

대기압 플라즈마 처리에 따른 PLA(polylactic acid) 필름의 표면특성 변화

정진석 · 류옥연 · 최호석[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2008년 12월 2일 접수, 2009년 1월 19일 채택)

Surface Characteristics of PLA(Polylactic acid) Film Treated by Atmospheric Pressure Plasma

Jin Suk Jung, Xuyan Liu and Ho Suk Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 2 December 2008; accepted 19 January 2009)

요 약

본 연구에서는 대기압 플라즈마를 이용하여 poly(lactic acid)(PLA) 필름의 표면 특성 변화를 알아보았다. 극성 용매인 물과 비극성 용매인 Diiodomethane을 사용하여 표면의 접촉각을 측정하고, 이 값을 이용해 표면자유에너지 값을 계산하였다. 또한 대기압 플라즈마의 처리 조건에 따른 PLA 필름의 접촉각과 표면자유에너지 값을 최적화하였다. 그 결과 대기압 플라즈마 처리 시간 30 sec, RF-power 70 W, Ar 가스 유량은 6 lpm, 공기 중의 노출 시간은 5 min이었을 때가 가장 낮은 물 접촉각을 나타내었고, 표면자유에너지는 가장 높은 값을 나타내었다. XPS 분석을 통해서 대기압 플라즈마 처리 전 후 PLA 필름의 화학적 관능기의 변화를 분석하였으며, PLA 표면에 -C=O, -CO, -COO 등의 변화를 관찰하였다.

Abstract – This study investigated the surface characteristics of poly(lactic acid) (PLA) film after one atmospheric pressure plasma treatment. We used de-ionized water and diiodomethane as polar and non-polar solvents, respectively, for measuring contact angles, and subsequently calculated the surface free energy of PLA film. The contact angle and free energy of PLA surface were optimized at the treatment time of 30 sec, RF-power of 70 W, Ar gas flow rate of 6 lpm and air exposure time of 5 min. We analyzed the change of chemical functional groups on the surface of PLA film through XPS and were able to observe the change of polar functional groups such as -C=O, -CO, -COO on the surface of PLA film after one atmospheric pressure plasma treatment.

Key words: PLA(poly(lactic acid)), Surface Free Energy, Atmospheric Pressure Plasma

1. 서 론

최근 들어 환경유해물질의 배출량을 줄이기 위해서 생분해성 고분자에 대한 관심이 높아지고 있다. 옥수수, 전분을 발효시켜 생산되는 유산(Lactic Acid)을 축중합한 후 제조된 생분해성 고분자인 Poly(lactic Acid)(PLA)가 그 대표적인 예이다. PLA는 우수한 생분해성 뿐만 아니라 물성조절이 자유로워 염색 가공 및 의류 산업 용도로 다양한 개발이 가능하며, 열가소성 폴리머로서 필름 및 용기 등의 압출성형, 사출성형과 라미네이트, 발포체로의 가공이 가능한 유용한 고분자이다. 반면 열수축률이 높고 내열성이 낮으며 알칼리에 약한 것이 단점으로 지적되고 있다[1, 2]. 한편 고분자에 관한 많은 연구과제에서 본연의 물성으로 인한 문제점과 개질 시에 생기는 문제점을 플라즈마로 처리하여 그 개선점을 찾는 연구가 계속 되어지

고 있다[3, 4]. 본 연구에서는 대기압 플라즈마를 사용하였다. 대기압 플라즈마 기술은 발생된 활성 입자를 이용해 Dry etching, 반도체 분야의 유기 오염물 제거, 산화막 증착, 소재 표면의 활성화에 주로 응용되고 있다. 대기압 저온 플라즈마는 상압 상태의 연속 공정이 가능하기 때문에 산업적인 응용면에서 큰 이점을 지니고 있고 저온 특성으로 인해 피처리물의 열변형을 일으키지 않고 제품의 품질을 향상시킬 수 있는 친환경적인 처리 공정 또한 가능하다[5-7]. 본 연구에서 사용된 대기압 플라즈마 장치는 RF(13.56 MHz)를 공급전원으로 하며 He 및 Ar 등의 비활성 가스를 방전가스로 이용하고 시료의 처리 시 처리시간, 처리 위치, 처리 속도 및 가스 유속을 자유롭게 변화시킬 수 있어 사용하기 편리하고 O₂ 등을 첨가하여 산화성 물질 제조에도 응용된다[8, 9]. 따라서, 본 연구에서는 대기압 플라즈마 처리를 통하여 PLA 필름 표면에 산소함유 기능성 관능기를 도입하여 PLA 필름 표면의 인체적성을 향상시키기 위한 기초적인 표면 특성의 변화를 조사하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

