

금속의 내식성 향상을 위한 환경 친화형 무크롬 유기화합물의 표면처리

이 원 기 · 박 찬 영
부경대학교 화학공학부
(2003년 5월 2일 접수; 2003년 7월 16일 채택)

Surface treatments of environmentally friendly Cr-free organic compounds for corrosion protection of metals

Won-Ki Lee and Chan-Young Park

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 2 May, 2003; accepted 16 July, 2003)

This work aims the search of environmentally friendly pre-treatment technologies to develop chromate replacements for metal finishing industries due to its toxicological properties. Since the corrosion resistance of steel was strongly related to water permeation, galvanized steel sheets were treated with various hydrophobic silane compounds and water-suspended polymer solution. Also, plasma gas discharge was applied to modify the surface of a polymer coated-steel sheet to be hydrophobic. The surface hydrophobicity of materials was introduced by CF_3H plasma exposure. The corrosion property before and after the plasma treatment was investigated in a slat spray tester with 3.5 wt.% NaCl at 35 °C. The results showed that both silane/polymer double coatings and plasma treatment of the galvanized steel exhibited significant retardation of corrosion.

Key words : Corrosion, Silane compound, Plasma, Retardation

1. 서 론

부식은 금속의 산화과정을 말하는데, 모든 금속은 공기 중에 노출되면 표면에 산화막이 형성되고, 어떤 경우에는 막이 대단히 얇고 또한 금속 내부를 보호하여 금속 고유의 광택을 유지하기도 한다. 그러나 습기, 염소이온과 같은 음이온, 질소와 유황의 기체 산화물 등이 존재하면 부식이 쉽게 진행되어 금속의 물성을 현격히 저하시킨다. 부식의 지연은 천연 에너지자원과 천연 금속원을 보존하는 중요한 방법이다. 일반적으로 산소나 습기로부터 금속을 보호하기 위해 도장이나 금속 도금 등을 이용하여 왔다. 크롬이나 주석은 견고한 산화막을 형성하기 때문에 강판을 도금하는 데 많이 적용되고 있으며 전기도금법으로 강판에 막을 입히는 데 쓰이는 아연은 산화막을 형성하지 않으나 아연이 철보다 활성

이 더 큰 금속이기 때문에 산화 반응이 발생하면 철보다 아연이 더 잘 녹슬게 된다. 따라서, 아연은 철 표면에서 '희생막'으로 작용한다.^{1,2)} 따라서 초기에 강판의 내식성을 향상시키기 위하여 냉연강판에서 전기아연도금강판으로 전환되었다. 그러나 전기아연도금강판의 경우, 내식성은 크게 향상되었으나 작업자의 손에 의한 접촉 등으로 인해 표면외관이 손상될 뿐 아니라 최근에는 다양한 특성을 요구함에 따라 도금강판 자체만으로는 확보기 곤란한 문제점을 해결코자 강판의 표면에 박막의 수지를 코팅(유기피복 강판)하여 특성을 향상시키게 되었다.^{2,3)}

대부분의 경우, 인산염 또는 크로메이트 처리를 한 후, 유기물처리를 하여 방식효과를 극대화시키고 있다. 크롬산 및 크롬산염은 강판의 표면처리에 널리 사용되어온 화학약품으로 크롬산은 크롬도금액의 주성분으로 사용되었으며 크롬산염은 우수한 부식억제제로서 아연, 카드뮴, 동, 알루미늄, 은 등의 방청, 변색방지 크로메이트 화성피막제로서 인산염 피막의 방청제로서 널리 이용되어져 왔다. 그러나,

Corresponding Author : Won-Ki Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1689
E-mail : wonki@pknu.ac.kr

크로메이트처리 제품의 크롬피막 중에 함유된 6가 크롬은 기화하기 쉽고 강한 산화성 및 맹독성을 보유하기 때문에 인체와 접촉시 호흡곤란, 비점막 염증, 출혈성 신장장애, 혈뇨증의 급성중독 및 기관지염, 폐암유발 등의 문제점이 있으며 체내에서 강력한 산화력에 의한 독성을 발휘한 후는 환원되어 독성이 적고 안정한 3가 크롬으로 변화되어 인체에 잔류하게 된다. 따라서 세계 여러 나라에서는 이에 대한 규제를 강화하고 있는 실정이다.^{1,4-7)} 따라서, 향후 환경규제 움직임이 강화되면 무크롬 피막제품이 강판에 적용될 것으로 판단된다.

