

접착성 증가를 위한 플루오르 고분자들의 표면 개질에 관한 연구

하 기 룡 · Andrew Garton*

계명대학교 화학공학과 · University of Connecticut
(1992년 10월 28일 접수)

A Study on the Surface Modification of Fluoropolymers for Improved Adhesion

Ki Ryong Ha and Andrew Garton*

Dept. of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu, 704-701, Korea

**Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, CT 06269-3136, U.S.A.*

(Received October 28, 1992)

요 약 : 표면 장력이 아주 낮은 Perfluoroalkoxy(PFA, tetrafluoroethylene과 perfluoroalkylvinylether의 공중합체)와 같은 불소 수지의 접착력 증가를 위하여, sodium naphthalenide(Na/naphth)에 의한 표면 에칭법이 산업계에서 널리 사용되고 있다. 이와 같은 고체-액체 불균일 반응에서 PFA의 표면적이 에칭속도에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 분말형과 필름형 PFA를 사용하여 실험을 행하였다. 에칭된 PFA(E-PFA)의 에칭된 층은 200°C 이상의 고온에서 불안정하고, Na/naphth에 의한 PFA의 에칭 속도는 분말형이 필름형보다 약 60배 빠름을 열 무게 분석법을 이용하여 확인하였다. 그리고 X선 광전자 분광법(XPS)을 이용한 E-PFA의 원자가 띠 스펙트럼으로부터, 에칭된 층의 구조가 산화된 탄소 섬유와 거의 같음을 확인하였다.

Abstract : A film and a powder form of perfluoroalkoxy(PFA, a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoroalkylvinylether) were exposed to sodium naphthalenide(Na/naphth) etchant so as to defluorinate the surface for improved wettability, and hence adhesion. The thermal instability of the etched layer, compared to the unetched layer, was used to determine the rate of defluorination by thermogravimetric analyzer(TGA). According to the TGA results, the powder form of PFA showed about a 60 times faster defluorination rate than the film form PFA due to a higher surface area. To understand the molecular structure of the etched layer, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) valence band spectra were taken before and after Na/naphth treatment. The overall features of the etched PFA(E-PFA) were almost the same as those of the oxidized carbon fiber. Therefore, the molecular structure of the etched layer should be very similar to that of the oxidized carbon fiber.

서 론

불소 수지들은 열 안정성, 저유전율 상수 및 저분산계수와 같은 특이한 전기적 성질로 인하여 전자공업 분야에 널리 이용되고 있다.¹ 특히 마이크로파 주파수에서 가동되는 고주파수 박판 제품의 제조와 초고속 직접 회로의 제조에는 위에 언급한 전기적 성질을 가진 polytetrafluoroethylene(PTFE)과 같은 불소 수지가 이상적인 재료로 사용될 수 있다.² 이러한 응용분야의 하나인 전자 회로 기판의 제조에서는, 불소 수지를 구리나 전자 부품에 접촉시키기 위하여, Na/naphth와 같은 강력한 전자 주개에 담구어 카르보닐(carbonyl)기와 수산기(hydroxyl) 등의 극성기들을 표면에 도입하는 방법이 널리 사용되고 있다.^{3~7}

특히 PFA는 tetrafluoroethylene과 perfluoroalkyl vinyl ether의 공중합체로서, 화학적 성질은 PTFE와 거의 같으나, 공중합으로 인한 결정화도 및 용융점저하(m. p. 305~310°C)로 인해 통상의 방법으로 가공이 가능하므로 PTFE의 대용으로 널리 사용되고 있다.¹ 그러나 PFA도 PTFE 처럼 표면 장력이 아주 낮아서, 접착제를 사용하여 구리 등의 금속에 접촉시키려면 PFA의 표면개질이 필요하다. 표면 거칠기가 다른 여러 종류의 필름형 불소 수지를 제조하여 Na/naphth로 에칭반응시킨 후, 적외선 내부 반사 분광법(IR-IRS), X선 광전자 분광법(XPS) 및 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 생성되는 표면 작용기의 정량, 표면 조직의 변화, 에칭 속도에 영향을 미치는 시료의 변수에 관하여 연구하여 그 결과를 이미 발표한 바 있다.^{8,9} 본 연구에서는 표면적 차이가 큰 필름과 분말형의 PFA를 시료로 사용하여 에칭속도를 측정 비교하고, Na/naphth 에칭 후에 생성되는 PFA 표면층의 구조, 열 안정성 등을 체계적으로 연구하고자 한다.