본 실험에서는 PLA 필름을 대기압 플라즈마를 이용하여 플라즈마 처리시간, 처리전압, 처리 시 Ar 유량, 처리 후 대기에 노출시간 등을 실험 변수로 주고 처리한 후, 극성 용매인 물과 무극성 용매인 Diiodomethane으로 표면 접촉각을 측정하여, 표면자유에너지를 구하였으며, 플라즈마 처리 전, 후 그리고 플라즈마 처리한 샘플을 물 세척한 후의 표면을 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하여 그 표면을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 PLA는 NatureWorks®에서 제공 받은 PLA(Polymer 2002D)이다. 물성은 아래 Table 1에 나타내었다. 수평 방향으로 샘플을 처리하는 대기압 플라즈마 반응기를 사용하기 위해서 NatureWorks®에서 제공받은 비드상태의 PLA를 플레이트 상태로 만들어야 하기 때문에 자동도공기(CK Trading Co/CKSP-2000)를 사용하여 유리판(75×25×1.1 mm)에 200 μm의 두께로 코팅을 하여 24시간 상온에서 건조시킨 후 대기 중의 산소나 수분과의 차단을 위해 진공 테시게 이터 안에서 6시간 동안 600 mmHg.vac로 감압하여 보관 후 실험에 사용하였다.

2-2. 실험 장치

PLA 필름의 표면 처리를 위해 대기압 플라즈마를 사용하였다. 플라즈마 반응기는 30~500 W의 낮은 전력을 갖는 13.56 MHz의 RF 전원으로 플라즈마를 발생시키는 저온 평판형 장치이다. 아르곤 가스로 쉽게 플라즈마를 발생시킬 수 있으며 처리시간과 처리속도 및 플라즈마 처리 시 시편 홀더와 glow discharge 사이의 높이 조절이 가능한 반응기이다[10].

Table 1. Physical and mechanical properties of PLA

Physical properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D794
Melt index, g/10 min(210 °C/2.16 kg)	5~7	D1238
Mechanical properties		
Tensile Strength@Break, psi(Mpa)	7,700(53)	D882
Tensile Yield Strength, psi(Mpa)	8,700(60)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in(J/m)	0.24(12.81)	D882

Table 2. Surface free energy, dispersion, polar components and ω_{1-4} coefficients for the probe liquids

Liquid	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
Water	72.8	21.8	51.0				
Diiodomethane	50.8	48.5	2.3				
Water and Diiodomethane				1.53	7.80	0.22	3.65

Table 3. The change of contact angle with respect to plasma treatment time

Time(sec)	0	3	5	10	30	60	90	120	150
Water	74.98	59.93	49.23	42.10	39.00	41.15	42.15	39.55	38.98
Standard deviation	0.42	0.77	0.69	0.27	0.04	0.20	0.32	0.47	0.97
Diiodomethane	41.28	45.58	44.82	44.38	42.28	43.00	39.33	36.40	34.42
Standard deviation	0.98	0.67	0.45	0.31	0.01	0.06	0.40	0.97	0.28

2-3. 접촉각과 표면자유에너지 측정

접촉각 측정기(Krüss DSA 100, Germany)를 이용해 대기압 플라즈마 처리 전 후, 그리고 플라즈마 처리 후에 물로 세척한 시료의 접촉각을 측정하였다. PLA 를 코팅한 유리 판 위에 7지점을 무작위로 측정하여 그 평균값을 시편의 평균 접촉각으로 정하였다. 접촉각 측정 시에 극성 용매인 de-ionized water와 비극성 용매인 diiodomethane을 가지고 표면의 접촉각을 측정하고 Owens-Wendt 식을 이용하여 표면자유에너지 값을 계산하였다[10, 11]. 접촉각 측정을 위해 사용된 probe liquid의 매개 변수 값들을 Table 2에 나타내었다.

