

유리전이온도이하에서의 Polyimide/*N*-Methyl-2-Pyrrolidone계의 확산계수

박광승 · 김덕준[†]

성균관대학교 화학공학과
(1999년 5월 13일 접수)

Diffusion Coefficients of Polyimide/*N*-Methyl-2-Pyrrolidone Systems below Glass Transition Temperature

Kwang Seung Park and Dukjoon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-Dong, Jangan-Ku, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : djkim@yurim.skku.ac.kr

(Received May 13, 1999)

요약: 폴리이미드/*N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)계에서의 상호확산계수를 Vrentas-Duda의 hole free volume 이론을 이용하여 나타내었다. NMP와 폴리이미드의 기초 물성과 그룹기여이론을 이용하여 상호확산계수식 내의 여러 자유부피인자들을 결정할 수 있었으며 폴리이미드가 NMP에 팽윤되는 거동을 실험으로 측정함으로써 지수전확산계수인 D_0 를 구할 수 있었다. 결정된 확산계수식을 이용한 이론적 팽윤거동이 온도에 따른 폴리이미드/NMP 계의 실험적 거동을 잘 묘사함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The diffusion coefficients in polyimide/*N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) systems were proposed using the Vrentas-Duda's hole free volume theory. Several free volume parameters included in the diffusion coefficients were obtained from the fundamental physical properties of polyimide and NMP and group contribution theory, and the pre-exponential diffusion coefficient, D_0 was also determined from the dynamic swelling behavior of polyimide in NMP solution. The experimental swelling behavior of polyimide films in NMP was well described by the theoretical one using the proposed diffusion coefficient.

Keywords: swelling behavior, diffusion coefficient, hole free volume theory, polyimide/NMP system.

서론

고분자 내의 저분자들의 확산거동은 고분자 용액을 이용한 여러 산업에서 중요한 역할을 하고 있고 이로 인해 많은 학자들에 의해 연구되고 있다.¹⁻⁴ 이러한 확산거동이 나타내는 가장 중요한 물성치가 확산계수인데 확산계수를 구하는 실험적 방법에는 복사선 흡수법 (radiation absorption),⁵⁻⁷ 광산란기술 (light scattering techniques),⁸⁻¹³ 방사선 추적자방법 (radioac-

tive tracer method),¹⁴⁻¹⁹ 그리고 핵자기공명 분광기술 (nuclear resonance spectroscopic techniques)²⁰⁻²⁶ 등의 여러 가지가 있다.

한편 Vrentas와 Duda에 의해 제안된 자유부피확산 모델에 따르면 용매/고분자의 시스템에서 상호확산계수, D 는 시스템의 유리전이온도 이상에서 다음의 식 (1)과 (2)와 같이 주어지며,^{27,28} 유리전이온도 이하에서는 농도의 영향이 매우 작아져 식 (3)과 같이 표현된다.²⁹

$$D = D_0(1 - \phi_1)^2(1 - 2\chi_1\phi_1)\exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \times \exp\left[\frac{-\gamma(\omega_1\hat{V}_1^* + \omega_2\xi\hat{V}_2^*)}{\tilde{V}}\right] \quad (1)$$

$$\frac{\tilde{V}_{FH}}{\gamma} = \frac{K_{11}}{\gamma} \omega_1(K_{21} + T - T_{g1}) + \frac{K_{21}}{\gamma} (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (2)$$

$$D(T) = D(T_{g2})\exp\left[\frac{\gamma\hat{V}_2^*\xi}{K_{12}} \frac{T - T_{g2}}{K_{22}\{(K_{22}/\lambda) + T - T_{g2}\}}\right] \quad (3)$$

여기서 D 는 상호확산계수, D_0 는 지수전확산계수 (pre-exponential factor), ϕ_1 는 i 성분의 부피분율, χ 는 Flory-Huggins 상호작용인자, E 는 확산활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 시스템의 온도, γ 는 자유부피 공유인자, ω_1 는 i 성분의 무게분율, \hat{V}_1^* 는 i 성분의 비임계 홀자유부피, ξ 는 고분자의 반복단위에 대한 용매의 임계부피 비, \tilde{V}_{FH} 는 혼합물의 평균 비자유부피, K_{11} 과 K_{21} 은 용매의 자유부피인자, K_{12} 와 K_{22} 는 고분자의 자유부피인자, 그리고 T_{g1} 은 i 성분의 유리전이온도를, λ 는 유리전이에 기인하는 부피의 응축을 고려하기 위한 파라미터를 나타낸다.

