

УДК 532.72:541.64

ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ОЛИГОБУТАДИЕНУРЕТАН(МЕТ)АКРИЛАТ-ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ

© 1995 г. А. В. Котова*, Т. Б. Репина**, Г. А. Григорян*,
Г. М. Цейтлин**, Б. И. Западинский*, С. М. Межиковский*

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 05.04.94 г.

Представлены экспериментальные закономерности процесса взаимодиффузии в системах с ограниченной и неограниченной совместимостью компонентов. Для этих систем выявлены общность и различия в характере концентрационно-температурных зависимостей коэффициента взаимодиффузии. Показана роль термодинамической неидеальности растворов в процессах массопереноса. Влияние молекулярной массы диффузанта проанализировано в рамках различных моделей. Выявлены особенности параметров уравнений, связывающих скорость диффузии с молекулярной массой, молярным объемом и числом повторяющихся звеньев молекул диффузанта как функции состава и температуры.

Для выявления механизмов формирования структуры и путей регулирования макроскопических свойств полимерных и олигомерных смесевых систем крайне важно знание кинетических закономерностей процессов массопереноса, определяющих установление в них термодинамического равновесия. Это знание приобретает особое значение для полимеризационноспособных систем, так как самопроизвольный или направленный запуск механизмов инициирования химического превращения на разном удалении системы от равновесного состояния неизбежно приводит к подавлению трансляционной подвижности компонентов и "химической фиксации" различных неравновесных структур.

В литературе достаточно широко представлена информация о процессах взаимодиффузии в полимер-олигомерных и олигомер-олигомерных смесях [1, 2], отнесенных согласно классификации бинарных систем по молекулярным характеристикам компонентов [1] к трем типам: а) $M_1/M_2 \leq 0.05$ и $M_2 \geq 10^4$, б) $M_1/M_2 \geq 0.1$ и $M_2 \geq 10^4$, в) $M_1/M_2 \geq 0.1$ и $M_2 < 10^4$, где M_1 и M_2 – молекулярные массы диффузанта и диффузионной среды соответственно. Данные, касающиеся диффузионной подвижности в олигомерных системах четвертого типа ($0.1 > M_1/M_2 \geq 0.05$ и $M_2 < 10^4$) весьма ограничены [2]. Настоящая работа частично восполняет указанный пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Представлены результаты исследования процесса взаимодиффузии компонентов смесей олигобутадиенуретанакрилата (ОБУА) с $M = 4500$ и олигобутадиенуретанметакрилата (ОБУМ) с $M = 3950$ с олигоэфиракрилатами (ОЭА) – диметакриловыми эфирами гомологических рядов n -оксиэтиленгликолей (ДМОЭ- n), где $n = 1 - 4$ ($M = 198 - 330$), и n -этиленгликолей (ДМЭ- n), где $n = 1 - 5$ ($M = 198 - 308$). Выбранные системы интересны еще и тем, что, будучи довольно близкими по химической природе, одни из них (ОБУА(ОБУМ) + ДМЭ- n) при $20 - 100^\circ\text{C}$ представляют собой однофазные растворы во всем диапазоне составов, тогда как другие (ОБУА(ОБУМ) + ДМОЭ- n) в том же диапазоне температур являются системами с ограниченной совместимостью компонентов. Полные характеристики объектов исследования представлены в работе [3], термодинамика их смешения описана в работе [4].

Исследование взаимодиффузии проводили интерференционным микрометодом при $25 - 100^\circ\text{C}$ во всем диапазоне составов. Методики обработки интерферограмм, построение кривых распределения концентрации компонентов в зоне диффузии и расчета коэффициентов взаимодиффузии D_v не отличались от описанных в работе [5]. Коэффициенты самодиффузии ДМЭ- n и ДМОЭ- n определяли методом ЯМР в варианте спин-эхо [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 на примере двух смесей (ОБУА + ДМЭ-1 и ОБУМ + ДМОЭ-4, представлены типичные зависимости коэффициентов взаимодиффузии от состава компонентов для систем с неограниченной (рис. 1а) и ограниченной (рис. 1б) совместимостью компонентов. Они демонстрируют одновременно общность и различия в характере концентрационных зависимостей D_v в рассматриваемых системах. Общим для них является то, что введение малых ($\phi_1 < 0.15 - 0.20$, где ϕ_1 – объемная доля диффузанта) добавок ОЭА в ОБУА(ОБУМ)