2-4. XPS 측정

PLA 필름을 대기압 플라즈마로 처리 후 표면의 화학적 구성의 변화를 조사하기 위해 XPS(AXIS NOVA Tecnaì G2 System, United Kingdom)를 사용하였다. XPS 분석 시에 Chamber의 압력은 2.5×10^{-9} Ton이고 광전자의 조사 각도는 90°이다. 피크 분석을 위해 XPSPEAK 4.1 software를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 대기압 플라즈마 처리 시간에 따른 표면자유에너지와 접촉각의 변화

대기압 플라즈마 처리시간에 따른 표면자유에너지와 접촉각의 변화를 Table 3과 Fig. 1에 나타내었다. 초기에 0~150 sec 사이를 30 sec 간격으로 증가시켜 측정한 경우, 플라즈마 처리 시간이 30 sec 일 때, 가장 높은 표면자유에너지 값과 가장 낮은 접촉각을 보여주었다. 하지만 30 sec 이하의 시간 범위에서 30 sec에서의 표면 자유에너지보다 높은 값이 나올 수 있기 때문에 각각 3, 5, 10 sec의 처리 조건을 가지고 보충 실험을 하였다. 결과적으로 30 sec에서 가장 높은 표면자유에너지를 나타내었다. 처리시간이 90 sec 이후부터는 다시 표면자유에너지가 증가하는 것을 보이고 있으나 이것은 장시간 처리로 인한 표면 온도 상승과 플라즈마에 의한 에칭으로 표면의 변형과 탄화로 인한 것으로 사료된다. Table 3의 접촉각 변화와 Fig. 1의 표면자유에너지 변화로부터 알 수 있는 것처럼 30 sec에서는 물 접촉각이 가장 낮은 값을 보여주고 있고, 그 이후부터는 표면자유에너지의 극성항의 기여는 지속적으로 감소하는 반면에 diiodomethane의 접촉각이 지속적으로 감소됨으로 인한 표면자유에너지의 분산항의 기여로 전체 표면자유에너지의 증가가 유발됨을 알 수 있다. 따라서, 표면에 장시간 동안 처리 시 플라즈마 열에 의한 온도 상승과

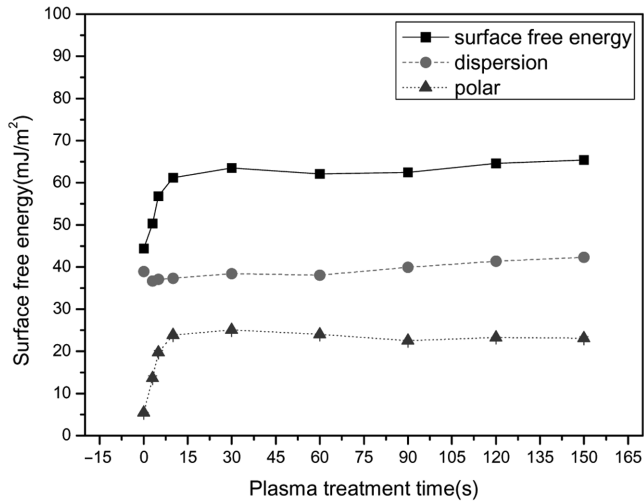


Fig. 1. The change of surface free energy with respect to plasma treatment time.

표면 반응이 과도하게 일어남으로 인해 분해 현상이 발생되어 접촉각이 증가한다[12, 13].

3-2. 플라즈마 처리 전압에 따른 표면자유에너지와 접촉각의 변화

플라즈마 RF-power에 따른 접촉각과 표면자유에너지의 변화를 Table 4와 Fig. 2에 나타내었다. 처리시간에 따른 변화와 동일한 방법으로 RF-power를 제외한 처리시간과 Ar 가스의 유량과 공기 중 노출 시간을 고정시킨 후에 20~190 W 범위에서 RF-power를 증가시키며 접촉각과 표면자유에너지의 변화를 알아보았다. RF-power에 따른 표면 처리시 70 W 이상에서 플라즈마가 안정적으로 방출되었다. 그 이하 전압인 20 W와 40 W는 불안정한 플라즈마가 형성되었다. 20 W의 경우에는 플라즈마가 다이오드 부분에만 형성이 되었다. 하지만 아르곤 가스의 유량이 6 lpm이고, 아르곤 가스 방출 방향이 수직으로 내려오기 때문에 적지 않은 표면 처리가 이루어졌다. 40 W의 경우도 플라즈마가 불안정하게 형성되어 시편 전체의 균일한 처리가 어려워 시편의 접촉각과 표면자유에너지 측정 시에 큰 오차 값이 발생하였다. 70 W 이후의 처리결과는 장시간 처리 시 결과와 마찬가지로 PLA 표면에서 분해현상이 발생되었고, 접촉각 측정 시 높은 RF-power 조건에서 더 낮은 결과를 가져왔다[10]. 결과적으로 70 W가 낮은 접촉각과 높은 표면자유에너지를 갖는 최적화 된 조건으로 나타났다.