본 연구에서는 유리전이온도 이하의 온도영역에서 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)과 폴리이미드 (polyimide, PI)간의 확산계수를 Vrentas-Duda 식으로 나타내 보고자 하였으며 이 때 식 (3)에 포함된 여러 자유부피인자들과 D_0 는 NMP와 PI의 기초물성과 간단한 팽윤실험을 통하여 결정해 보았다. 본 연구에서 사용한 PI는 낮은 절연상수, 높은 열적 안정성, 그리고 좋은 기계적 특성 등을 갖고 있어 전자산업 분야 중 반도체 패키징 등에서 널리 응용되어지고 있는 고분자이며, NMP는 PI의 가공공정에서 가장 많이 사용되는 용매로서 본 연구의 결과는 특히 PI 필름의 제조공정에 많은 도움이 될 수 있으리라 기대된다.³⁰⁻³²

실 험

필름제조. 폴리이미드 (PI) 필름은 <100>형의 실리콘웨이퍼 (현대전자) 위에 PI의 전구체인 poly-

(amic acid) (PAA) (13.8 wt%, DuPont Chemical)를 코팅함으로써 제조하였다. 스핀 코터(model 1-EC101DT-R485, Headway, USA)를 사용하여 PAA를 실리콘웨이퍼 위에 1800 rpm의 회전수로 30초 동안 코팅하였고 이렇게 코팅된 필름은 80 °C에서 60분 동안 건조오븐 안에서 필름 안에 과잉으로 있던 NMP를 제거시켰다. 그런 후에 경화 공정을 거쳤는데 경화 공정은 질소기류 하에서 상온에서 400 °C까지 4 °C/min의 속도로 승온시켜 수행되었다.

팽윤실험. 웨이퍼 위에 코팅된 필름을 완전 건조시킨 후, 일정한 온도를 유지시킨 시험관속의 NMP에 필름을 침전시키고, 적당한 시간 간격을 두고 필름의 무게를 재어 동적 팽윤거동을 살펴본다. 무게를 잴 때 필름 위에 과량으로 묻어 있는 NMP는 과학용 와이퍼로 필름에 손상이 가지 않도록 조심스럽게 제거하였고 주위 온도를 실험온도와 비슷하도록 유도하였고 무게를 재는 등의 처리시간을 최소한으로 짧게 하여 실험오차를 최소화하였다. 실험은 23, 50, 100 °C에서 수행되었다.

결과 및 고찰

자유부피인자 결정. 식 (2)의 T_{g1} 과 T_{g2} 는 각각 용매와 고분자의 유리전이온도를 나타내는데 용매의 유리전이온도는 보통 문헌에서 점도가 10^{13} P가 되는 용매의 온도로 정의하고 있다.³³ NMP의 온도에 따른 점도 데이터는 이미 문헌에³⁴ 보고되어진 바 있으므로 이를 이용하여 NMP의 유리전이온도를 결정하였다. NMP의 점도를 식 (4)와 같이 온도의 함수로 다음과 같다.

$$\log \eta_1 = A' + \frac{B'}{T - T_0} \quad (4)$$

A' 및 B' 는 실험 상수이고 T_0 가 용매의 2차 유리전이온도가 된다. Figure 1과 같은 관계그래프로부터 실험데이터를 외삽하여 A' 및 B' 를 얻을 수 있었으며, 이제 모든 상수가 정해진 식 (4)에서 점도가 10^{13} P일 때의 온도를 용매의 유리전이온도로 결정할 수 있었다. 한편 고분자의 유리전이온도, T_{g2} 는

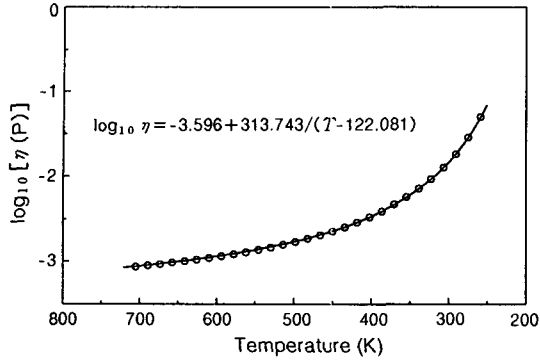


Figure 1. Temperature dependence of the solvent viscosity; reference data (symbols) and equation (curve).