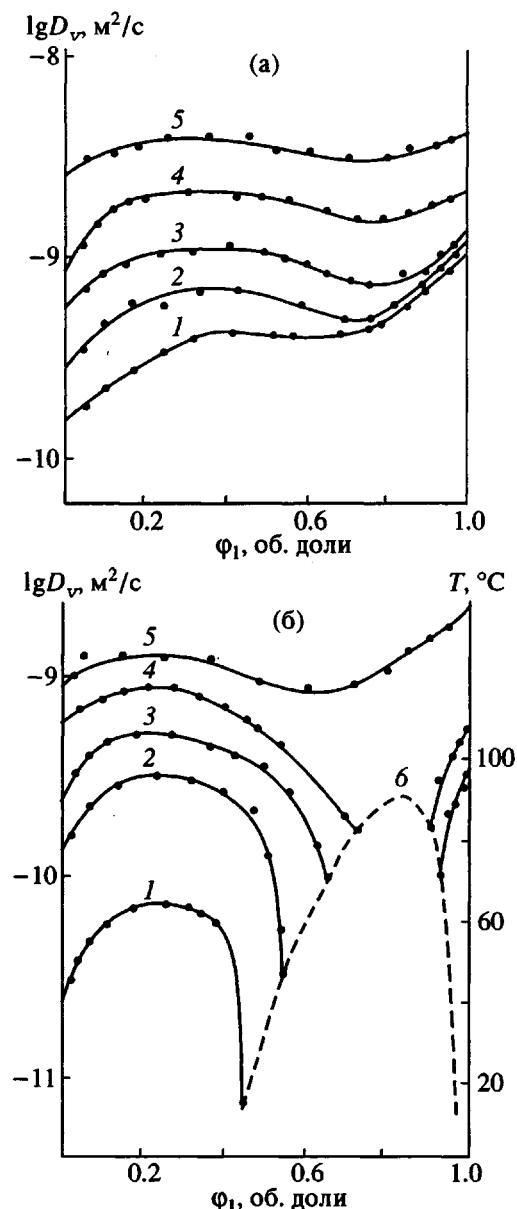


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента взаимодиффузии D_v в системах ОБУА + ДМЭ-1 (а) и ОБУМ + ДМОЭ-4 (б) при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°C (5). Штриховая кривая 6 на рис. 1б – бинодаль в системе ОБУМ + ДМОЭ-4.

во всех исследованных системах приводит к возрастанию скорости взаимодиффузии. Это указывает на наличие пластифицирующего эффекта. Наиболее заметно пластифицирующее действие ОЭА проявляется при низких температурах; с ростом температуры испытания пластифицирующий эффект ОЭА уменьшается и при ~100°C практически полностью нивелируется.

Общность диффузионного поведения исследованных систем во всем диапазоне составов отмечается также при температурах выше ВКТР. Здесь в области составов, близких к критической точке (концентрационная область критического состояния систем) на кривых $D_v(\phi_1)$ обнаруживается широкий минимум, указывающий на термодинамическую неидеальность однофазных растворов. По мере увеличения $\Delta T = T - \text{ВКТР}$ этот минимум вырождается, причем экстремальный характер зависимости $D_v(\phi_1)$ (и соответственно термодинамическая неидеальность однофазных растворов) сохраняется и при $\Delta T \geq 80 - 100^\circ\text{C}$. В этом мы видим существенное отличие рассматриваемых нами смесей ОБУА(ОБУМ) + ОЭА от указанных выше первых трех типов бинарных систем полимер–олигомер и олигомер–олигомер, где уже при $\Delta T = T - \text{ВКТР} \geq 25 - 40^\circ\text{C}$ значения $D_v(\phi_1)$ укладываются на плавную выпуклую кривую.

Различия диффузионных свойств смесей ОБУА(ОБУМ) + ДМЭ-*n* и ОБУА(ОБУМ) + ДМОЭ-*n* сводятся к различиям диффузионного поведения систем с неограниченной и ограниченной совместимостью компонентов. Оно заключается в том, что для последних при $T < \text{ВКТР}$ на кривых $D_v(\phi_1)$ по мере приближения к бинодали минимум переходит в разрыв, связанный с наличием внутри зоны смешения фазовой границы, отделяющей полуразбавленные растворы ДМОЭ-*n* в ОБУА(ОБУМ) от разбавленных растворов ОБУА(ОБУМ) в ДМОЭ-*n*. При этом образуются соответственно две концентрационные области изменения коэффициентов взаимодиффузии – область растворов ДМОЭ-*n* в ОБУА(ОБУМ) и область разбавленных растворов ОБУА(ОБУМ) в ДМОЭ-*n*. Общим для $D_v(\phi_1)$ в обеих областях составов является их уменьшение по мере приближения к бинодали (рис. 1б).