3-3. 아르곤 가스 유량에 따른 표면자유에너지와 접촉각의 변화

아르곤 가스 유속은 발생하는 플라즈마 밀도를 조절하는 중요한 변수이다[14]. 아르곤 유속을 제외한 나머지 변수들은 고정시킨 후 아르곤 가스의 유량을 2~12 lpm 범위에서 접촉각 측정과 표면자유에너지 측정을 하였다. Table 5와 Fig. 3에 나타난 결과와 같이 아르곤 가스의 유량이 높아질수록 표면의 접촉각은 조금씩 낮아지는

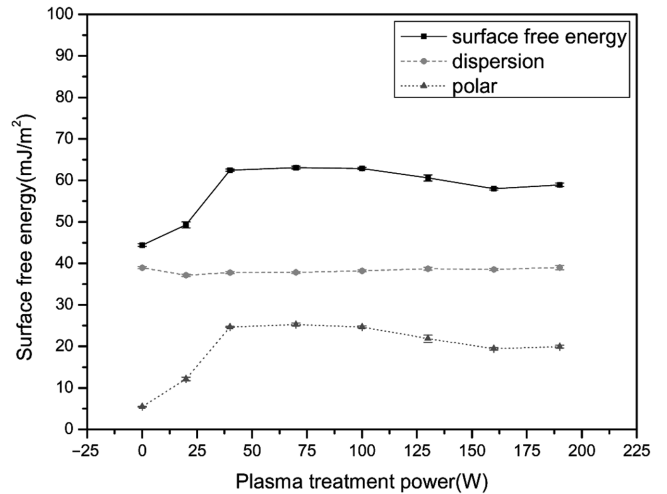


Fig. 2. The change of surface free energy with respect to plasma treatment power.

Table 5. The change of contact angle with respect to Ar gas flow rate

Flow rate(LPM)	0	2	3	6	9	12
Water	74.98	47.80	41.92	41.40	40.12	38.73
Standard deviation	0.42	0.23	0.56	0.22	0.78	0.93
Diiodomethane	41.28	42.15	41.70	43.07	42.73	46.05
Standard deviation	0.98	0.20	0.49	0.50	0.51	0.41

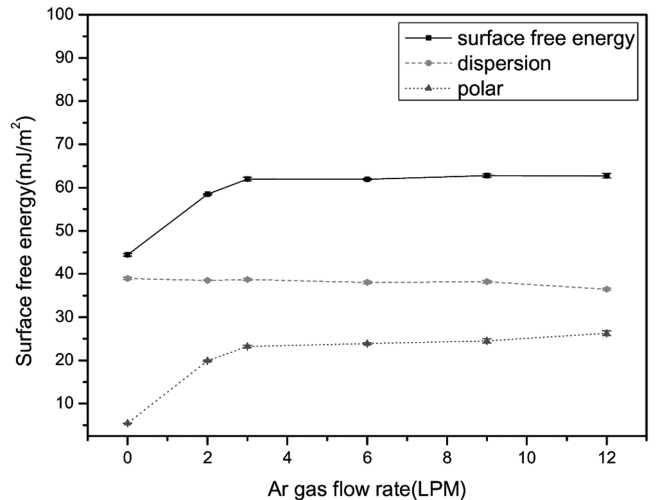


Fig. 3. The change of surface free energy with respect to Ar gas flow rate.

결 알 수 있고 표면자유에너지는 아르곤 유량을 높여도 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 하지만 아르곤 가스의 유량을 높일수록 플라즈마 형성은 불안정해졌다. 유량이 높아짐에 따라 표면에 균일하게 처리되던 플라즈마가 아르곤 가스 유량이 높아질수록 빈 공간으로 분산되기 때문이다. 결과적으로 6 lpm 일 때 시편과 플라즈마 다

Table 4. The change of contact angle with respect to plasma treatment power

Power(W)	0	20	40	70	100	130	160	190
Water	74.98	62.28	40.27	39.18	39.90	44.32	48.62	47.40
Standard deviation	0.42	0.97	0.33	0.57	0.41	1.38	0.38	0.49
Diiodomethane	41.28	44.77	43.57	43.47	42.78	41.73	42.12	41.20
Standard deviation	0.98	0.56	0.43	0.38	0.44	0.70	0.47	0.97

Table 6. The change of contact angle with respect to aging time in air after plasma treatment