실 험

시 약

표면이 평탄한 25 μ m 두께의 필름형 PFA(Dupont社)와 분말형 PFA(Rogers Corp.) 2 가지를 본 실험에 사용하였다. 필름 및 분말 형태의 PFA는 24hr 이상 tetrahydrofuran(THF)으로 Soxhlet 추출 후 60°C 진공 오븐에서 건조하여 사용하였다. Naphthalene(Aldrich)은 승화법으로 정제하였고, Na/naphth 제조용 THF(Omnisolv Co.)는 초고순도(99.999%) 질소 기류 하에서, LiAlH₄로 부터 증류하였다. Sodium 덩어리는 잘게 잘라서, dodecane에 저장하여 사용하였다.

Na/naphth 에칭액 제조

500ml 3구 플라스크(질소 도입용, serum 마개용, 압력 동등화 arm이 붙어 있는 500ml 적하 깔대기용)와 유리로 덮혀 있는 자석 짓게 막대를 사용하여 Na/naphth 용액을 제조하였다. 초고순도 질소 기류 하에서, 38.45g의 naphthalene(0.33mol)을 500ml 3구 플라스크에 도입한 후, 300ml의 THF를 serum 마개를 통해 주입하였다. 잘게 잘라진 금속 sodium을 hexane으로 세척한 후, 플라스크에 가하였더니, Na/naphth의 특징인 어두운 녹색이 생성되면서 반응이 개시되었다. 3시간 동안 교반을 계속하면서 반응시킨 후, 질소 압력을 이용하여, double-ended needle을 통하여 밀봉된 갈색 병에 이동시켰다. 제조된 에칭액은 4°C의 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

Na/naphth 에칭액 농도

Na/naphth 용액의 농도는 아래의 방법으로 측정하였다. 약 8ml 정도의 Na/naphth 용액을 눈금 실린더에 취하여 과량의 methanol과 반응시켜 CH₃O⁻Na⁺를 생성시켰다. 생성된 용액에 phenolphthalein 용액 2~3 방울을 지시약으로 첨가하고, 0.1 N HCl 수용액으로 적정하여 그 농도가 0.90 M임을 알았다.

PFA 표면처리

PFA 필름(3×5cm)의 표면 처리는 실온에서 25ml

Schlenk tube 안에서 행하였다. Schlenk tube 안의 PFA 필름을 질소로 10분 이상 purge 한 후, 주사기로 Na/naphth 용액 20ml를 Schlenk tube에 주입하였다. 질소기류 하에서 1 시간 혹은 2 시간 반응시킨 후, THF로 6 차례, 질소로 purge된 증류수로 7 차례 세척한 후, 60°C의 진공오븐에서 건조시켰다. 분말 PFA는 질소 기류 존재하에서 Schlenk tube 안에서 Na/naphth로 2 시간 반응시킨 후, fritted disc Buchner 깔대기를 사용하여 에칭액과 E-PFA를 분리시키고, THF와 증류수의 순으로 공기 중에서 세척한 후 60°C의 진공 오븐에서 건조시켜 다음 단계의 실험을 행하였다.