Ранее, на примере систем ПВХ + ОЭА [7], было показано, что уменьшение $D_v(\phi_1)$ вблизи бинодали обусловлено формированием микрообластей сегрегированных компонентов (ассоциатов, сиботаксисов) и снижением термодинамического множителя $(d\mu_1/d\phi_1)$ в уравнении

$$D_v \approx D_1^*(\phi_1) \frac{\phi_1}{RT} (\partial\mu_1/\partial\phi_1),$$

устанавливающем взаимосвязь между коэффициентами взаимодиффузии $D_v(\phi_1)$, самодиффузии $D_1^*(\phi_1)$ и термодинамическими параметрами системы. Степень сегрегирования достигает мак-

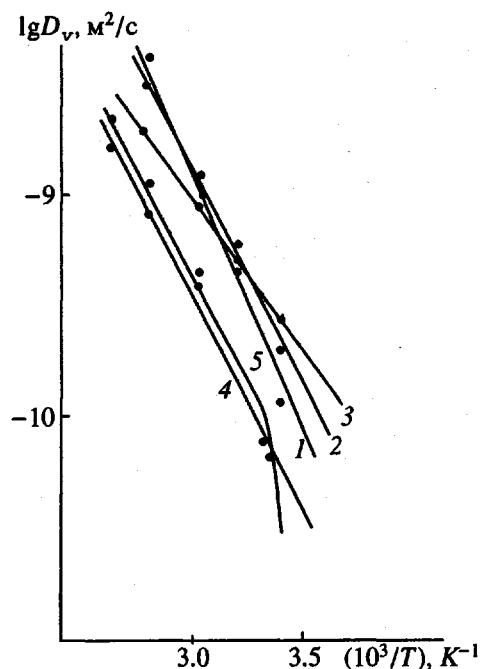


Рис. 2. Зависимость $\lg D_v(1/T)$ в системах ОБУА + ДМЭ-1 при $\phi_1 = 0.1$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и ОБУМ + ДМОЭ-4 при $\phi_1 = 0.1$ (4) и 0.3 (5).

сумма внутри бинодали на границе лабильной области температур и составов. Здесь $d\mu_1/d\phi_1$ обращается в нуль, а $D_v \rightarrow 0$ [1].

Для всех исследованных систем характерно незначительное изменение D_v (как правило, в пределах одного десятичного порядка) при переходе от одного компонента диффузионной пары к другому. При этом не наблюдается существенных различий диффузионных свойств ОБУА и ОБУМ в смесях с ОЭА.

Как видно из рис. 1, увеличение температуры испытания приводит к возрастанию диффузионной подвижности компонентов, типичному для

подавляющего большинства диффузионных систем [1]. Зависимость D_v от температуры близка к аррениусовской. Действительно, и в системах с неограниченной совместимостью компонентов ОБУА(ОБУМ) + ДМЭ- n во всем диапазоне составов (рис. 2, прямые 1 - 3), и в системах с ограниченной совместимостью компонентов ОБУА(ОБУМ) + ДМОЭ- n , но в области температур и составов, удаленных от бинодали (рис. 2, прямая 4), имеет место линейный характер зависимости $\lg D_v(1/T)$. Вблизи границы существования устойчивых растворов ОБУА(ОБУМ) + + ДМОЭ- n линейная зависимость $\lg D_v(1/T)$ нарушается (рис. 2, кривая 5).

На рис. 3 представлены значения температурных коэффициентов взаимодиффузии E_v как функции состава смеси. Можно видеть, что в системах с неограниченной совместимостью (рис. 3а) E_v меняется при варьировании состава вдоль плавных вогнутых кривых, независимо от характера концентрационной зависимости D_v . При этом численные значения E_v , экстраполированные к $\phi_1 \rightarrow 1.0$, удовлетворительно согласуются с температурными коэффициентами самодиффузии ОЭА, определенными методом ЯМР.

Для систем с ограниченной совместимостью компонентов наблюдается аналогичная картина для области однофазного состояния (рис. 3б), однако вблизи границы межфазного разделения температурный коэффициент взаимодиффузии резко возрастает (рис. 3б, кривая 4') и становится зависимым не только от ϕ_1 , но и от температуры системы. По-видимому, главной причиной увеличения E_v вблизи бинодали следует считать структурную реорганизацию систем, в результате которой в процессе массопереноса участвуют не только отдельные молекулы компонентов, но и их ассоциаты (сивотаксисы).

