kann für den Fall des Terylens die Möglichkeit einer Erhöhung der Aktivierungsenergie durch partielle Schmelzen ausgeschlossen werden, denn bei uns müßte sich das partielle Schmelzen bei den zumal vergleichsweise geringfügig kristallisierten Proben deutlich in einer Erhöhung der Aktivierungsenergie bemerkbar machen. Da die Veränderungen der Aktivierungsenergie der Diffusion beim Polyäthylen jedoch in der gleichen Richtung liegen wie beim Terylen, sollte man annehmen, daß auch die Ursache der Veränderung die gleiche ist. Daher erscheint auch im Falle der Diffusion von Gasen in Polyäthylenen die oben gegebene

³³ Amorphes Polyäthylen ist für Permeationsmessungen praktisch nicht zugänglich.

Erklärung für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie angebracht zu sein.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung des Bundeswirtschaftsministeriums ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten. Unser Dank gilt besonders Herrn Dr. E. WEISMANN für gute Ratschläge beim Aufbau der Ver-

suchsanordnung und für die Überlassung eines Radiometers und ebenso Fräulein R. GRÜNING für die sorgfältige Durchführung der Permeationsmessungen. Ferner möchten wir Herrn Dr. O. HERRMANN von der Fa. Kalle AG., Wiesbaden, für die Terylenproben und Herrn Dr. B. VON FALKAI, Farbenfabriken Bayer, Dormagen, für die Herstellung des isotaktischen Polypropylens herzlich danken.

Über eine jährliche Variation der Dichte der höchsten Erdatmosphäre

Von H. K. PAETZOLD

Technische Hochschule München

(Z. Naturforschg. 16 a, 50—56 [1961]; eingegangen am 10. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Beobachtung erdnaher künstlicher Satelliten hat erhebliche Schwankungen ihrer Abbremsung durch die hohe Erdatmosphäre ergeben. Die daraus folgenden Variationen der Luftdichte haben verschiedene Ursachen: solare Wellen- und Korpuskelstrahlung, Wechsel von Tag und Nacht und ein jährlicher Effekt. Dieser hängt vermutlich mit dem Zustand der interplanetaren Materie zusammen und läßt vielleicht auf das Vorhandensein eines interstellaren Windes schließen.

1. Einführung

Für den Aufbau der höchsten Erdatmosphäre ist der Verlauf der Luftdichte mit der Höhe von ausschlaggebender Bedeutung. Schon früher hat der Verfasser darauf hingewiesen, daß die Luftdichte der höchsten Erdatmosphäre am vorteilhaftesten mittels Abbremsung erdnaher künstlicher Satelliten gemessen werden kann¹. Seit dem Start des ersten Erdsatelliten am 4. Oktober 1957 sind zahlreiche weitere Satelliten nachgefolgt. Ihre Beobachtung hat ein reiches Material über die Luftdichte und ihre Schwankungen der hohen Erdatmosphäre ergeben.

In allgemeinen gilt die einfache Beziehung²:

$$\frac{dP}{dn} = - (1 + 2 \varepsilon) 3 P \frac{\bar{F}}{M} \oint_B \varrho(h) ds. \quad (1)$$

Dabei bedeuten dP/dn die pro Umlauf beobachtete Abnahme der Umlaufszeit P , \bar{F} den mittleren Querschnitt des Satelliten senkrecht zur Bahntangente, M die Satellitenmasse, $\varrho(h)$ die Luftdichte in der Höhe h und ε die Bahnexzentrizität.

In dem Bahnintegral in Gl. (1) träßt der Höhenbereich in der Umgebung des Perigäums wegen des exponentiellen Abfalles der Luftdichte mit der Höhe den entscheidenden Anteil bei. Es ist daher vorteil-

haft, Gl. (1) umzuschreiben in

$$\frac{dP}{dn} = - (1 + 2 \varepsilon) 3 P \frac{\bar{F}}{M} \varrho(h_{Pe}) 2 \pi (R + h_{Pe}) c(\varepsilon, H') \quad (2)$$

mit dem Erdradius R und der Höhe des Perigäums h_{Pe} . H' bedeutet die Skalenhöhe der Luftdichte, d. h. die Höhenstufe, in der dieselbe auf den e -ten Teil abnimmt. Der Faktor c ändert sich nur langsam mit ε und H' . Falls Satelliten mit verschiedenen Perigäumshöhen beobachtet werden, so kann mit Gl. (1) und (2) durch numerische Approximation die gesuchte Funktion $\varrho(h)$ bestimmt werden. Da sich ferner die Lage des Perigäums wegen der Präzession der Bahn-ebene und der Drehung der Apsidenlinie laufend verschiebt, kann die Luftdichte in verschiedenen geographischen Breiten, auf der Tag- und Nachhemisphäre usw., bestimmt werden.

Über die nun schon dreijährige Beobachtungszeit zeigten sich beträchtliche Variationen der Luftdichte in Höhen oberhalb von 200 km, so daß die Aufstellung eines einheitlichen Modells der Hochatmosphäre keinen Sinn mehr hat. Es können mehrere Effekte unterschieden werden, deren Trennung aber nur durch die Beobachtung genügend zahlreicher Satelliten über einen längeren Zeitraum möglich ist.

¹ H. K. PAETZOLD, Tagungsber. Dtsch. Phys. Ges. 63, München 1956.

² H. K. PAETZOLD, Raketentechnik und Raumfahrtforschung 3, 45 [1959].