기기 분석

푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)

Nicolet SX-60 FTIR을 이용하여 필름 PFA는 내부 반사 분광법(IRS), 분말은 확산 반사 분광법(DRIFTS)으로 적외선 스펙트럼을 측정하였다(분해능 4cm⁻¹). 신호대 잡음의 비(Signal-to-Noise Ratio, S/N)를 증가시키기 위하여 500 scan 이상을 평균하였다. IRS의 경우에는 Germanium 결정을 사용하였으며 입사각은 60°로 하였다. DRIFTS의 경우에는 적외광을 집중시키고, 반사된 적외광을 모으기 위하여 2개의 비구면 타원체 거울을 가진 Harrick社 확산 반사 용기(DRA-2CN)를 사용하였다.

열 분석

에칭 전후의 PFA의 열 안정성을 연구하기 위하여 Perkin Elmer社의 열무게 분석기(TGA 7)를 사용하여, 산소기류 하에서 10°C/min 속도로 가열하였다.

X선 광전자 분광법(XPS)

Na/naphth 처리로 인한 PFA 표면 약 70Å의 화학 변화를 연구하기 위하여 단색 파장의 Al Kα X선원을 가진 PHI model 5300을 사용하여 핵심부 준위 및 원자가 띠(valence band) 스펙트럼을 측정하였다. 기기의 감도 인자는 poly(ethylene terephthalate)와 PTFE를 사용하여 검정하였다. 전하의 영향을 상쇄하기 위하여 neutralizer gun을 사용하였으며, 10⁻⁹

torr의 진공 영역에서 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

에칭 전후의 FTIR 스펙트럼 비교

분말 및 필름형 PFA를 Na/naphth로 처리하였을 때 나타나는 화학 변화를 관찰하기 위하여, 필름은 IRS법(흡광도 단위), 분말은 DRIFTS법(Kubelka-Munk 단위)으로 IR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면, Na/naphth 에칭에 의해 필름과 분말형 모두 1333cm⁻¹의 PFA control의 특징 봉우리의 흡수 강도는 감소하고, 1703cm⁻¹의 카르보닐기, 1584cm⁻¹의 -C=C- 불포화 결합에 의한 봉우리가 새로이 생성됨을 나타낸다. 이로써 Na/naphth 에칭에 의한 PFA 표면의 화학적 변화는 시료의 형상에 관계없이 동일하다는 것을 알 수 있다.

에칭된 층의 열안정성

Na/naphth에 의해 에칭된 PFA 층은 주로 C=C 혹은 C≡C 기로 구성되어 있으므로,⁸ 산소 기류 하에서 PFA의 C-C 혹은 C-F 기들보다 열적으로 불안정하여¹ 더 낮은 온도에서 분해가 일어날 것이다. 예를 들면, poly(2-octyne)과 poly(2-decyne)는 공기의 존재 하에 약 200°C에서 분해가 일어나기 시작

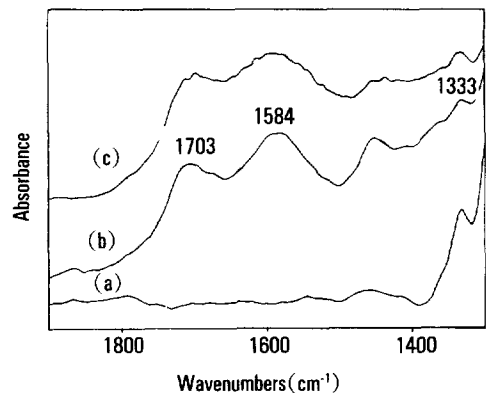


Fig. 1. FTIR spectra of PFA before and after Na/naphth treatment
(a) PFA control(film form) (b) E-PFA(film form)
(c) E-PFA(powder form).

하는 것을 Masuda 등이 확인한 바 있다.¹⁰ 이러한 성질을 이용하여 PFA의 에칭 속도를 TGA에 의한 열 무게 분석법으로 측정하였다.