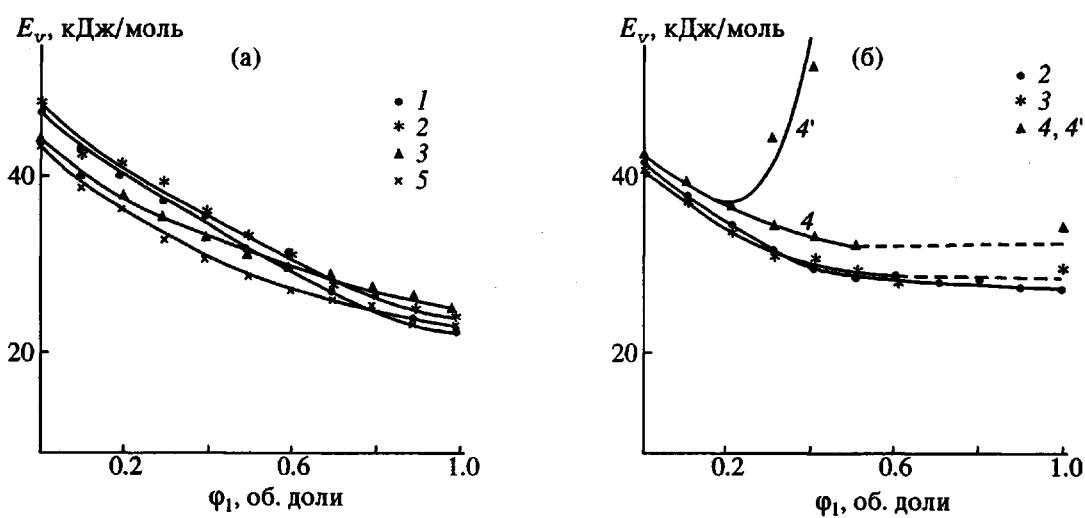


Рис. 3. Зависимости $E_v(\phi_1)$ в системах ОБУА + ДМЭ- n (а) при 25 - 100°C (1 - 5) и ОБУМ + ДМОЭ- n (б) при 80 - 100°C (2 - 4) и 25 - 40°C (4'). Цифры соответствуют n в молекуле ОЭА.

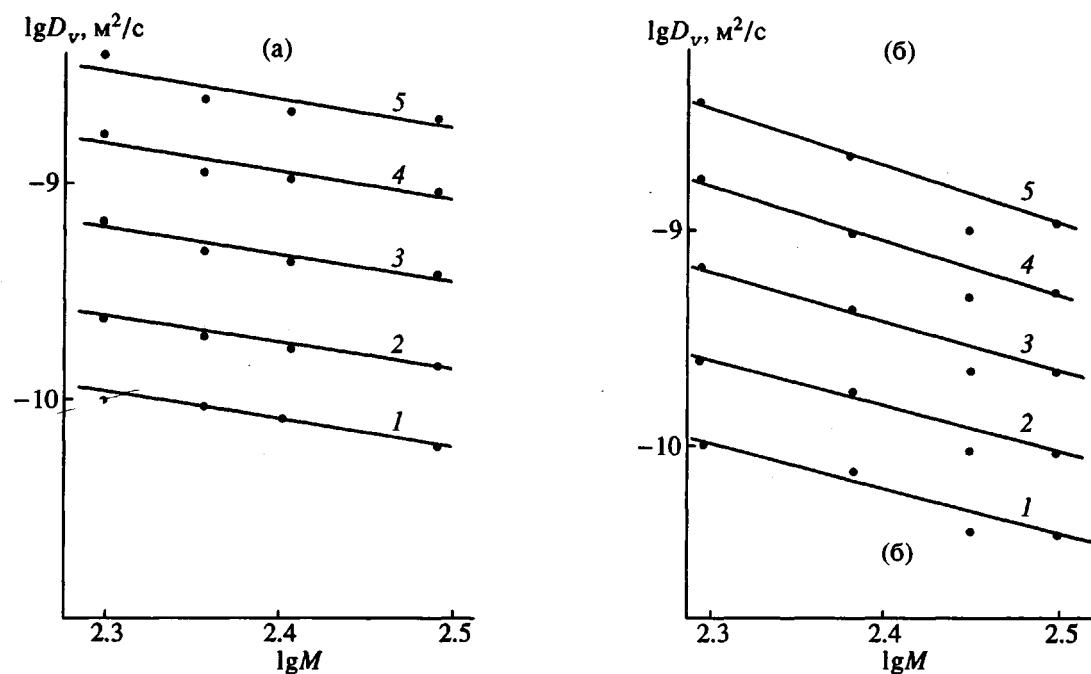


Рис. 4. Зависимость D_v от ММ диффузанта для систем ОБУМ + ДМЭ-*n* (а) и ОБУМ + ДМОЭ-*n* (б) при $\Phi_1 \rightarrow 0$ и 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°C (5).

Из рис. 3 следует также, что в исследованном диапазоне молекулярных масс ОЭА гомологических рядов ДМЭ-*n* и ДМОЭ-*n* температурный коэффициент взаимодиффузии в ОБУА и ОБУМ практически не зависит от ММ и химической природы диффузанта. Аналогичный результат был зафиксирован ранее в системах ПВХ + ОЭА [7, 8]. В условиях, когда сопротивление диффузионной среды определяется размером, формой и природой диффундирующей молекулы, т.е. при $\Phi_1 \rightarrow 0$, значения E_v составляют 46.0 ± 2.0 кДж/моль в смесях ОБУА + ОЭА и 39.0 ± 2.0 кДж/моль в смесях ОБУМ + ОЭА, при этом обнаруживается лишь

слабая тенденция к возрастанию E_v при увеличении молекулярной массы ОЭА в ~1.5 раза. Отметим, что снижение ММ диффузионной среды в 1.1 - 1.2 раза (переход от ОБУА к ОБУМ) имеет своим следствием такое же снижение E_v . Подчеркнем также, что отмеченный выше узкий диапазон изменения энергетических параметров процесса массопереноса при варьировании ММ компонентов (тождественно длине олигомерного блока) регистрируется в системах, где скорость взаимодиффузии является функцией молекулярных характеристик диффузанта (ОЭА), и диффузионной среды (ОБУА, ОБУМ).

