기술정보

플라즈마(Plasma)에 의한 식품포장용 고분자의 표면처리

이 부 용
특용작물이용팀

1. 서 론

대부분의 고분자 물질 표면은 불활성이며 방수가 되고, 낮은 표면 에너지를 갖고 있지만 이런 특성들이 고분자를 식품포장재로 사용하는데 필요한 특성으로 고려되지는 않고 있다. 따라서 표면처리는 고분자 물질의 표면에 어떤 기능기를 끼워 넣거나 표면층을 변형시켜, 그 고분자 물질의 젖음성을 개선시키거나, 접착성을 높이거나, 인쇄 적성을 향상시키거나, 잉크 흡수성을 증가시키거나, 빛에 의한 번쩍거림을 방지하거나, 다른 고분자나 금속 등과의 부착성을 향상시키는 것을 말한다. 물론 표면처리를 하여도 원래 그 고분자 물질이 갖고 있던 부피에 관련된 특성(bulk properties)들은 변하지 않도록 해야한다. 표면처리는 고분자의 차단성(barrier property)을 향상시켜 미생물에 대한 저항성도 증가시킨다.

식품 포장 산업계에서는 포장용 고분자 물질의 표면을 처리하기 위해서 수년간 화염(flame)과 코로나(corona)를 사용해 왔다.

그러나 이 처리는 정확도나 균일성이 떨어지고, 공정조절이 잘 안되며, 처리된 표면이 잘 오염되어서, 개선된 표면 특성이 오래 유지되지 못하는 단점을 갖고 있었다. 식품 포장 시 포장재로 사용되는 고분자 물질의 표면을 정밀하고 안전하게 처리해야만 소비자들에게 안전하고 질 좋은 제품을 신선한 상태로 공급할 수가 있는 것이다.

여러가지 방법 중에서 최근에 플라즈마 처리법이 식품 포장업계의 주목을 받고 있다. 이 처리는 고분자의 부착성, 정확성, 젖음성, 인쇄 적성 등을 향상시키며, 물리적 충격에 대한 저항성을 높이며, 고분자의 차단성을 개선시킨다.

플라즈마 처리공정은 이온빔(ion-beam)이나 화염, 코로나 같이 투과성이 높은 기존의 물리적 표면처리 방법보다 몇가지 좋은 장점을 갖고 있다.

- 고분자의 표면에서 0.005 ㎛ 깊이 까지만 변형을 시키므로 원래 갖고 있던 고분자의 부피 특성은 그대로 유지된다.
- 표면에 작용하는 강도는 기존의 이온빔과 같은 표면처리 방법보다도 강력하다. 따라서 표면에 기능기들의 분포가 빠르고 쉽게 이루어진다.
- 변형된 표면층은 두께가 매우 균일하고 오래 간다.
- 열에 민감한 재질도 플라즈마에 의해 성공적

표 1. 식품 포장용 고분자에 대한 플라즈마 처리 효과

Polymer type	Plasma type	Changes produced in material	References
Polyethylene	Air, O_2, N_2, CO, CF_4, NH_3, Ar	Increased polar groups and surface energy; improved wettability, adhesion, dyeability, and printability, enhanced peel strength; improved barrier properties	Chaoting et al. (1993), Foerch et al.(1990a, 1993), Sapieha et al.(1993), Wells et al.(1993), Khairallah et al.(1994), O'Kell et al.(1995), Rossi et al.(1995), Terlingen et al.(1995), Wu et al.(1995), Plawky et al.(1996)
Polypropylene	O_2, N_2, H_2, NH_3, F_2+N_2, CF_4, SF_6, SOF_2, SO_2	Enhanced wettability, adhesion, printability, and dyeability; increased mechanical resistance and shear strength; improved barrier properties	Marchant et al.(1988), Morra et al.(1990), Fredrich et al.(1995a), Kruse et al.(1995), Petasch et al.(1995), Wu et al.(1995)
Polyethylene terephthalate	Air, O_2,N_2, H_2, Ar, F_2+N_2, SF_6, SOF_2, SO_2, CF_4, C_2F_6, C_3F_6, C_4F_8	Increased surface energy; enhanced wettability, adhesion, dyeability, and peel strength; improved barrier properties	Foerch and Hunter(1992), Sapieha et al.(1993), Wang et al.(1993), Bodino et al.(1994), Le et al.(1994), Friedrich et al.(1995a), Hopkins and Badyal(1995), Petasch et al.(1995), Cueff et al.(1993, 1995, 1996)
Polystyrene	O_2, N_2, CF_4, CO_2, Ar	Increased wettability, adhesion, and printability	Foerch et al.(1990b), shard and Badyal(1991), Wells et al.(1993), France and Short(1994), Hopkins and Badyal(1995), Meichsner et al.(1995)
Polycarbonate	O_2, CF_4, Ar, NH_3	Improved wettability, adhesion, and printability	Occhiello et al.(1989), Pitt et al.(1993), Hopkins and Badyal(1995), Vallon et al.(1995)
Polyvinyl chloride	O_2, N_2, H_2, NH_3	Reduced migration of plasticizers; increased stability and peel strength	Iriyama and Yasuda(1988), Babai-Cline and Wightman(1995)
Ethylene vinyl alcohol	N_2	Improved surface properties; increased adhesion	Foerch and Hunter(1992)
Nylon	N_2	Increased surface energy; enhanced shear and peel strengths	Foerch and Hunter(1992)