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 분말 및 필름형 PFA의 Na/naphth 에칭 전후의 TGA 열분석도를 나타낸다. Fig. 2에서 보면, 분말형 E-PFA는 약 230°C에서 분해가 시작되고, E-PFA와 PFA 시료간의 최대 무게 퍼센트의 차이는 475°C에서 8.71%이었다. 520°C 이상에서는 각 시료가 휘발성 단량체로 급격히 분해되었다. Fig. 3에서 보면, 필름형 PFA는 200°C까지 무게 변화가 거의 없고, 430°C에서 약 0.15%의 최대 무게 차이를 나타내었다. 필름형 PFA의 이러한 작은 무게 손실은 분말형 PFA 보다 상대적으로 에칭된 층의 두께가 얇기 때문에 생각된다.

위 두 TGA 결과를 비교하면, 표면적이 큰 분말형 E-PFA가 필름형 E-PFA 보다 60배 정도 더 탈 불

소반응이 일어난 것을 알 수 있다. 즉 Na/naphth와 PFA간의 에칭 반응은 고체-액체 불균일 반응이므로, 에칭 속도는 시료와 에칭액 사이의 접촉 면적에 비례하는 것으로 생각된다.⁹ 만일 거칠은 표면의 PFA를 Na/naphth 용액으로 처리하면, 에칭 시간의 단축과 결합에 필요한 표면적의 확대를 기할 수 있을 것이다.

분말형 PFA와 E-PFA의 열분석도는 또 다른 흥미로운 사실을 나타내고 있다. Fig. 4는 분말형 PFA와 E-PFA의 TGA 열분석도 중 40°C에서 275°C 영역만을 확대한 것이다. E-PFA를 실온에서 95°C까지 가열하면, 약 0.16%의 무게 손실이 나타나고, 95°C에서 195°C까지 가열하면, 오히려 0.30%의 무게 증가가 나타난다(E-PFA에 대비한 순수 증가는 0.14%). 195°C 이상에서는 대신 급격한 무게 감소가 나타나기 시작하여, 230°C 이상에서는 초기 E-PFA 무게보다 더 무게 감소가 나타난다. 반면에 PFA는 40~275°C영역에서 감지할 수 있는 무게 변화가 나타나지 않는다.

실온에서 95°C까지 가열할 때 나타나는 무게 손실 0.16%는 극성의 E-PFA 표면에 흡착되어 있던 수분의 탈착에 의한 것으로 생각되며, 95°C에서 195°C까지의 0.30%의 무게 증가는 공액 이중 결합 및 삼중 결합이 산소와 반응하여 생성된 산화물 때문으로 생각된다. 195°C 이상에서의 급격한 질량 감소는 에칭층의 열분해에 의한 것으로 생각된다. 필름형 PFA는 에칭된 층의 두께가 분말형보다 매우 얇아서,

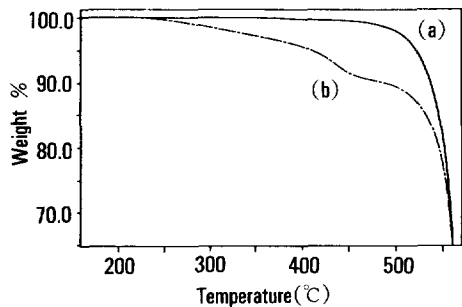


Fig. 2. TGA thermograms of PFA powder under oxygen : (a) control (b) after 2 hrs etching.

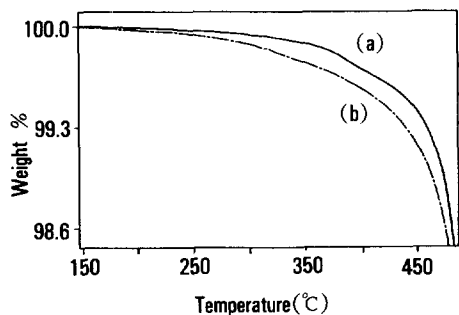


Fig. 3. TGA thermograms of PFA film under oxygen : (a) control (b) after 2 hrs etching.