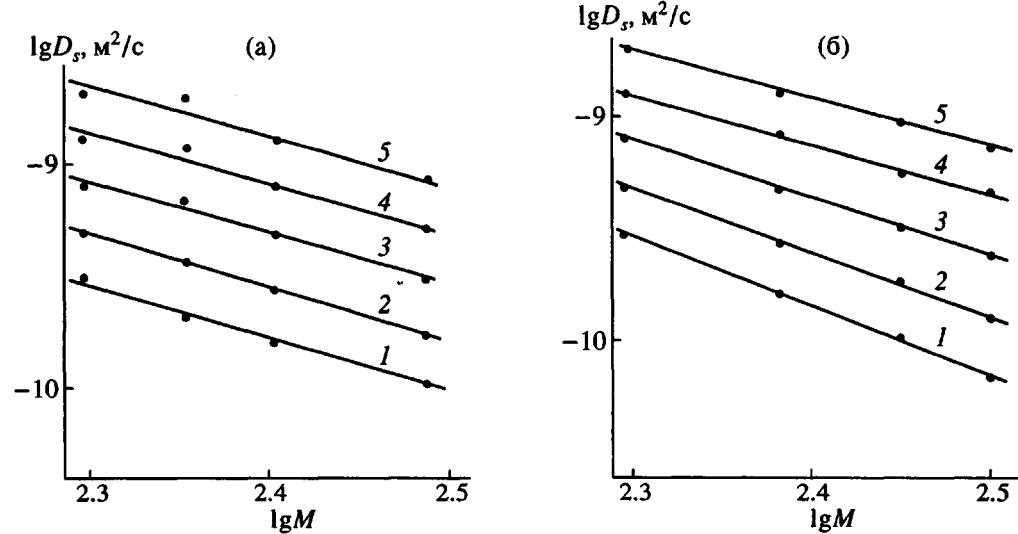


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии D_s олигомеров ряда ДМЭ-*n* (а) и ДМОЭ-*n* (б) от их ММ. $T = 25$ (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°C (5).

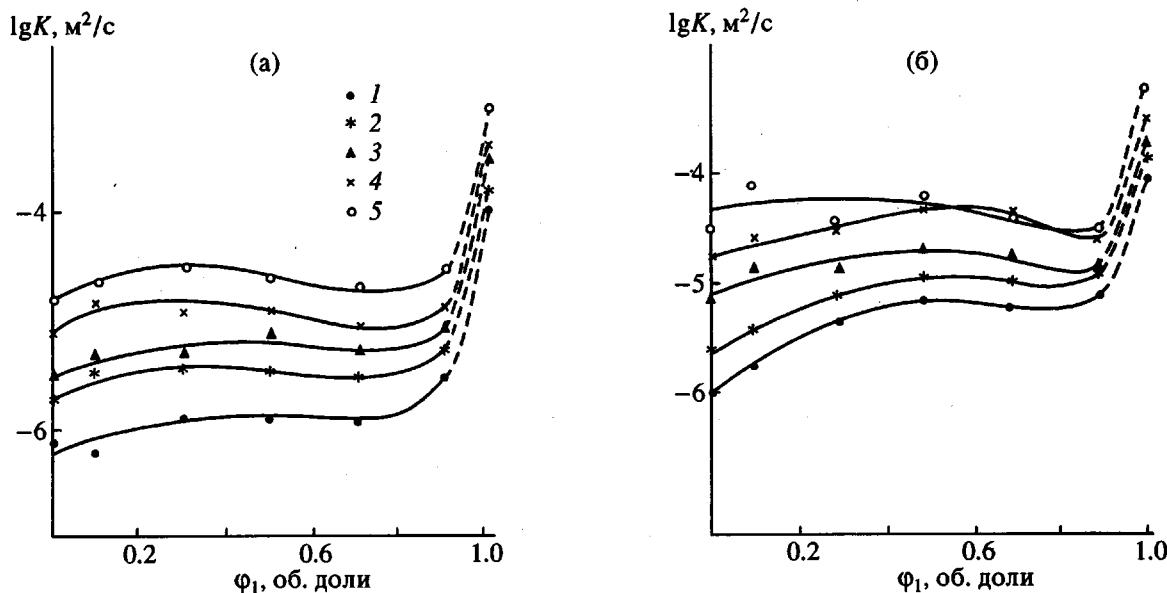


Рис. 6. Зависимость параметра K в уравнении (1) от состава смесей ОБУМ + ДМЭ-*n* (а) и ОБУА + ДМЭ-*n* (б) при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°С (5).