으로 표면처리가 될 수 있다.

- 플라즈마 처리는 식품포장과 같은 3차원적 물체의 처리에도 쉽게 적용할 수 있다.
- 플라즈마 처리는 또한 매우 환경친화적이다.

일반적으로 표면 특성을 변화시키기 위한 플라즈마 처리는 낮은 온도와 가스압력 상태에서 수행된다. 낮은 주파수(50~450kHz), 라디오 주파수(13.56 or 27.12MHz)나 마이크로 웨이브 주파수(915MHz or 2.45GHz)에서 작동되는 플라즈마 방출기는 이온, 전자, 라디칼, 여기 상태의 분자들(excited molecules)을 포함한 가스분자들의 이온화를 유발시킨다. 이 이온화된 가스분자들을 플라즈마라고 부르며, 이온화된 가스분자들은 활성화된

고분자의 표면과 반응하거나 표면의 고분자 사슬과 가교를 형성하여 고분자의 표면에 포접되게 된다. 가교의 정도에 따라 고분자의 특성과 플라즈마 - 가스 특성이 달라진다.

고분자의 표면을 변형시키기 위해 사용되는 플라즈마는 처리시 고분자 물질이 원래 갖고 있던 부피 특성은 변형시키거나 손상시키지 않기 때문에 보통 '비열(nonthermal), '비평형(nonequilibrium)', 또는 '냉(cold)' 플라즈마라고 부른다.

공기, 아르곤, 수소, 헬륨, 산소, 질소, 암모니아, 불소, 이산화탄소, 아황산가스, 질소산화물 등 여러가지의 가스들이 고분자의 재질 특성과 플라즈마 처리 목적에 따라 단독이나 혼합으로 고분자의 플라즈마 처리에 사용된다.

예를들어 CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_2F_4, C_2F_6 등의 가스가 플라즈마 방출기에서 이온화되면, 이온화된 가스 단량체(monomer)들이 플라즈마 중합(plasma polymerization)을 통해서 고분자 물질의 표면에 코팅될 수 있다.

식품포장재로 사용되는 고분자들을 포함한 수많은 고분자들이 여러가지 플라즈마 가스들로 처리되어 왔다. 식품포장용 고분자들의 표면특성을 변화시키는데 주로 사용되는 플라즈마 처리 방법들은 표1과 같다.

2. 부착성(adhesion) 향상

식품 포장용 고분자 물질에 대한 플라즈마 처리 연구의 대부분은 고분자의 접착성, 인쇄 적성, 다른 필림 재질과의 코팅 적합성과 같은 부착성의 향상에 집중되어 왔다. 플라즈마 처리는 극성기들을 고분자의 표면층에 포접시켜 고분자의 표면 에너지를 증가시키고, 그 결과 부착성이 향상되는 등의 다른 표면 특성을 갖도록 해준다.

적절한 부착력과 개선된 표면 특성을 얻기 위해서는 고분자의 표면에서 고분자 필림 제조시 사용된 윤활유나 가소제 같은 오염물질을 제거시키고 표면에 미세한 부식(etching)홈들을 생성 시켜야 한다.