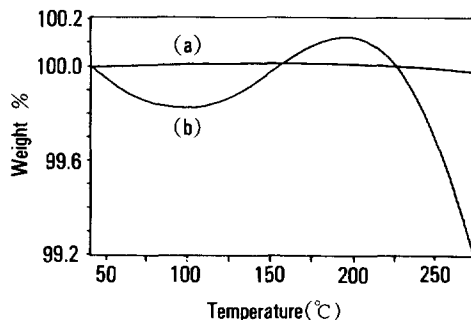


Fig. 4. TGA thermograms of PFA powder in 40 to 275 °C : (a) control (b) E-PFA.

% 무게 변화가 TGA의 잠음 수준보다 낮아, 200°C 까지 감지할 수 있는 무게 차이를 나타내지 않았다.

에칭층의 원자 조성

PFA를 Na/naphth로 처리하면 70Å의 XPS sampling depth(d_s) 범위에서 불소 함량의 급격한 감소와 탄소 및 산소 함량의 급격한 증가가 나타나는 것을 이미 보고한 바 있다.⁸ 본 실험에서는 표면에서 70Å 수직 깊이 방향의 화학적 균질성에 관하여 연구하였다. 이를 위하여, Fig. 5와 같이, 이륙각(take-off angle, TOA), α 를 25°, 62°와 75°로 변화시켜 가면서 XPS 스펙트럼을 측정하였다. TOA와 d_s 의 관계는 다음 (1)식과 같다.

$$d_s = 3\lambda \sin \alpha \quad (1)$$

여기서, λ =광전자의 평균 자유 행정

95%의 신호 강도가 나타나는 깊이로 정의되는 d_s 는 Al K α 의 경우에 약 70 Å이므로, 25° TOA의 XPS 스펙트럼은 약 30Å 표면, 62° TOA 스펙트럼은 약 62Å 표면, 75° TOA 스펙트럼은 약 68Å 표면층을 대표하게 된다. Table 1은 Na/naphth로 1 시간 에칭한 필름형 E-PFA의 TOA 각도 변화에 따른 XPS 결과이다. 이 결과에 의하면, 표면층 70Å에 산소 및 불소 함량의 경사가 존재하며, 산소를 많이 포함한 물질이 선택적으로 E-PFA에 표면에 존재하는 비균질성을 나타내고 있다.

에칭층의 구조

XPS 원자가 띠 스펙트럼은 분자의 원자간 결합에

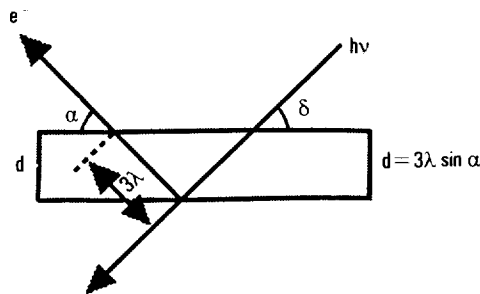


Fig. 5. Surface sensitivity enhancement by variation of the TOA.

직접 관련된 전자들을 측정하므로, 고분자의 분자 구조 이해에 좋은 정보를 제공할 수 있다.¹¹ 에칭층의 분자 구조를 연구하기 위하여, Na/naphth로 1시간 처리 전후의 필름형 PFA에 대한 XPS 원자가 띠 스펙트럼을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6a의 PFA 원자가 띠 스펙트럼은 PTFE 원자가 띠 스펙트럼과 거의 같았다.^{11,12} F 2s, F 2p와 C 2p 궤도의 비교 광 이온화 단면은 각각 4.2, 1.0, 0.35와 0.031이므로,¹³ 35.3 eV에서 매우 높은 단면으로 나타나는 봉우리는 F 2s에 의한 것이다. 불소 수지계열의 C 2s band는 22.0과 18.1 eV에서 2개의 봉우리로 나타난다. 11.0 eV의 봉우리는 C-F 결합 궤도에 참여 하는 F 2p 분자 level에 기인하는 것으로