Aging time(min)	0	1	3	5	10	30	60	90
Water	74.98	40.54	41.14	39.57	40.18	40.12	40.14	40.03
Standard deviation	0.42	0.34	0.64	0.52	0.15	0.56	0.27	0.58
Diodomethane	41.28	43.20	42.52	42.50	42.46	42.42	41.62	41.20
Standard deviation	0.98	0.24	0.70	0.25	0.34	0.08	0.59	0.71

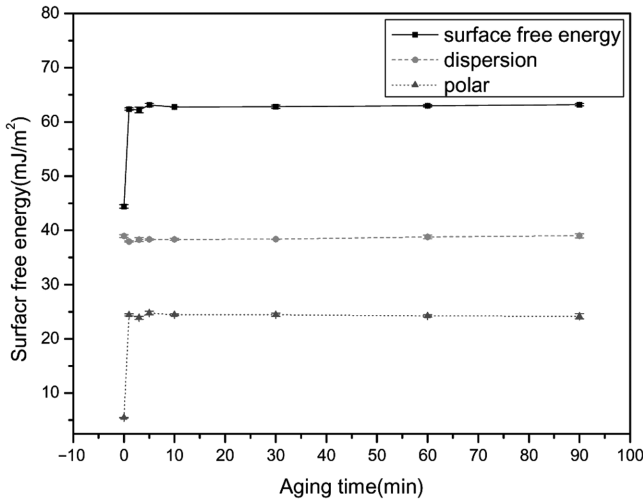


Fig. 4. The change of surface free energy with respect to aging time in air after plasma treatment.

이오드 사이의 플라즈마 형성이 안정적이며 접촉각 또한 낮게 나왔고 표면 자유에너지도 높은 값을 나타내었다.

3.4. 공기 중에 노출 시간에 따른 표면자유에너지와 접촉각의 변화

플라즈마 처리된 표면은 주변의 환경과 온도에 따라 시편의 관능기에 변화가 생긴다. 고분자 사슬은 내부보다 표면에서 더 큰 이동성을 갖기 때문에 극성 관능기는 고분자의 안쪽 표면으로 재배치되는 경향이 있다. 반대로 낮은 분자량의 파편들은 결합에너지가 줄어들어 표면에 재배열하게 된다[15-17]. 공기 중에 노출 시간을 제외한 나머지 변수인 RF-power는 70 W, 처리시간은 30 sec, 아르곤 가스의 유량은 6 lpm으로 고정시킨 후 처리한 시편을 공기 중에 노출시키고 노출시간은 0-90 min의 범위에서 접촉각과 표면자유에너지를 측정하였다. Table 6과 Fig. 4의 결과와 같이 노출 시간이 5 min 일 때가 낮은 접촉각과 높은 표면자유에너지를 보여주고 있다. 5 min에서 낮은 접촉각과 높은 표면자유에너지가 보여지는 것은 시편 표면에 도입된 불안정한 라디칼이 공기 중의 물과 산소와 반응하여 peroxide를 형성하기 때문이다[18]. 따라서 5 min에서 PLA 필름 표면에 가장 높은 극성이 나타나게 된다. 노출 시간이 5 min 이후에는 큰 차이를 보이지 않았고 표면자유에너지는 공기 중에 노출 시간이 증가함에 따라 일정한 값을 보여주었다. 이처럼 PLA의 경우에는 공기 중 노출로 인한 노화현상이 크지 않음을 알 수 있는데 이는 PLA의 플라즈마 표면처리 시 타 고분자들과는 달리 가교 결합이 형성되었거나 PLA 자체의 구조적 특성으로 인하여 표면 관능기들의 재배치가 용이하지 않음으로 나타난 현상이라고 사료된다.

3.5. XPS 분석

Fig. 5, 6은 대기압 플라즈마 처리 전과 후 그리고 플라즈마 처리

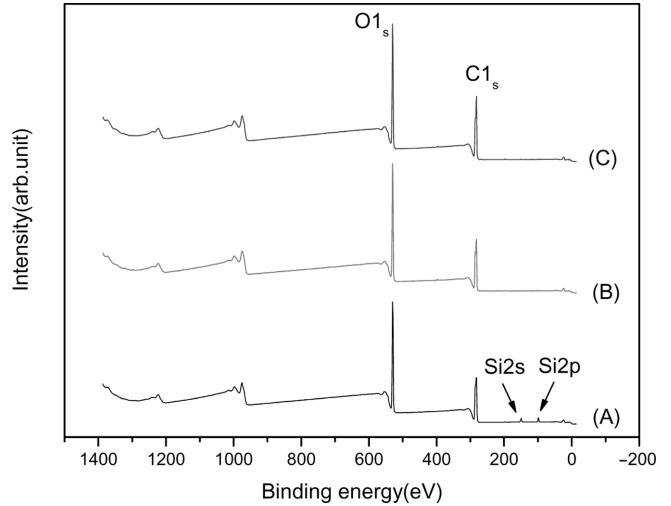


Fig. 5. XPS spectra of PLA. (a): plasma untreated, (b): plasma treated, (c): plasma treated and washed.