Влияние ММ диффузанта на скорость массопереноса отчетливо проявляется при анализе полученных данных в координатах уравнения Ауэрбаха [9]

$$D_v = KM^b, \quad (1)$$

где K и b – эмпирические постоянные для данной диффузионной пары. Такому виду зависимости подчиняются практически все известные [1] случаи перемещения молекул и в высоко-, и в низковязких средах. Не составляют исключения и рассматриваемые нами системы ОБУА(ОБУМ) + ОЭА. На рис. 4 представлены экспериментальные данные в координатах $\lg D_v - \lg M$ при $\phi_1 \rightarrow 0$ для систем ОБУМ + ДМЭ-*n* (а) и ОБУМ + ДМОЭ-*n* (б). (Для систем на основе ОБУА кривые $\lg D_v(\lg M)$ аналогичны.) Можно видеть, что в пределах ошибки эксперимента полученные зависимости линейны. Подчеркнем, что линейность $\lg D_v(\lg M)$ в системах с неограниченной совместимостью компонентов сохраняется во всем диапазоне составов, а в системах с ограниченной совместимостью – лишь в области температур и составов, достаточно удаленных от границы устойчивых однофазных растворов. Аналогичного вида зависимость от $\lg M$ прослеживается и для коэффициентов самодиффузии D_s , определенных методом ЯМР, у ОЭА ряда ДМЭ-*n* (рис. 5а) и ДМОЭ-*n* (рис. 5б), т.е. при $\phi_1 = 1.0$.

Согласно работе [1], ММ диффузанта выполняет роль независимого переменного в определении скорости переноса, так как косвенно характеризует геометрию и структуру диффундирующих молекул. Также косвенным геометрическим фактором, по-видимому, является показатель степени b , в формуле (1).

Обработка полученных данных показала, что в системах с неограниченной совместимостью компонентов значения b остаются постоянными во всем диапазоне составов и исследованных температур и составляют 1.62 ± 0.02 для смесей ОБУМ + ДМЭ-*n* и 1.74 ± 0.03 для смесей ОБУА + ДМЭ-*n*. Постоянство значений b в гомологическом ряду ДМЭ-*n*, вероятно, обусловлено постоянством поперечного сечения и соответственно “лобового” сопротивления, испытываемого молекулой диффузанта.

Принимая, что константа K имеет физический смысл диффузионной подвижности при $\lg M = 1$, т.е. когда формой и размером диффузанта можно пренебречь, по-видимому, этот коэффициент следует считать параметром, обратно пропорциональным микровязкости диффузионной среды. Как видно из рис. 6, в системах с неограниченной совместимостью компонентов микровязкость существенно снижается при увеличении концентрации ДМЭ-*n*. Отметим, что концентрационная зависимость K при $\phi_1 > 0.3$ несет отпечаток термодинамической неидеальности системы (ср. с рис. 1).

Рис. 7 демонстрирует изменение параметров уравнения (1) K и b при варьировании температуры и состава в области однофазного состояния систем с ограниченной совместимостью компонентов. Можно видеть, что следствием увеличения температуры в смесях ОБУА(ОБУМ) + ДМОЭ-*n* является возрастание K и соответственно снижение микровязкости диффузионной среды, аналогичное наблюдавшемуся в системах ОБУА(ОБУМ) + ДМЭ-*n*. Однако в отличие от них диапазон изменения K при варьировании состава оказывается существенно шире. Зависимости $\lg K(\phi_1)$ нелинейны, их кривизна увеличивается по мере приближения к границе со-

существования устойчивых однофазных растворов. Этот дает основание полагать, что термодинамическая неидеальность растворов ОБУА(ОБУМ) + + ДМОЭ-*n* проявляется при ϕ_1 , значительно удаленных от пределов совместимости компонентов.