Table 1. Angle-Resolved Depth Profiling of E-PFA

TOA(egree)	C %	O %	F %
25	83.6	15.7	0.7
62	85.5	13.3	1.1
75	86.0	12.7	1.3

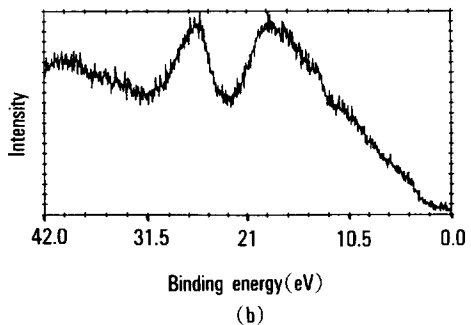
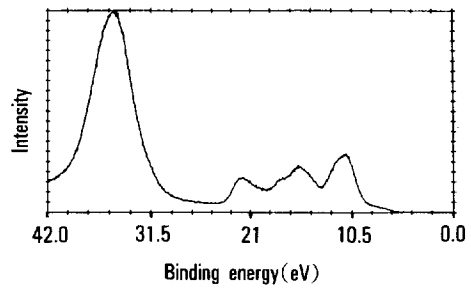


Fig. 6. XPS valence band spectra (a) before and (b) after Na/naphth etching.

생각된다.

그러나 Na/naphth 에칭 후에는, Fig. 6b와 같이 F 2s와 F 2p 봉우리는 탈불소 반응 때문에 거의 사라지고, 소량 존재하는 불소에 의해 약 40 eV에 작은 shoulder가 나타나고, O 2s 분자 궤도에 의한 새로운 봉우리가 27 eV, C 2s띠에 의한 폭이 넓은 봉우리가 18.5 eV에서 성장하였다. 즉 E-PFA의 원자가 띠 스펙트럼의 전체적인 특징은 산화된 탄소섬유와 거의 같았다.¹⁴

PFA의 X선 안정성

XPS 원자가 띠 스펙트럼은 강도가 아주 약하기 때문에, S/N을 증가시키려면, 오랜 시간 X선에 노출시켜야 한다. 이러한 장시간 노출의 경우는 X선에 민감한 고분자 시료의 분해가 일어날 수 있다. 조사된 X선에 의하여 PFA 표면에 어떤 화학변화가 일어나는 지를 연구하기 위하여, PFA를 단색 파장의 X선에 장시간 노출하기 전후의 핵심부 C 1s XPS 스펙트럼을 측정하여 곡선맞춤(curve-fitting)을 행한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7a와 Fig. 7b는 Na/naphth 에칭처리 전후의 필름형 PFA의 C 1s XPS 스펙트럼을 나타낸다. 에칭 전의 PFA는 292.0 eV의 결합 에너지에서 -CF₂에 해당하는 강한 봉우리, 284.6 eV에서는 유기 오염 물질에 의한 아주 약한 봉우리를 나타낸다. Na/naphth로 에칭된 필름은 284.6 eV의 강한 봉우리를 포함하여 4개의 주된 봉우리를 나타낸다. 각 봉우리는 C≡C, C=C, C-C 결합들에 의한 284.6 eV의 봉우리(탄소의 76.2%) ; C-OH와 C-O-C 작용기들에 의한 286.1 eV의 봉우리(탄소의 15.3%) ; C=O 작용기에 의한 287.4 eV의 봉우리(탄소의 5.9%) ; 아주 작은 양의 C-F에 의한 288.8 eV의 봉우리(탄소의 2.6%)로 각각 할당할 수 있다. 그러나 Na/naphth 에칭 처리 후에는 -CF₂의 존재를 나타내는 292.0 eV의 봉우리가 나타나지 않았다.