Table 7. Atomic contents and O/C ratio of PLA surface: (a): plasma untreated, (b): plasma treated, (c): plasma treated and washed

Sample	C	O	Si	O/C
a	55.65	39.20	5.14	70.44
b	58.60	41.40	-	70.65
c	60.57	39.43	-	65.10

후 물 세척한 세 개의 시편을 XPS (AXIS NOVA Tecnai G2 System, United Kingdom)를 이용하여 PLA 필름 표면의 화학적 조성 및 결합상태 변화를 분석한 것이다. Fig. 5는 플라즈마 처리 전(a)과 후 (b) 그리고 플라즈마 처리 후에 세척(c)한 시편을 비교하고 있다. 플라즈마를 처리한 (b)와 (c)는 가장 낮은 접촉각과 가장 높은 표면자유에너지 값을 갖는 조건으로 그 결과를 비교하였다. 실험 조건은 처리시간 30 sec, RF-power 70 W, 아르곤 가스의 유량 6 lpm, 처리한 시편의 공기 중 노출 시간은 5 min으로 하였다. Table 7은 샘플(a), (b), (c)의 원자 농도와 비율을 보여주고 있다. 플라즈마 처리하지 않은 (a)의 산소 함량과 처리 후인 (b)의 산소 함량을 비교할 때 처리 후의 산소 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 산소를 포함한 극성 관능기가 시편 표면에 도입되었기 때문이다[19]. 반면에 플라즈마 처리 후 세척한 샘플(c)는 샘플(b)에 비하여 산소 함량이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 플라즈마 처리로 형성된 표면의 저분자량 물질들이 세척으로 제거되어 그 밑의 미처리 표면이 노출됨으로써 나타난 현상으로 사료된다. (a)와 (b) 시편을 비교할 때 전체적인 탄소와 산소의 비율은 플라즈마 처리 후 O/C 비율이 증가하는 것을 알 수 있고, 플라즈마 처리 후 세척한(c)는 O/C 비율이 다시 줄어드는 것을 알 수 있다. 한편 플라즈마 처리 전 샘플(a)에서 미량 관찰된 Si는 고분자가공시 첨가한 첨가제로써 플라즈마 표면처리를 통하여 표면에서 사라지는 것을 알 수 있었다. 이는 이전