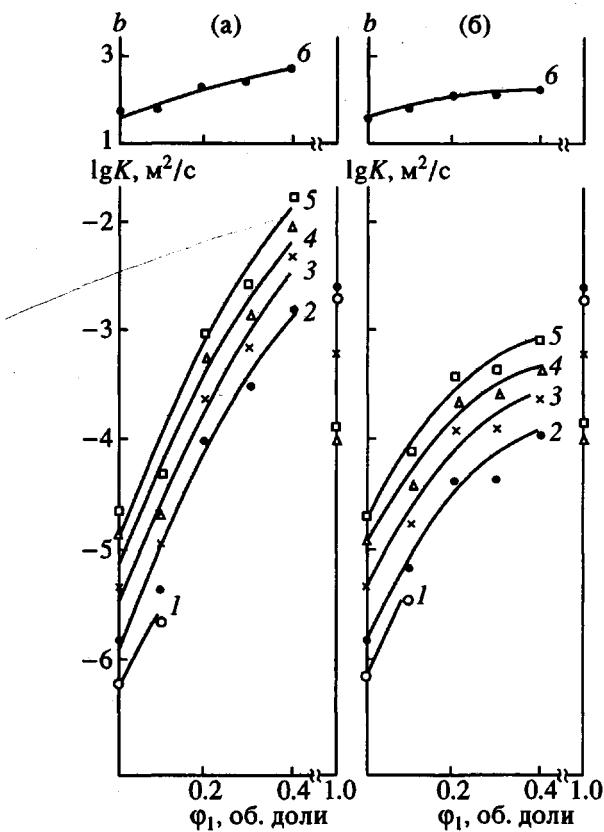


Рис. 7. Зависимость параметра K (1 - 5) и параметра b (6) в уравнении (1) от состава смесей ОБУМ + ДМОЭ-*n* (а) и ОБУА + ДМОЭ-*n* (б) при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°C (5).

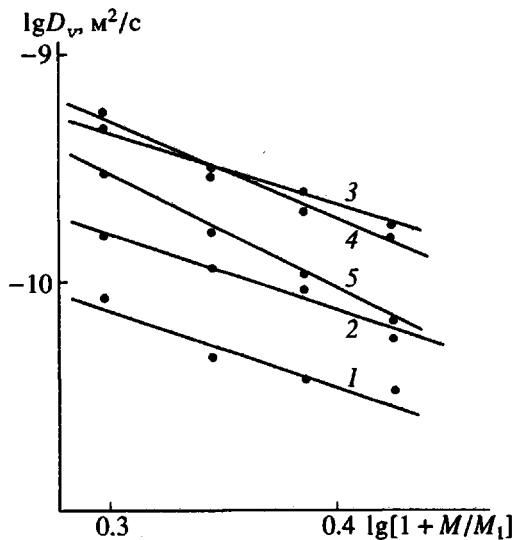


Рис. 8. Зависимость D_v от ММ диффузанта в координатах уравнения (2) для систем ОБУА + + ДМОЭ-*n* при $T = (25 - 40)^\circ\text{C}$ и $\phi_1 = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 - 0.3 (3), 0.4 (4) и 1.0 (5).

Здесь, как и в смесях ОБУА(ОБУМ) + ДМЭ-*n*, значения b не зависят от температуры, но заметно возрастают при увеличении содержания диффузанта. Можно предположить, что повышение b при увеличении ϕ_1 и одновременном снижении микропропицкости среды связано с возможностью реализации дополнительной гибкости молекул ДМОЭ-*n*, обусловленной наличием в них "шарнирных" кислородных атомов (в линейном олигомерном блоке), которые отсутствуют в ДМЭ-*n*. По мере снижения микропропицкости среды (значительный рост K как функции ϕ_1) облегчаются вращательные движения молекул ДМОЭ-*n*, что приводит к соответственному увеличению поперечного сечения молекулы диффузанта. Проявление дополнительной гибкости, очевидно, способствует формированию микрообластей сегрегированных молекул ДМОЭ-*n*, что также сказывается на геометрии диффузанта. Действительно, значения b при $\phi_1 = 0.4$ близки к определяемым наклоном прямых $\lg D_s(\lg M)$ в исходных ДМОЭ-*n* (рис. 5б).

Поскольку "лобовое" сопротивление связано с необходимостью раздвигать молекулы диффузационной среды до щели нужных размеров, оно оказывается пропорциональным минимальному поперечному сечению диффундирующей молекулы. Тогда, согласно работе [1], зависимость коэффициента массопереноса любого члена гомологического ряда диффузантов с числом повторяющихся звеньев n в общем виде выражается как

$$D_v = (D_v)_{n=1} / \left\{ \sigma^\alpha \left[1 + \frac{M_n}{M_{n=1}} \right]^{\alpha+1} \right\}, \quad (2)$$

где $(D_v)_{n=1}$ и $M_{n=1}$ – коэффициент диффузии в системах с первым членом гомологического ряда и его ММ; M_n – ММ гомолога с числом повторяющихся звеньев n ; σ – относительное увеличение площади поперечного сечения молекулы при переходе от одного к другому члену гомологического ряда; α – постоянная. Это уравнение с успехом было использовано для оценки D_v в смесях ПВХ с эфирами акриловой и метакриловой кислот [10]. Представленные на рис. 8 данные в координатах $\lg D_v - \lg \left(1 + \frac{M_n}{M_1} \right)$ свидетельствуют о справедливости этого уравнения и для систем ОБУА(ОБУМ) + ОЭА.