Polyethylene(PE)나 polypropylene(PP)과

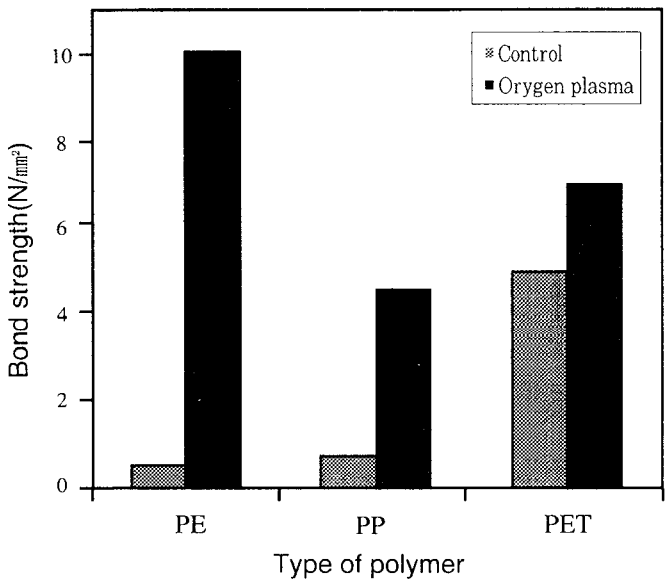

그림 1. LDPE, PP,PET의 접착력에 대한 산소 플라즈마 처리의 효과

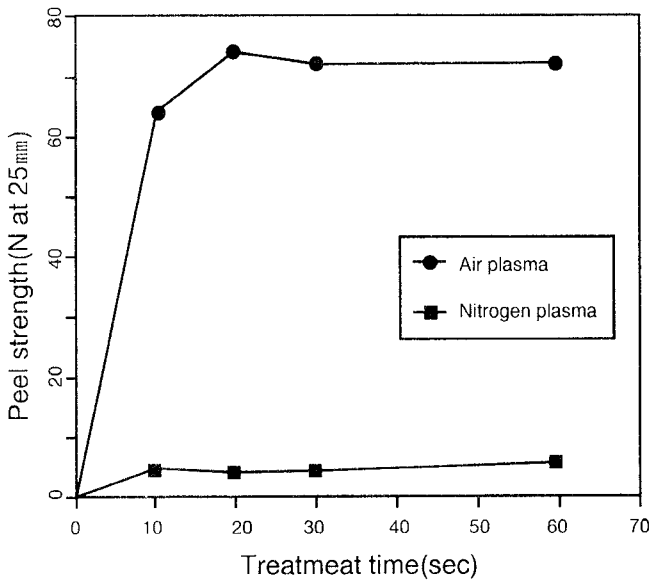

그림 2. 공기와 질소플라즈마 처리시 PE/aluminum 중첩 필림의 분리강도 비교

같은 polyolefin류의 아주 낮은 표면에너지와 polyethylene terephalate(PET)의 골격구조에 있는 에스테르기 들은 이 고분자들이 다른 고분자나 금속에 부착하는 것을 방해한다. 이런 식품 포장용 고분자들은 부착력을 증가시키고 표면 특성을 향상시키기 위해서 표면처리를 필요로 한다. 위와 같은 고분자들에 대한 플라즈마 처리는 적당한 가스만 존재하면 매우 성공적으로 수행된다. 산소, 질소, 공기, 암모니아 등이 고분자의 표면에너지를 증가시키고 식품 포장용 고분자의 표면에 기능기들

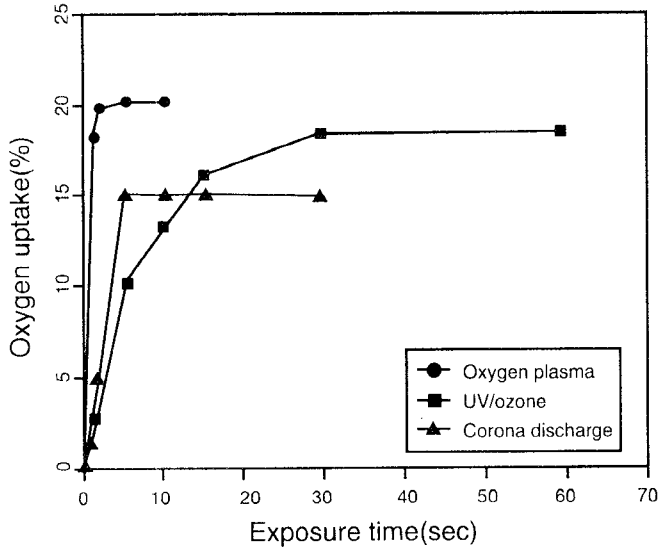

그림 3. 산소플라즈마 처리와 자외선/오존처리, 코로나 방전 처리시 HDPE필림의 산소 흡수량 비교

이 생겨 나게 하는데 주로 사용되는 플라즈마 가스들이다. 부착력이 특히 높아야 하는 접착부위는 식품 포장 시 고분자 - 고분자 접촉면과 고분자 - 금속의 접촉면으로서 중첩(laminated) 필림 포장재에서 매우 중요하다. 적절하게 부착되지 않으면 포장재 내의 식품이 외부 물질에 오염된다. 저밀도 poly ethylene(LDPE), 고밀도 polyethylene (HDPE), polypropylene(PP), polyethylene terephthalate(PET) 등과 같은 식품 포장용 고분자들의 접착력은 플라즈마 처리에 의해서 크게 향상된다.