제조된 PI 필름의 열적 거동으로부터 구할 수 있었는데 Bessonv 등의 연구결과와 별 차이가 없었다.³⁵ 여기서 결정된 T_{g1} 값은 140.98 K, T_{g2} 값은 650.15 K이었다.

두 비임계 홀자유부피 (specific critical hole free volume) \hat{V}_1^* , \hat{V}_2^* 는 식 (5), (6)처럼 절대 온도 0 K에서의 각각의 고유부피로 대치할 수 있으며,^{27-29,36}

$$\hat{V}_1^* = \hat{V}_1^0(0) \quad (5)$$

$$\hat{V}_2^* = \hat{V}_2^0(0) \quad (6)$$

이때 $\hat{V}_1^0(0)$ 는 0 K에서 용매의 고유부피이고 \hat{V}_2^0 는 0 K에서 고분자의 고유부피를 나타낸다. 용매의 경우 Figure 2에서 보는 바와 같이 T_{g1} 이상에서 고유부피를 0 K까지 확장시켜 얻을 수 있었고 고분자의 경우 식 (7)과 같이 그룹기이론을 통해 얻은 van der Waals 부피, $\tilde{V}_{2,w}$ 의 1.3배가 0 K에서의 고분자의 고유부피와 같다는 관계를 통해 얻을 수 있었다.³⁷

$$\hat{V}_2^* = \hat{V}_2^0(0) = \tilde{V}_{2,w} \times 1.3 \quad (7)$$

순수한 고분자에 대한 점도의 온도 의존성은 일반적으로 식 (8)과 같은 Williams-Landel-Ferry 식에 의해 잘 나타내어진다.^{27,38}

$$\log \left(\frac{\eta_2(T)}{\eta_2(T_{g2})} \right) = \frac{-C_{12}(T - T_{g2})}{C_{22} - T_{g2} + T} \quad (8)$$

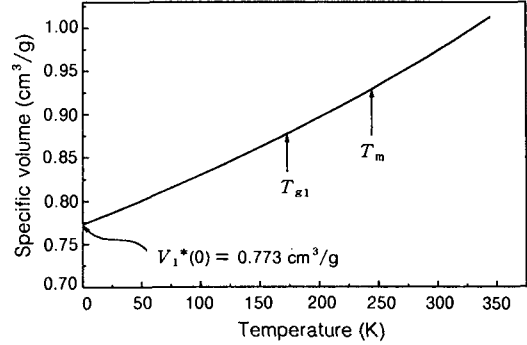


Figure 2. Temperature dependence of the solvent specific volume.

여기서 C_{12} 와 C_{22} 는 WLF 상수들로서 고분자에 대한 자유부피인자들 중 K_{12}/γ 와 K_{22} 은 WLF 상수들과 식 (9), (10)과 같이 간단한 관련을 갖는다. 본 연구에서는 이 같은 관계로부터 K_{12}/γ 와 K_{22} 의 값을 구할 수 있었다.

$$\frac{K_{12}}{\gamma} = \frac{\hat{V}_2^*}{2.303 (C_{12})(C_{22})} \quad (9)$$

$$K_{22} = (C_{22}) \quad (10)$$

온도에 따른 용매의 점도거동은 다음의 식 (11)에 의해 용매의 자유부피인자, K_{31} 과 K_{21} 들과 관계를 맺는다고 알려진다.²⁹ 우선 용용이 용이한 기준온도, T_1 을 설정하고 식 (11)을 이용해 $\frac{T - T_1}{\ln[\eta_1(T_1)/\eta_1(T)]}$ 대 $T - T_{g1}$ 을 관계를 Figure 3에서와 같이 실선 (theoretical curve)으로 나타낼 수 있고 이를 선형화(dot curve)하여 그 기울기와 절편으로부터 K_{31} 과 K_{21} 을 구할 수 있었다.

$$\frac{K_{21}}{K_{31}} + \frac{T - T_{g1}}{K_{31}} = \frac{T - T_1}{\ln[\eta_1(T_1)/\eta_1(T)]} \quad (11)$$

한편 용매의 자유부피인자들 사이에는 식 (12)와 같은 관계를 가지게 되는데²⁹ 이 식으로부터 K_{11}/γ 의 값을 얻을 수 있었다.