Постоянная α в системах с ограниченной совместимостью компонентов является функцией состава и по мере приближения к бинодали принимает значения, близкие к определяемым в индивидуальных диффузантах. Линейность зависимостей $\lg D_v - \lg \left(1 + \frac{M_n}{M_1} \right)$ указывает также на то, что молекулы ОЭА ориентированы в направлении движения диффузионного потока своим наименьшим сечением.

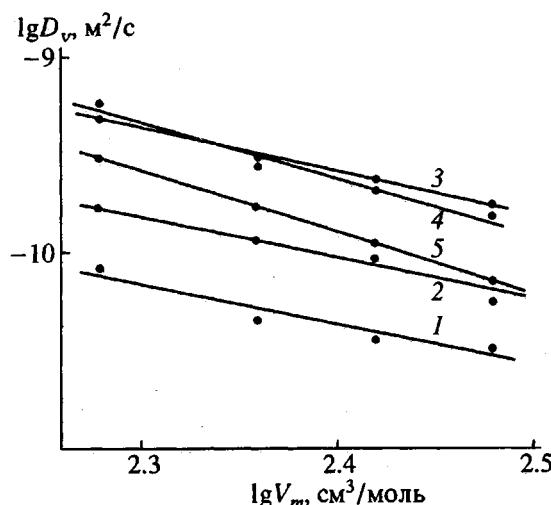


Рис. 9. Зависимость D_v от молярного объема диффузанта в координатах уравнения (3) для системы ОБУА + ДМОЭ-п при $T = (25 - 40)^\circ\text{C}$ и $\Phi_1 = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 - 0.3 (3), 0.4 (4) и 1.0 (5).

Оценка коэффициентов массопереноса в системах ОБУА(ОБУМ) + ОЭА может быть выполнена также с использованием молярного объема диффузанта V_m . Известно, что для большинства систем с молекулами диффузантов, близкими к сферическим, а также для веществ с небольшими ММ, зависимость D_v от V_m описывается уравнением

$$D_v = K_v V_m^{-b_v}, \quad (3)$$

где K_v и b_v – постоянные, причем $b_v \approx 1$. Для более сложных молекул со значительной асимметрией, каковыми являются молекулы ОЭА, $b_v > 1$, а кривые $\lg D_v - V_m$ вогнуты. Такой вид зависимости $\lg D_v - V_m$ был зафиксирован нами в системах ОБУА(ОБУМ) + ДМЭ-п и ОБУА(ОБУМ) + ДМОЭ-п. В логарифмических координатах экспериментальные данные удовлетворительно спрятываются (рис. 9). Значения b_v в системах с ограниченной совместимостью компонентов являются функцией состава. По мере приближения к

границе существования устойчивых однофазных растворов значения b_v возрастают и приближаются к определяемым в индивидуальных ОЭА.

В заключение подчеркнем, что подход к оценке скоростей диффузионных процессов в системах, подобных рассмотренным нами смесям олигобутадиенуретан(мет)акрилат-ОЭА, может базироваться на теориях, использующих в качестве независимого аргумента геометрические характеристики молекул диффузанта. В широком диапазоне составов эта оценка может быть выполнена более корректно лишь с учетом характера изменения термодинамического средства компонентов и соответственно характера изменения надмолекулярной организации систем.

Авторы благодарны А.И. Маклакову и В.И. Сундукову (КГУ, Казань) за определение коэффициентов самодиффузии ДМЭ-п и ДМОЭ-п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чальх А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- Авдеев Н.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1990.
- Репина Т.Б., Котова А.В., Шашкова В.Т., Цейтлин Г.М., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1557.
- Котова А.В., Репина Т.Б., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2.
- Малкин А.Я., Чальх А.Е. Диффузия и вязкость. Методы исследования. М.: Химия, 1979.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: КГУ, 1987.
- Котова А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
- Котова А.В., Чальх А.Е., Межиковский С.М., Авдеев Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 163.
- Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1964.
- Чальх А.Е., Кронман А.Г., Федосеев Б.И., Чекушина М.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2369.

Diffusion in Oligobutadieneurethane(meth)acrylate-Oligoesteracrylate Systems

A. V. Kotova*, T. B. Repina**, G. A. Grigoryan*,
G. M. Tseitlin**, B. I. Zapadinskii*, and S. M. Mezhikovskii*

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygin 4, Moscow, 117977 Russia

** Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya Ploshchad' 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract – Experimental regularities describing interdiffusion in systems with limited and complete compatibility of the components are presented. For these systems, general and specific features of the dependences of interdiffusion coefficient on temperature and concentration are discussed. The role of thermodynamic nonideality of solutions in mass transfer processes is disclosed. Within the frameworks of various models, the effect of molecular mass of the diffusing compound is analyzed. The parameters of equations relating the rate of diffusion to molecular mass, molar volume, and number of repeat units in the molecule of diffusing compounds are examined as functions of composition and temperature.