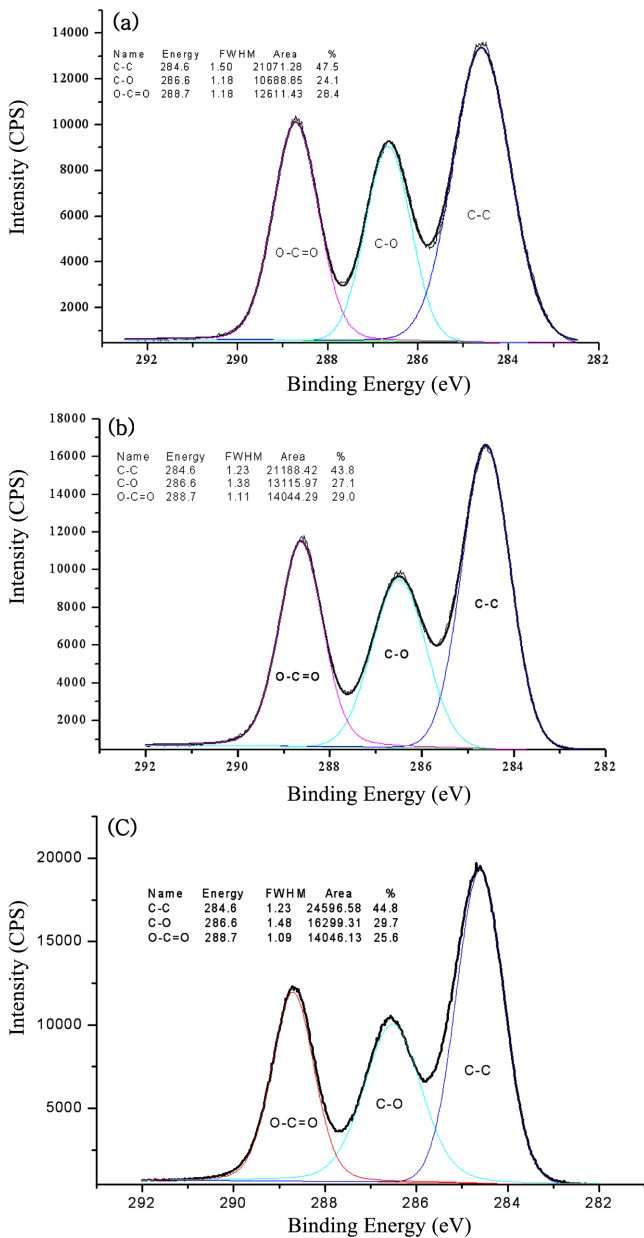


Fig. 6. XPS spectra of C1s on PLA. (a): plasma untreated, (b): plasma treated, (c): plasma treated and washed.

의 폴리프로필렌 필름의 플라즈마 처리에서도 관찰되었다[9]. Fig. 6은 플라즈마 처리 전, 후 그리고 처리 후 세척한 세 개의 PLA 필름 표면의 C1s 피크를 관능기 별로 분해하여 해석한 것이다. 284.6 eV의 결합 에너지에 해당하는 C-C와 286.6 eV의 결합에너지에 해당하는 C-O와 288.7 eV에 해당하는 O-C=O 피크를 보여준다. 플라즈마 처리 전 C-C 함량은 47.5%을 나타내고 처리 후엔 43.8%을 나타내고 있으며 플라즈마 처리 후 세척한 시편의 C-C 결합은 44.8%을 나타내고 있다. 반대로 C-O 결합은 플라즈마 처리 전에는 24.1%을 차지하고 있지만 플라즈마 처리 후에 27.1%의 함량을 갖고 플라즈마 처리 후 물로 세척한 시편의 C-O의 함량은 29.7%로 증가하는 것을 알 수 있다. 288.7 eV 결합에너지에 해당하는 O-C=O 같은 경우는 C-C 피크와 마찬가지로 플라즈마 처리 후 증가하고 다시 물로 세척 후에는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 결과적으

로 플라즈마 처리 후에 공기 중의 산소를 함유하는 극성 관능기가 PLA 필름 표면에 도입되고, 물 세척 후에는 표면에 주로 형성된 피옥사이드기들이 세척으로 제거되어 O-C=O는 감소하지만 C-O의 함량은 오히려 증가하는 Fig. 6과 같은 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 플라즈마 처리 후 세척에 따른 고분자 표면자유에너지의 변화에서도 관찰되었다[9]. 즉, 플라즈마 처리 동안 분해된 표면 층의 카르복시기 함유 고분자 파편들이 세척에 의해서 제거됨으로써 O-C=O는 감소하지만 C-O의 함량은 오히려 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기압 플라즈마의 처리조건에 따라 PLA 필름의 표면 성분 변화와 표면자유에너지 변화를 관찰하였고 XPS를 통해 표면의 화학적 구성의 변화를 알아보았다. 대기압 플라즈마 처리 시간 30 sec, RF-power 70 W, Ar 가스 유량은 6 lpm 그리고 공기 중의 노출 시간은 5 min이었을 때 가장 낮은 물 접촉각을 나타내었고, 그 결과 표면자유에너지는 가장 높은 값을 나타내었다. 플라즈마 처리에 의해 PLA의 극성 기여도는 증가하였으나, 비극성 기여도는 큰 변화가 없었다. 플라즈마의 최적 조건에서 처리된 필름은 표면에 도입된 극성 관능기가 대기 중의 노출 시간이 증가함에 따라서도 큰 변화가 없었다. XPS 분석을 통해 대기압 플라즈마 처리 후 C-O 결합 함량이 많아졌고, 처리 후 물 세척 후에는 표면에 주로 형성된 피옥사이드기들이 세척으로 제거되어 O-C=O는 감소하지만 C-O의 함량은 오히려 증가하였다.

감 사

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었습니다(KRF-2008- 521-D00083).