그림1은 에폭시 접착제의 존재하에서 LDPE, PP, PET 고분자의 접착력 향상에 대한 산소 플라즈마 처리 효과를 보여주고 있다. 산소 플라즈마 처리를 하면 위와 같은 고분자들의 접착력이 크게 증가하는 효과가 뚜렷하였다. 예를 들어 LDPE와 PP의 접착력은 처리 후 거의 20배와 7배씩 증가하였다.

이와 같은 현상은 플라즈마처리시 고분자 표면에 hydroxyl, carboxyl, carbonyl, ester기와 같은 극성 기능기들이 생성되기 때문으로서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)측정 결과 확인되었다.

플라즈마 처리는 접착제가 없을 때 고분자와 금속재질의 접착력을 향상시키는데 매우 효과적이다.

Aluminum/PE/aluminum 중첩 포장재(접착제를 사용하지 않고 aluminum에 PE 필림을 용융, 압착하여 제조함)의 분리강도에 대한 공기와 질소플라즈마 처리효과를 비교한 것은 그림2와 같다. 공기플라즈마 처리를 한것의 분리강도(peel strength)가 질소 플라즈마 처리 때 보다 훨씬 높았다. 즉 질소 플라즈마 처리 시 접착력이 3~6배 정도 증가했으나, 공기 플라즈마 처리 시 70~75배 정도나 접착력이 증가했다. 이렇게 접착력이 향상되는 것은 플라즈마 처리 시 PE 표면에 산소 함유 기능기들이 포접되기 때문인 것으로 밝혀졌다. 비슷한 다른 연구에서도 공기 플라즈마 처리 시 고분자와 고분자 경계면 사이에 산소 농도가 증가하여 접착제가 없어도 PE/PE나 PE/PET 중첩필림의 접착력이 증가하는 것으로 관찰되었다. 따라서 이와같이 플라즈마 처리에 의해서 고분자와 고분자 사이나 고분자와 금속층 사이의 접착력이 크게 향상되면 휘발성 유기용매가 많이 함유된 접착제의 사용량을 상당히 줄일 수 있게 된다. 휘발성 유기

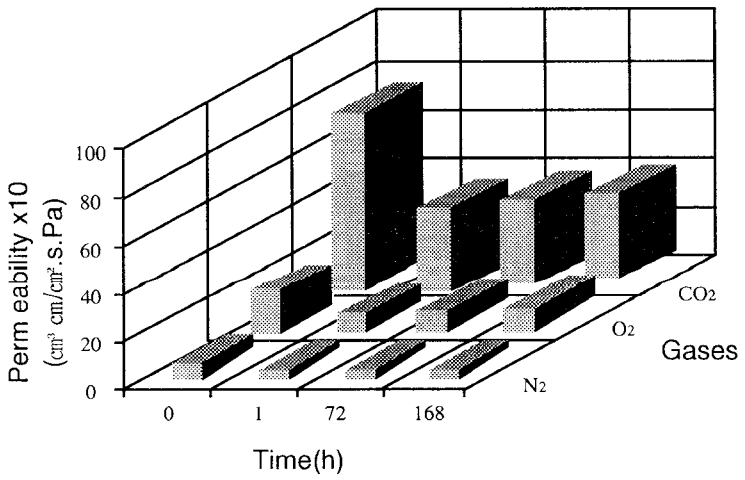

그림 4 아르곤 플라즈마 처리와 무처리 LDPE 필림의 30°C에서 CO2, O2, N2 가스투과도 변화

용매의 사용량이 감소하면 소비자들에 대한 건강과 식품의 안전성이 더욱 높아지고 환경오염도 줄어들게 된다.

산소 플라즈마 처리시 LDPE나 HDPE 필림의 표면접착력을 향상시키는 산소기들의 함량은 - 자외선/오존이나 코로나(corona) 방전 처리시보다 - 훨씬 높다. 그림3은 HDPE 필림의 산소흡수량을 산소플라즈마 처리와 자외선/오존처리, 코로나 방전 처리의 세가지 경우를 비교한 것이다. 어느 정도 시간이 지나면 모두 상당한 산소흡수량을 나타내지만 초기 시간에 따른 흡수량을 비교해보면 산소 플라즈마 처리는 1초안에 최대 산소흡수량의 20%를 매우 빠르게 흡수한다. 20%의 산소량을 흡수하려면 코로나 방전처리의 경우 5분, 자외선/오존 처리의 경우 30분이 소요된다. 이와같이 산소 플라즈마 처리에 의해 시간이 절약되면 작업 효율 및 생산성이 크게 향상된다.