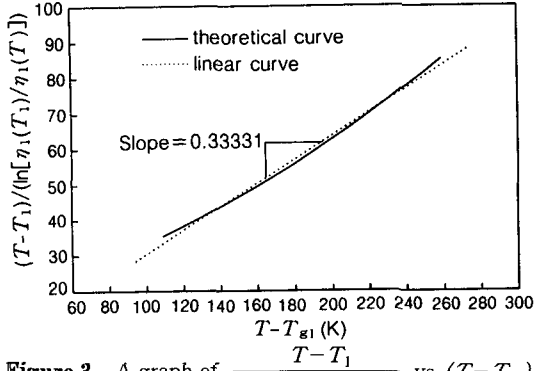


Figure 3. A graph of $\frac{T - T_{g1}}{\ln [\eta_1(T_1) / \eta_1(T)]}$ vs. $(T - T_{g1})$ for PI/NMP systems.

$$K_{31} = \frac{\gamma \hat{V}_1^*}{K_{11} (K_{21} + T_1 - T_{g1})} \quad (12)$$

고분자의 반복단위의 임계부피에 대한 용매의 임계 부피 비로 정의되는 인자 ξ 는 정의에 따라 다음 식 (13)에 의해 구할 수 있었으며,²⁸

$$\xi = \tilde{V}_1^* / \tilde{V}_2^* = \hat{V}_1^* M_1 / \hat{V}_2^* M_2 \quad (13)$$

여기서 M_1 은 용매 (NMP)의 분자량 (=99.132)을, M_2 는 고분자 (PI) 반복단위의 분자량 (=382)을 나타내고 있다.

또한, 고분자의 유리전이온도 이하에서 확산활성화에너지, E 는 아래의 식 (14)에 의하여 다른 자유 부피인자와 상관관계를 가지고 있다.³⁶ 문헌에서 구한^{39,40} PI계 확산활성화에너지를 사용하여 λ 를 구할 수 있었다.

$$E = \frac{(\gamma \hat{V}_2^* \xi / \lambda K_{12}) RT^2}{(K_{22} / \lambda) + T - T_{g2}} \quad (14)$$

Flory-Huggins 상호작용인자, χ_1 는 다음의 식 (15)와 같이 고분자/용매계에서 용매의 평형부피분율, $\phi_{1,\infty}$ 과 밀접한 관계를 갖으며,⁴¹ 이 관계식으로부터 χ_1 의 값을 온도의 함수로 구할 수 있었다.

$$\chi_1 = \frac{\phi_{1,\infty} - 1 - \ln \phi_{1,\infty}}{\phi_{1,\infty}^2} \quad (15)$$

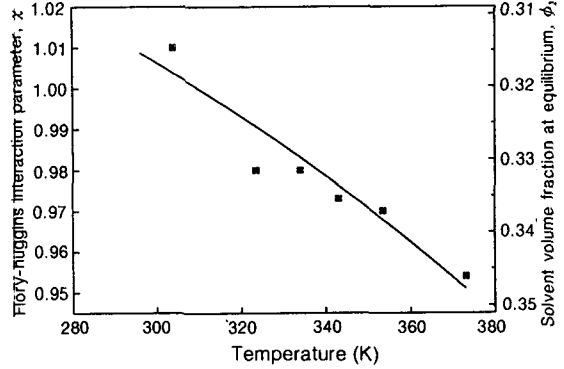


Figure 4. Temperature dependence of equilibrium volume fraction of solvent and Flory-Huggins interaction parameter for PI/NMP systems; experimental data (symbols) and equation (curve).

즉, PI필름을 NMP용매에 팽윤시킴으로써 온도에 따른 팽윤평형값을 실험을 통하여 구할 수 있었으며, Figure 4에 온도에 따른 용매의 평형부피분율과 Flory-Huggins 고분자-용매 상호인력과의 관계를 나타내었다.