참고문헌

1. Kumar, V., Bhunia, H. and Upadhyay, S.N., "Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review," *J. Macromol. Sci-Pol. Rev.*, **45**, 325-349(2005).
2. Wang, S., Cui, W. and Bei, J., "Bulk and Surface Modifications of Poly(lactide)," *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 547-556(2005).
3. Cheng, X., Canavan, H. E., Stein, M. J., Hull, J. R., Kwestin, S. J., Wagner, M. S., Somorjai, G. A., Castner, D. G. and Ratner, B. D., "Surface Chemical and Mechanical Properties of Plasma-Polymerized N-Isopropylacrylamide," *Langmuir*, **21**, 7833-7841(2005).
4. Inagaki, N., Narushima, K., Tsutsui, Y. and Ohya, Y., "Surface Modification and Degradation of Poly(lactic acid) films by Ar-plasma," *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16**(8), 1041-1054(2002).
5. Jung, J. S., Yang, I. Y., Myung, S. W., Choi, H. S. and Kim, J. H., "Fabrication of a Film Coated with Conducting Polymer Using One Atmospheric Pressure Plasma," *Polym-Korea*, **31**(4), 308-314(2007).
6. Ryan, M. E. and Badyal, J. P. S., "Surface Texturing of PTFE Film Using Nonequilibrium Plasmas," *Macromolecules.*, **28**, 1377(1995).
7. Huang, C. Y. and Chen, C. L., "The Effect of Plasma Surface Modi-

- fication from a Rotary Plasma Reactor on the Styrene Grafting onto a Polypropylene Surface," *Surf. Coat. Tech.*, **153**, 194(2002).
8. Kwon, O. J., Tang, S., Lu, N. and Choi, H. S., "Surface Free Energy Change of Polypropylene Film Treated by Atmospheric Pressure plasma," *Surf. Coating. Tech.*, **192**, 1-10(2005).
 9. Zhao, Y., Tang, S., Myung, S. W., Lu, N. and Choi, H. S., "Effect of Washing on Surface Free Energy of Polystyrene Plate treated by RF Atmospheric Pressure Plasma," *Polym. Test.*, **25**, 327-332 (2006).
 10. Tang, S., Kwon, O. June., Lu, N. and Choi, H. S., "Surface Free Energy Changes of Stainless Steel after One Atmospheric Pressure Plasma Treatment," *Korean. J. Chem. Eng.*, **21**(6), 1218-1223 (2004).
 11. Yang, I. Y., Myung, S. W., Choi, H. S. and Kim, I. H., "Surface Modification of Polyurethane Film Using Atmospheric pressure Plasma," *Polym-Korea*, **29**(6), 581-587(2005).
 12. Tanaka, K., Inomata, T. and Kogoma, M., "Improvement in Adhesive Strength of Fluorinated Polymer Films by Atmospheric Pressure Glow Plasma," *Thin. Solid. Films.*, **386**, 217(2001).
 13. Cui, N. Y. and Broun, N. M. D., "Modification of the Surface Properties of a Polypropylene (PP) Film Using an Air Dielectric Barrier Discharge Plasma," *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 31(2002).
 14. Mahlberg, R., Niemi, H. E. M., Denes, F. and Rowell, R. M., "Effect of Oxygen and Hexa-methyldisiloxane Plasma on Morphology, Wettability and Adhesion Properties of Polypropylene and Lignocellulosics," *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 283(1998).
 15. Epailard, F. P., Chevt, B. and Brosse, J. C., "Reactivity of a Polypropylene Surface Modified in a Nitrogen Plasma," *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 455(1994).
 16. Ahmadi, N. S., Chehimi, M. M., Khonsari, F. A., Belkacemi, N. F., Amouroux, J. and Delamar, M., "A Physicochemical Study of Oxygen Plasma-Modified Polypropylene," *Colloid. Surface. A.*, **105**, 277(1995).
 17. Friedrich, J. F., Geng, S. h., Unger, W., Lippitz, A., Erdmann, J., Woll, H. V. Ch., Schertel, A. and Bierbaum, K., "Plasma Functionalization and Reorientation of Macromolecules at Polymer Surfaces," *Surf. Coat. Tech.*, **664**, 74-75(1995).
 18. Zhang, Y., Myung, S.-W., Choi, H.-S., Kim, I.-H. and Choi, J.-H., "Optimum Conditions for the Surface Modification of Polyurethane by Oxygen Plasma Treatment," *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 236-240 (2002).
 19. Cho, D. L., Shin, K. H., Lee, W. J. and Kim, D. H., "Improvement of Paint Adhesion to a Polypropylene Bumper by Plasma Treatment," *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 653(2001).