3. 고분자의 차단성 향상

플라즈마 처리는 고분자 재질의 차단성을 향상시키기 때문에 가까운 장래에 식품포장에서 그 효용성이 높이 평가될 것으로 기대된다.

3.1 가스 존재 시 고분자 물질의 플라즈마 처리

LDPE나 HDPE 필림을 아르곤 가스 존재 하에서 플라즈마 처리하면 O_2, CO_2, N_2 의 필림 투과성이 크게 감소한다. 그림4는 아르곤 처리 시와 무처리 시 LDPE필림의 O_2, CO_2, N_2 투과도를 비교해주고 있다. 처리된 LDPE 필립은 7일 후에도 O_2, CO_2, N_2의 투과도가 매우 낮았다. 이처럼 투과도가 감소하는 것은 고분자의 표면에 가교가 증가했기때문이다.

비슷한 다른 연구에서도 불소가 함유된 플라즈마 처리(CF_4 또는 SF_6) 시 PP와 PET필림의 차단성이 증가되어 toluene, tetrachloroethylene, *n*-pentane 등의 가스투과성이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 또한 불소함유 플라즈마 처리 PP나 PET필림은 흡습성이 감소되어 방수성이 향상된다.

3.2 고분자의 표면에 대한 단량체의 플라즈마 중합이나 이식(grafting)

이 기술은 가스 플라즈마 처리를 대체할 수 있는 기술로서 고분자의 차단성과 기계적 성질을 향상시키는데 있어서 매우 효율적인 방법으로 인정받고 있다. 고분자의 표면에 플라즈마 고분자들을 얇은 필림상태로 접착시키는 것은 이 코팅 물질들이 고분자 표면의 성분들과 가교를 형성하여 표면에 강하게 결합하므로 표면 코팅이나 표면 이식이 되도록 하는 것이다. 이 필림들은 대부분 극성기들을 갖고 있어서 다른 고분자들과도 잘 부착한다. 부착된 최종필림은 두께도 균일하고 핀구멍도 없게 된다. 이와 같은 플라즈마 중합필림은 식품 포장에 매우 잘 적용되어서 포장된 식품의 유통기한을 연장시키고 포장의 손상을 방지해주고 있다.

방수성을 향상시키기 위해서 PET표면에 CF_4, C_2F_6, C_3F_6, C_4F_8 을 단독으로 또는 CH_4와 혼합으로 플라즈마 중합을 실시한 경우 C_3F_6와 CH_4의 혼합 시가 접촉각 측정으로 판단할 때 가장 우수한 방수성을 나타내었다.

PE필림은 N-vinyl-2-pyrrolidone(NVP)와 allyl alcohol(AA)로 플라즈마 중합을 시키면 더 낮은 산소투과도를 갖는 친수성 표면이 된다. 플라즈마 중합은 플라스틱이나 금속, 유리표면과 같은 식품 포장재에 여러가지 중합될 수 있는 구조를 이식시킬수 있다. 플라즈마 중합필림에서 노화(aging)는 얇은 표면 필림이 많이 가교화 되어 있어서 큰 문제가 아니다.

3.3 고분자의 표면에 대한 다른 물질들의 플라즈마 코팅이나 침착(deposition)

이 방법은 코팅물질 자체는 좋은 차단성을 갖고 있기 때문에 고분자들의 차단성을 향상시키는 간접

적인 방법이다. 즉 코팅 공정보다도 가스 플라즈마 처리가 고분자와 코팅 물질이 잘 부착되게 하는데 훨씬 더 중요하고 많이 사용되는 기술이나 예를 들면 PET경우 CO_2 플라즈마 처리가 아르곤 플라즈마를 사용하는 알루미늄 사이의 부착력을 더 증가시킨다. PET필림에다가 50nm 두께로만 알루미늄을 코팅하여도 가스투과도를 1/8로 감소시킬 수 있다.

코팅 공정시에 플라즈마 가스압력이나 power density와 같은 침착 변수들을 조절하여야만 핀구멍이 안생기고 식품포장에 적용할 수 있을 만큼의 기계적 강도로 필림이 잘 제조된다.