지수전확산계수, D_0 의 값은 이론식만으로는 구할 수 없고 실험과의 비교를 통해 얻을 수 있었다. Figure 5는 시간에 따라 NMP내에서 PI필름이 팽윤되는 과정을 나타내고 있는데 온도가 높아짐에 따라 평형에 빨리 도달하는 것을 볼 수 있고 평형이 되었을 때 필름에 침투한 용매의 양이 어느 정도 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 실험에서 얻은 팽윤 과정중의 필름 내 용매의 무게변화를 아래의 식 (16), (17), 그리고 (3)과 같은 이론식에 따른 무게변화를 비교하여 여러 온도에서 실험결과와 최적으로 일치하는 값을 D_0 로 결정하였다.⁴²

$$\frac{M_{st}}{M_{s,\infty}} = 2 \left(\frac{Dt}{L_0^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nL_0}{4(Dt)^{1/2}} \right] \quad (16)$$

$$\frac{M_{st}}{M_{s,\infty}} \simeq \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{L_0^2} \right)^{1/2} \quad (17)$$

식 (16), (17), (18)에서 ierfc 는 에리함수를 적분한 값이고, M_{st} 는 팽윤과정 중 필름 내 용매의 무게, $M_{s,\infty}$ 는 팽윤이 평형에 도달했을 때의 필름 내

Table 1. Free-volume Parameters in the Vrentas-Duda's Diffusion Coefficient

parameters	values in PI/NMP system
D_0	0.0699 cm ² /s
K_{11}/γ	0.0015976 cm ³ /g K
K_{12}/γ	0.0003064 cm ³ /g K
K_{21}	-8.81873 K
K_{22}	51.6 K
T_{g1}	140.98 K
T_{g2}	650.15 K
\hat{V}_1^*	0.773 cm ³ /g
\hat{V}_2^*	0.635 cm ³ /g
λ	0.0634
ξ	0.3245

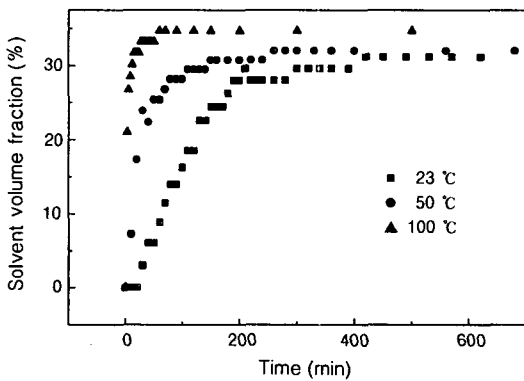


Figure 5. Time dependence of the NMP mass uptake in PI film at varying temperatures of 23, 50, and 100 °C.

용매의 무게를 나타내며 L_0 는 필름의 초기두께를 나타낸다.

이러한 방법으로 PI/NMP 계에서의 자유부피인자들을 모두 결정할 수 있었으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

PI/NMP계의 상호확산계수. 앞에서 구한 자유부피인자들을 식 (3)에 대입하여 확산계수를 온도의 함수로 표현할 수 있었으며 그 거동을 Figure 6에 나타내었는데 온도가 증가함에 따라 확산계수는 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 본 연구에서 결정된 확산계수의 타당성을 검토하기 위하여 다른 방법에 의해 구해 보았던 확산계수거동과 비교해 보았다. 직접적인 실험적 방법으로 확산계수를 구한 데이터는

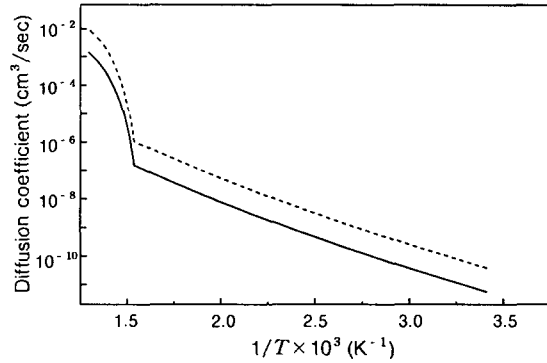


Figure 6. Temperature dependence of the mutual diffusion coefficient obtained from the drying experiment (dashed curve) and the dynamic swelling experiment (solid curve) for PI/NMP systems.