Fig. 8a는 PFA를 X선에 880분 노출하여 원자가 띠 스펙트럼을 얻은 후, 핵심부의 C 1s XPS 스펙트럼을 측정하여 곡선맞춤을 수행한 결과이다. 봉우리는 284.6 eV(탄소의 1.5%), 286.1 eV(탄소의 1.7

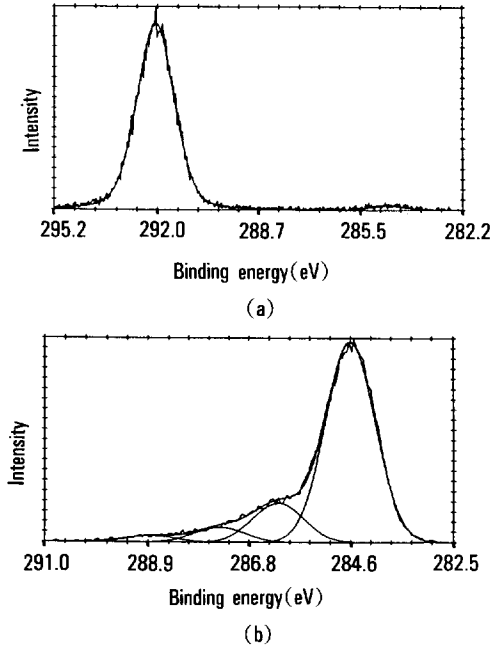


Fig. 7. Carbon 1s XPS spectra (a) before and (b) after Na/naphth treatment.

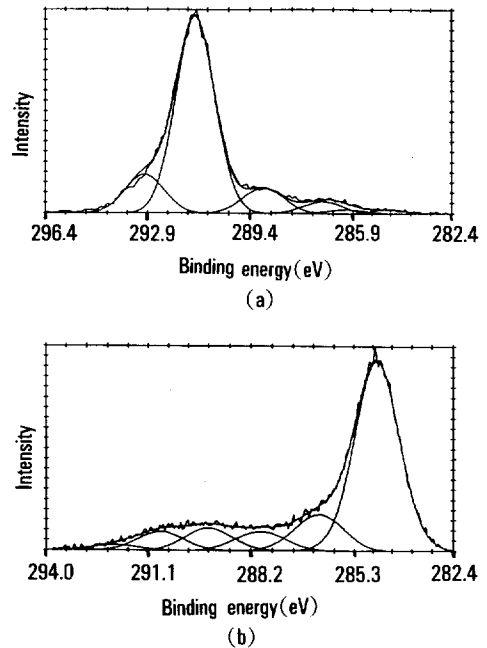


Fig. 8. Post valence C 1s XPS spectra (a) before and (b) after Na/naphth etching.

Table 2. Carbon 1s Binding Energies(from ref. 15)

Chemical Binding State Assignment	Binding Energy (eV)
C-C	284.6
C-CF ₂	285.9
CF-C	287.6
CF-CF ₂	288.9
CF ₂ -CF ₂	291.8
CF ₃	293.0

%), 287.0 eV(탄소의 4.3%), 288.9 eV(탄소의 9.0%), 291.3 eV(탄소의 69.7%)와 293 eV(탄소의 13.8%)의 6개 성분으로 최적 맞춤 되었다. D. T. Clark¹⁵ 등은 불소 고분자 물질의 화학결합 상태에 따른 결합 에너지 값을 Table 2와 같이 할당하였다.