PET로 제조된 식품 포장재에 투명하고, 매우 얇은 수정같은 필림을 코팅하기 위해서는 플라즈마 처리에 의한 코팅 공정이 효율적이며, 이 코팅에 의해서 산소 투과와 방수에 대한 차단성도 크게 향상된다. 이 필림은 포장재 내부의 식품이 포장재의 고분자층과 서로 반응할 때 반응하지 못하도록 매우 유용하게 사용된다.

얇은 SiO_2 로 코팅된 필림이 실제 일본 식품 포장산업에서 현재 이용되고 있다.

4. 플라즈마 처리된 고분자 표면의 안정성

고분자에 대한 기존의 플라즈마 처리 기술에서 가장 큰 문제는 시간이 지나감에 따라 처리된 표면에서 기능기들이 소실되는 것이다. 이런 현상은 플라즈마 처리를 불순물이 없고 외부물질이나 먼지가 유입되지 않는 밀폐된 방에서 실시하여야 기능기들의 소실을 느리게 억제할 수 있다. 또한 고분자 표면에 있는 불순물들도 플라즈마 처리에 의해서 제거가 되어 노화 과정을 느리게 한다.

외부환경에 존재하는 오염물질들은 고분자의 표면 특성에 영향을 미치고 처리된 고분자 표면의 표면장력을 낮게하여 표면으로 부터 화학적 기들의 분산을 가속화시킨다.

처리된 필림을 저장시 오염물질의 흡착, 거대분자 곁가지의 재배열, 저분자량의 첨가물, 가소제 등의 침출 등도 고분자 표면에 부여되었던 친수성을 감소시켜서 소수성이 다시 회복되는 고분자 표면의 재조직화를 부추긴다. 플라즈마 처리된 고분자의 노화 속도는 가교나 결정성을 증가시키거나 표면층의 방향성을 높이거나 낮은 온도에 저장하여 고분자의 운동성을 저하시키면 어느 정도 늦출 수 있다.

5. 앞으로의 전망

할로겐 원소들의 미생물에 대한 항균작용이 수년전부터 알려져 식품산업에서 살균제로 사용되고 있다. 불소 함유 플라즈마 처리는 식품포장용 고분자 표면에 불소층을 형성시키는데, 이 표면층이 미생물의 생육을 실제 억제하는지는 아직 검증되지 않았다. 불소 플라즈마 처리를 하면 아마 포장재 자체의 살균작용은 가능하지 않을까 생각된다.

이런 형태의 포장재를 사용하면 식품포장 후 미생물이나 효소를 불활성화시키기 위한 열처리를 상당히 줄여서 내용물의 신선도와 영양가를 보다 더 유지 시킬 수 있다.

물론 플라즈마 처리 시스템의 몇가지 단점들은 보완하여야 하지만, 고분자의 표면을 변형시키기 위한 플라즈마 처리 기술은 매우 낮은 압력이나 진공상태에서 수행되기 때문에 장치비와 운전비가 기존의 화염이나 코로나 방전 처리 보다 비싸게 들어간다. 또한 진공 하에서 수행하기 때문에 회분식이나 반연속식으로 밖에는 처리되지 못하는데, 대기압 하에서 실행되는 플라즈마 처리 시스템을 고안하고, 비열 플라즈마를 사용하면 완전한 연속식 공정이 가능해진다. 이와같은 연속식 플라즈마처리 공정이 가능해지면 현재의 플라즈마 처리 시스템의 처리 비용이 절감되고 공정의 생산성이 크게 높아질것이다.

참 고 문 헌

Babai-Cline, M. and Wightman, J.P. 1995. Surface analysis and peel strength of aged, Oxygen-plasma-modified unplasticized poly(Vinyl chloride) films. intl. J. Adhesion Adhesives 15:185-190.

Bodino, F., Baud, G., Benmalek, M., Besse, J.P., Dunlop, H.M., and Jacquet, M. 1994. Alumina coating on polyethylene terephthalate. Thin Solid Films 241:21-24.

Chan, C.M. 1994. "Polymer Surface Modification and Characterization," Hanser Publ., Munich, Germany.

Chaoting, Y., Gao, S., and Mu, Q. 1993. Effect of low-temperature-plasma surface treatment on the adhesion of ultra-high-molecular-weight-polyethylene fibres. J.Material Sci. 28:4883-4891.

Chou, N.J.and chang, C.A. 1994. Surface modification of polymers. Chpt. 7 in "Characterization of Polymers." ed. H.M. Tong, S.P. Kowalczyk, R. Saraf, and N.J.Chou, pp.169-197. Butterworth-Heinemann, Inc., Boston.