문헌에 보고된 바 없고 본 실험실에서 NMP에 의해 팽윤된 PI필름의 건조과정 중 필름의 두께변화를 간섭장치를 이용해 관찰하고 이를 모델링된 이론과의 비교를 통해 확산계수를 얻을 수 있었던 바⁴³ 팽윤실험을 통해 얻은 확산계수와 그 결과를 비교해 보았다. Figure 6에서 점패선은 건조실험에서 얻은 확산계수이고 연속선은 팽윤실험을 통해 얻은 확산계수이다. 건조와 팽윤실험으로부터 얻은 확산계수가 한 차수 이내에서 유사함을 알 수 있었으며 유리전이에 관련된 인자, λ 의 영향으로 고분자의 유리전이온도, T_{g2} 이하에서는 그 이상에서보다 온도에 영향을 적게 받는다는 것을 알 수 있었다.

결 론

일반적으로 용매/고분자계에서 확산계수는 온도와 농도에 민감하게 영향을 받으나 본 연구에서 수행된 실험온도 범위인 23~100 °C 영역에서는 NMP에 팽윤된 PI는 유리전이온도 이하 상태로 존재하므로 단위 질량 당 자유부피는 유리전이온도에서의 그것과 거의 비슷하여 용매 농도의 영향은 크게 줄어든다고 할 수 있다. 본 연구에서는 유리전이온도 이하에서 PI/NMP 시스템의 상호확산계수의 온도존성을 동적 팽윤거동을 측정하고 자유부피이론을 이용하여 자유부피인자를 결정함으로써 Vrentas-Duda식으로 표현할 수 있었다. 본 연구에서와 같은 방법으로 얻

어진 확산계수를 다른 실험을 통해 구한 확산계수와 비교해 본 결과 큰 차이를 나타내지 않았으며 이로부터 본 연구결과의 타당성을 입증할 수 있었다. PI와 NMP는 특히 극소전자부품제조에 많이 쓰이는 고분자계로서 코팅, 경화, 건조 등 상당한 공정이 용매의 확산 및 침투에 의해 이루어지고 있다. 이러한 확산 거동을 설명하는데 대표적 물성치라고 할 수 있는 확산계수를 유리전이온도 이하에서 정량화시킨 점에 본 연구의 의의가 있다고 할 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 1998년 한국과학재단의 핵심전문과제 연구지원비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

기호설명

A' : empirical constant (g/cm s)
 B' : empirical constant (Kg/cm s)
 C_{12} : polymer WLF parameter
 C_{22} : polymer WLF parameter (K)
 D : mutual diffusion coefficient (cm²/s)
 D_0 : pre-exponential coefficient (cm²/s)
 E : diffusional activation energy (kJ/mol)
 K_{11} : solvent free-volume parameter (cm³/g K)
 K_{12} : polymer free-volume parameter (cm³/g K)
 K_{21} : solvent free-volume parameter (K)
 K_{22} : polymer free-volume parameter (K)
 K_{31} : dimensionless solvent free-volume parameter
 M_1 : molecular weight of solvent (g/mol)
 M_{2j} : molecular weight of polymer jumping unit (g/mol)
 R : gas constant (kJ/mol K)
 T : temperature (K)
 T_0 : second order glass transition temperature of solvent (K)
 T_1 : convenient reference temperature (K)
 T_{g1} : glass transition temperature of pure solvent (K)

T_{g2} : glass transition temperature of polymer (K)
 $\hat{V}_1^0(0)$: molar volume of pure solvent at 0 K (cm³/mol)
 $\hat{V}_2^0(0)$: molar volume of polymer jumping unit at 0 K (cm³/mol)
 \hat{V}_1^* : specific critical hole free volume of pure solvent required for jump (cm³/g)
 \hat{V}_1^* : specific critical hole free volume of polymer required for jump (cm³/g)
 \tilde{V}_1^* : critical volume of solvent per mole of solvent (cm³/mol)
 \tilde{V}_2^* : critical volume of polymer per mole of polymer (cm³/mol)
 $\tilde{V}_{2,w}^*$: van der Waals volume of polymer (cm³/g)
 \tilde{V}_{FH} : average specific hole free volume of mixture (cm³/g)
 χ : Flory-Huggins interaction parameter
 ϕ_1 : volume fraction of solvent
 ϕ_2 : volume fraction of polymer
 γ : overlap factor which accounts for shared free volume
 η_1 : viscosity of solvent (g/cm s)
 η_2 : viscosity of polymer (g/cm s)
 λ : parameter to describe the character of the change of the volume contraction attributed to the glass transition
 ω_1 : weight fraction of solvent
 ω_2 : weight fraction of polymer
 ξ : ratio of critical molar volume of solvent jumping unit to that of polymer jumping unit

참 고 문 헌

1. J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, and H. T. Liu, *AIChE J.*, **28**, 279 (1982).
2. J. M. Zielinski and J. L. Duda, *AIChE J.*, **38**, 405 (1992).
3. S. U. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 833 (1996).