곡선맞춤의 결과 PFA는 단색 광장의 X선 일지라도 오랜 시간 노출되면 PFA의 분해가 일어나서, -CF₃와 탈불소 반응 생성물인 -CF=CF-와 =C=CF- 등이 생성됨을 나타내고 있다.^{16,17}

Fig. 8b는 E-PFA를 단색 광장의 X선에 1100분 노출시켜 원자가 띠 스펙트럼을 얻은 후, 핵심부 준위의 C 1s XPS 스펙트럼을 측정하여 곡선맞춤을 행한 결과를 나타내고 있다. 284.6 eV(탄소의 64.6%), 286.3 eV(탄소의 12.8%), 287.9 eV(탄소의 6.6%), 289.3 eV(탄소의 7.6%), 290.7 eV(탄소의 6.5%)와 292 eV(탄소의 1.9%)의 6개의 봉우리로 최적 fit 되었다. Table 2에 따르면 290.7 eV 및 292 eV의 봉우리는 불소가 결합되어 있는 탄소이므로, 표면에 불소화된 기들이 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같은 E-PFA 표면의 재편성은 X선 beam에 의한 에칭된 층의 제거 혹은 열역학적 요구에 따른 계면장력 저하를 위하여 불소화된 기들이 X선 beam의 열로 인해 표면으로 이동하기 때문으로 생각된다.

결 론

필름 및 분말 형태의 PFA를 Na/naphth로 에칭한 후, FTIR, TGA, XPS를 사용하여 실험한 결과 얻은

결론은 다음과 같다.

1. 표면적이 에칭 속도 결정의 주된 인자이며, 에칭된 층은 에칭되지 않은 층에 비해 열적으로 불안정하였다.
2. 에칭된 층을 depth profiling 하였을 때, E-PFA 최외각 표면에 산화된 물질이 더 많이 존재하였다.
3. XPS 원자가 띠 스펙트럼으로 부터, 에칭된 층의 분자 구조는 산화된 탄소 함유와 같음을 알았다.
4. X선에 장시간 노출시에는 PFA의 분해 및 E-PFA의 표면 재편성이 일어났다.

감사의 말 : 이 논문은 부분적으로 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. R. E. Putnam, "High Performance Polymers, Their origin and development", ed. by R. B. Seymour & G. S. Kirshenbaum, p. 279, Elsevier Sci. Publishing Co. (1986).
2. M. Olyphant, Jr., T. E. Nowick, "Technology Assessment Series on Laminates", section 10, p. 7 (1987).
3. D. W. Dwight, W. M. Riggs, *J. Coll. & Interface Sci.*, **47**, 650 (1974).
4. W. M. Riggs, D. W. Dwight, *J. Electron Spectr. & Relat. Phenom.*, **5**, 447 (1974).
5. R. C. Bening, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **23**, 2648 (1990).
6. R. R. Rye, G. W. Arnold, *Langmuir*, **5**, 1331 (1989).
7. L. M. Siperko, R. R. Thomas, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3**(3), 157 (1989).
8. K. Ha, et al., *J. Adhesion*, **33**, 169-184 (1991).
9. K. Ha, et al., *J. Adhesion*, **36**, 55-69 (1991).
10. T. Masuda, B. Tang, T. Higashimura, H. Yamaoka,

- Macromolecules*, **18**, 2369 (1985).
11. J. J. Pireaux, et al., "Photon, Electron, and Ion Probes of Polymer Structure and Properties", ACS Symposium Series 162, ed. by D. W. Dwight & T. J. Fabish, American Chemical Society, Washington, D. C. p. 169(1981).
 12. J. J. Pireaux, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1175 (1979).
 13. U. Gelius, "Electron Spectroscopy", ed. by D. A. Shirley, North Holland, Amsterdam, p. 319 (1972).
 14. D. M. Brewis, J. Comyn, J. R. Fowler, *Fibre Sci. & Technol.*, **12**, 41 (1979).
 15. D. T. Clark, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 389 (1973).
 16. D. R. Wheeler, S. V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(2), 226 (1982).
 17. R. Chaney, G. Barth, "Polymer Surface dynamics", ed. by J. D. Andrade, p. 171, Plenum Press, New York (1988).