Cueff,R., Baud, G., Besse, J.P., Jacquet, M., and Ben-malek, M. 1993. Surface free energy modification of PET by plasma treatment-influence on adhesion, J.Adhesion 42:249-254.

Cueff, R., Baud, G., Benmalek, M., Besse, J.P., Butruille, J.R., Dunlop, H.M., and Jacquet, M. 1995. Characterization and adhesion study of thin alumina coatings sputtered on PET. Thin Solid Films 270:230-236.

Cueff, R., Baud, G., Benmalek, M., Besse, J.P., Butruille, J.R., and Jacquet, M. 1996. Alumina coatings on polyethylene terephthalate: Characterization and X-ray photoelectron spectroscopy study. Surf. Coat. Technol. 80:96-99

Dressler, S. 1989. Plasma treatments. Chpt. 5 in "Surface Modification Technologies: An Engineer's Guide", ed. T.S.Sudarshan, pp. 317-419. Marcel Dekker, Inc., New York.

Felts, J.T. 1993. Transparent gas barrier technologies. J. Plastic Film Sheeting 9:201-223.

Foerch, R., McIntyre, N.S., and Hunter, D.H. 1990a. Oxidation of polyethylene surfaces by remote plasma discharge: A comparison study with alternative oxidation methods. J.Polym. Sci.:Polym. Chem. Ed. 28:193-204.

Foerch, R., McIntyre, N.S., Sodhi, R.N.S., and Hunter, D.H. 1990b. Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor. J.Appl. Polym. Sci. 40:1903-1915.

Foerch, R. and Hunter, D.H. 1992. Remote nitrogen plasma treatment of polymers: Polyethylene, nylon 6,6, poly(ethylene vinyl alcohol), poly(ethylene terephthalate). J.Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 30:279-286.

Foerch, R., Kill, G., and Walzak, M.J. 1993. Plasma surface modification of polyethylene: Short-term vs. long-term plasma treatment. J.Adhesion Sci. Technol.7: 1077-1089.

France, R.M. and Short, R.D. 1994. Plasma treatment of polymers: Effects of energy transfer from an argon plasma and post-plasma storage on the surface chemistry of polystyrene, polym. Degrad. Stab. 45:339-

346.

Friedrich, J.F., Wigan, L., Unger, W., Lippitz, A., Erdmann, J., Gorsler, H.V., Prescher, D., and Wittrich, H. 1995a. Barrier properties of plasma and chemically fluorinated polypropylene and polyethyleneterephthalate. Surf. Coat. Technol. 74-75:910-918.

Friedrich, J.F.,Wigant, L., Unger, W., Lippitz, A., Wittrich, H., Prescher, D., Erdmann, J., Gorsler, H.V. and Nick, L. 1995b. Barrier properties of plasma modified polypropylene and polyethyleneterephthalate. J.Adhesion Sci. Technol. 9:1165-1180.

Garbassi, F., Morra, M., and Occhiello,E. 1994. "Polymer Surfaces from Physics to Technology". John Wiley and Sons, Chichester, UK.

Hopkins, J. and Badyal, J.P.S. 1995. Nonequilibrium glow discharge fluorination of polymer surfaces. J.Phys. Chem. 99:4261-4264.

Inagaki, N., Itami, M., and Katsuura, K. 1982. Adhesion between polyner substrates and plasma films from tetramethylsilane and tetramethyltin by glow discharge polymerization. Intl. J.Adhesion Adhesives 2:169-174.

Iriyama, Y, and Yasuda, H. 1988. Plasma treatment and plasma polymerization for surface modification of flexible poly(vinyl chloride). J.Appl. Polym. Sci.:Appl. Polym. Sym. 42:97-124.

Khairallah, Y., Arefi, F., Amouroux, J., Leonard, D., and Bertrand, P.1994. Surface fluorination of polythylenefilms by different glow discharges. Effects of frequency and electrode configyration. J. Adhesion Sci. Technol. 8:363-381.

Kruse, A., Kruger, G., Baalmann, A., and Hennemann, O.D. 1995. Surface pretratment of plastics for adhesive bonding. J.Adhesion Sci. Technol. 9:1611-1621.

Le, Q.T., Pireaux, J.J., and Verbist, J.J. 1994. Surface modification PET films with rf plasma and adhesion of in situ evaporated Al on PET. Surface Interface Anal. 22:224-229.

Liston, E.M., Martinu, L., and Wertheimer, M.R. 1993. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review. J. Adhesion Sci. Technol. 7:1091-1127.

Marchant, R.E., Chou, C.J., and Khoo, C. 1988. Effect of nitrogen rf plasma on the properties of polypropylene. J.Appl. Polym. Sci.:Appl. Polym. Sym. 42:125-138.