4. D. Kim, J. M. Caruthers, N. A. Peppas, and E. V. Meerwall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 661 (1994).
5. J. Klein and B. J. Briscoe, *Polymer*, **17**, 481 (1976).
6. J. Klein, *Contemp. Phys.*, **20**, 611, (1979).
7. J. Klein and B. J. Briscoe, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, **365**, 534 (1979).
8. H. Hervet, W. Urbach, and F. Rondelez, *Macromolecules*, **14**, 1732 (1982).
9. L. Leger, H. Hervet, and F. Rondelez, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2725 (1978).
10. R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1562 (1965).
11. R. Pecora and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3298 (1969).
12. B. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", Wiley, New York, 1976.
13. W. J. Huang, T. S. Frick, M. R. Landry, J. A. Lee, T. P. Lodge, and M. Tirrel, *AIChE J.*, **33**, 573 (1987).
14. R. S. Moore and J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2699 (1962).
15. S. P. Chen and J. D. Ferry, *Macromolecules*, **1**, 270 (1968).
16. C. P. Wong, J. L. Schrag, and J. D. Ferry, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **8**, 991 (1970).
17. C. K. Rhee, J. D. Ferry, and L. J. Fetters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 467 (1977).
18. C. K. Rhee, J. D. Ferry, and L. J. Fetters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21** (1977).
19. C. A. Barson and Y. M. Dong, *Eur. Polym. J.*, **26**, 329 (1990).
20. H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94**, 630 (1954).
21. D. C. Douglass and D. W. McCall, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1102 (1958).
22. E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
23. M. I. Horvat and C. G. Wade, *J. Magn. Reson.*, **44**, 62 (1981).
24. E. von Meerwall, *Rubber Chem. Tech.*, **58**, 527 (1985).
25. E. von Meerwall, R. D. Burgan, and R. D. Ferguson, *J. Magn. Reson.*, **34**, 339 (1979).
26. E. von Meerwall and R. D. Ferguson, *Comp. Phys. Commun.*, **21**, 421 (1981).
27. J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. C. Ling, and A. C. Hou, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 289 (1985).
28. J. S. Vrentas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 403 (1977).
29. J. S. Vrentas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1297 (1980).
30. H. Satou and D. Makino, "Polyimides for Electric Applications", Hitachi Chemical Co., Ltd. Ibaraki, Japan, 1993.
31. J. C. Coburn and M. T. Pottiger, "Thermal Curing in Polyimide Films and Coatings", "Polyimide: Fundamentals and Applications", eds. by M. K. Ghosh and K. L. Mittal, p. 207, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
32. K. Sato, K. Mukai, S. Harada, A. Saeki, T. Kimura, T. Okubo, I. Ishi, and I. Shimizu, *IEEE Trans. on Hybrid and Packaging*, PHP-9, 173 (1973).
33. A. J. Barlow, J. Lamb, and A. J. Matheson, *Proc. Roy. Soc. A*, **292**, 322 (1966).
34. C. L. Yaw, "Handbook of Vapor Pressure", vol 2, p 39, Gulf Publishing, Houston, Texas, 1994.
35. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius (eds.), "Polyimide, Thermally Stable Polymers", Consultants Bureau, New York, 1987.
36. J. S. Vrentas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2325 (1978).
37. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd Ed., Elsevier Science, Netherland, 1990.
38. J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **32**, 187 (1994).
39. E. Gattiglia and T. P. Russel, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2131 (1989).
40. H. M. Tong and K. L. Saenger, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 689 (1989).
41. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 511, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
42. P. Neogi, "Diffusion in Polymers", pp. 173, Marcer Dekker, Inc., New York, 1996.
43. K. S. Park and D. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, submitted (1999).