Meichsner, J., Nitschke, M., Rochotzki, R., and Zeuner, M. 1995. Fundamental investigations in plasma modification of polymers. Surf. Coat. Technol. 74-75:227-231.

Morra, M., Occhiello, E., Gila, L., and Garbassi, F. 1990. Surface dynamics vs. adhesion in oxygen plasma treated polyolefins. J.Adhesion 33:77-88.

Moshonov, A. and Avny, Y. 1980. The use of acetylene glow discharge for improving adhesive bonding of polymeric films. J. Appl. Plolym. Sci. 25:771-781.

Occhiello, E., Morra, M., and Garbassi, F. 1989. XPS and SSIMS studies on CF_4/O_2 plasma treated polycarbonate. Angew.

Makromol. Chem. 173:183-193.

O'Kell, S., Henshaw, T., Farrow, G., Aindow, M., and Jones, C. 1995. Effects of low-power plasma treatment on polyethylene surfaces. Surface interface Anal. 23:319-327.

Ozdemir, M. and Sadikoglu, H. 1998. A new and emerging technology: Laser-induced surface modification of polymers. Trends Food Sci. Technol. 9:159-167.

Petasch, W., Rauchle, E., Walker, M., and Elsner, P. 1995. Improvement of the adhesion of low-energy polymers by a short-time plama treatment. Surf. Coat. Technol. 74-75:682-688.

Pitt, W.G., Lakenan, J.E., and Strong, A.B. 1993. Influence of plasma gas species on the adhesion of thermoplastic to organic fibers. J.Appl. Polym. Sci. 48:845-856.

Plawky, U., Londschien, M., and Michaeli, W. 1996. Surface modification of polyethylene fibers treated in an oxygen microwave plasma. Acta Polymerica 47:112-118.

Rossi, A., Incarnato, L., Tagliaferri, V., and Acierno, D. 1995. Modification of barrier properties of polymeric films of LDPE and HDPE by cold plasma treatment. J. Polym. Eng. 14:191-197.

Sapieha, S., Cerny, J., Klemberg-Sapieha, J.E. andMartinu, L. 1993. Corona versus low pressure plasma treatment: Effect on surface properties and adhesion of polymers. J. Adhesion 42:91-102.

Shard, A. G. and Badyal, J.P.S. 1991.Plasma oxidation versus photooxidation of polystyrene. J. Phys., Chem. 95:9436-9438.

Terlingen, J.G.A., Gerritsen, H.F.C., Hoffman, A.S., and Feijen, J. 1995. Introduction of functional groups on polyethylene surfaces by a carbon dioxide plasma treatment. J. Appl. Polym. Sci. 57:969-982.

Vallon, S., Drevillon, B., Poncin-Epaillard, F., and Rostaing, J.C. 1995. In situ study of the exposure of polycarbonate to an argon plasma. In "Polymer/Inorganic Interfaces Ⅱ," Symp. Proceedings, Vol. 385, ed. L.T. Drzal, R. L. Opila, N.A. Peppas and C. Schuttle, pp. 27-32. Materials Res. Soc., Pittsburgh, Pa.

Wang, H.Z., Rembold, M.W., and Wang, J.Q. 1993. Characterization of surface properties of plasma-polymerized fluorinated hydrocarbon layers: Surface stability as a requirement for permanent water repellency. J. Appl. Polym. Sci. 49:701-710.

Wells, R. K., Badyal, J.P.S., Drummond, I.W., Robinson, K.S., and Street, F.J.1993. Plasma oxidation of polystyrene vs. polyethylene. J. Adhesion Sci. Technol. 7:1129-1137.

Wu, S. 1982. "Polymer Interface and Adhesion." Marcel Dekker, Inc., New York.

Wu, D.Y., Gutowski, W.S., Li, S., and Griesser, H.J. 1995. Ammonia plasma treatment of polyolefins for adhesive bonding with a cyanoacrylate adhesive. J. Adhesion Sci. Technol. 9:501-525.

Yasuda, H. 1977. Modification of polymers by plasma treatment and by plasma polymerization. In " Radiation Processing, Vol. 2: Contributed papers,"

ed. J. Silverman and A.R. Van Dyken, pp. 805-817. Pergamon Press, Oxford, Uk.

Yuan, S. and Marchant, R.E. 1994. Surface modification of polyethylene film by plasma polymerization and subsequent chemical derivatization. J. Polym. Sci.: Appl. Polym. Sym. 54:77-91.

〈출처 : Food Technology, 53(4), 54(1999)〉