실란 화합물(silane coupling agent)은 1970년대부터 국부적으로 사용되기 시작하여 최근에는 공업전반에 걸쳐 접착 증진제 등으로 폭 넓게 응용되고 있다. 실란 화합물은 강판표면의 옥사이드층과 유기수지사이를 적절히 반응하여 거대분자화가 되면 차폐효과(barrier effect)를 나타낼 수 있는 특성을 응용하여 강판의 도장성 향상은 물론 내식성을 향상시킬 목적으로 실란 화합물을 직접 처리하는 기술이 소개되고 있다.^{3,4,6,8,9)} 특히, 인산염처리 강판의 크롬 실링(sealing)에서 인체에 유해한 크로메이트를 대체할 목적으로 실란화합물을 강판에 처리함으로써 내식성 및 상도도막과의 도장성 향상과 관련한 연구는 1990년대 초반부터 연구되어 오고 있다. 메탈표면에 형성되는 우수한 실란필름은 금속(M)과 실란올(Si-OH)의 hydroxyl 사이에 M-O-Si 결합을 형성하고 대기중에서 이들 결합이 가수분해나 산화하지 않으며 기공이 없는 균일한 막을 형성하여야 하며 아울러 고분자등과 반응할 수 있는 관능기를 포함하여야 한다고 보고 되고 있다.^{3,6,8,9)} Yun과 van Ooij⁹⁾는 실란 화합물처리 강판의 내식성(3% NaCl)은 무처리강판 보다는 우수하였지만 크로메이트 처리강판과 비교할 때 다소 열위한 내식특성을 나타낸다고 보고하였다. 한편, 이¹⁰⁾와 Ryou¹¹⁾ 등은 생분해성 고분자의 가수분해특성을 제어하기 위하여 시편에 불소계 플라즈마를 처리한 결과, 표면 소수성의 증가로 인하여 수분 등의 침투를 지연시켜 생분해성 속도가 2배 이상 느려짐을 보고하였다.

본 연구에서는 무크롬 피막처리 강판제조의 내식성을 향상시키기 위하여 소수특성을 나타내는 실란형의 유기화합물과 불소계 플라즈마의 복합처리 통하여 내식성에 대한 시너지효과를 연구하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 시편제조

연구에 사용된 강판은 인산염(1 g/g²)처리가 된 전기아연도금재 강판 (아연층 두께: 5 μm)으로

75×150 mm² 또는 30×50 mm²의 크기로 절단하여 사용하였다. 실험에 사용된 silane coupling agent는 N-β-(aminoethyl)-γ-aminopropyl methyltrimethoxysilane(MMS), γ-aminopropyl triethoxysilane(ATS) 및 1,2-bis-triethoxy silyl ethane(BTSE) 등으로 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 실란을 용액을 만들기 위하여 순수와 에탄올의 혼합용매에 초산을 가하여 pH가 4-5가 유지되도록 하였다. 만들어진 용액에 실란 화합물의 농도가 부피비로 2, 5, 10, 15%가 되도록 실란 화합물들을 첨가한 후 상온에서 2시간 이상을 교반하여 실란을 용액들을 제조하였다. 실란을 처리강판의 특성을 고찰하기 위하여 침지처리를 실시하였다. 75×150 mm²의 인산염처리가 된 전기아연도금재 강판을 위에서 제조한 용액에 침지(dipping) 처리법으로 코팅하고 metal temperature(MT) 170°C에서 열처리한 뒤 공냉 및 수냉을 실시하였다. 플라즈마 개질용 강판(30×50 mm²)은 경화제를 포함하는 수분산 변성폴리에틸렌수지(modified polyethylene (M-PE), 명광화학)를 1 μm의 두께를 가질 수 있도록 바 코오터를 이용하여 피복하고 MT 170°C로 열처리한 다음, 수냉처리를 하여 제조하였다.

2.2. 플라즈마처리

변성 폴리에틸렌이 코팅된 강판의 표면을 개질하기 위하여 최대 출력 400 W, 13.56 MHz의 라디오파 발생기 등으로 구성된 SAMCO RIE system 10NR (Japan)을 사용하였다. 플라즈마 처리를 하기 전에 진공펌프를 통하여 반응기내의 압력을 10 mTorr 이하로 하고 일정주기로 반응 기체를 주입하여 공기 등의 영향을 최소화하였다. 플라즈마 발생 전에 진공펌프를 이용하여 CF₃H (Aldrich, 98%)의 유속을 200 L/min로 유지하면서 200±10 mTorr 압력에서 플라즈마 처리를 하였다.

2.3. 처리강판의 물성평가 방법

다양한 화학처리(chemical reaction)를 실시한 시편의 외관을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, JEOL JSM-6100)으로 표면외관을 관찰하였고 표면에 처리된 물질들의 조성 또는 부착을 고찰하기 위하여 electron probe micro-analyser(EPMA)를 이용한 성분분석을 병행하였다. 플라즈마 처리에 의한 필름의 표면 구조는 MgKα X-ray원의 electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA, VG Scientific ESCALAB MK II)를 사용하여 20 eV의 pass energy로서 C1s, O1s, F1s의 피크를 얻었으며 피크분리는 제조사로부터 공급된 프로그램을 이용하여 행하였다. 측정각도는

90°로 고정하였고 상응하는 표면층 분석 깊이는 약 10 nm이다. 실란 및 플라즈마 처리 강판시편의 내식성을 염수분무시험기에서 측정하였다. 각 변을 필라멘트테이프로 봉한 후 시편의 단면 노출을 억제한 상태에서 염수분무시험(3.5% NaCl, 35°C)을 실시하여 시간에 따른 적청 발생정도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실란 화합물

본 연구에서는 이와 같은 실란을 화합물을 이용한 새로운 화학처리방법을 검토하고자 인산염처리 아연도금강판을 소재강판으로 하여 다양한 실란화합물을 검토하였다. 인산염 강판에 앞서 제조된 실란화합물용액을 침지처리에 의해 코팅을 하였다. 인산염처리 아연도금강판을 각 2% 실란화합물 용액으로부터 코팅을 한 다음, 지면과 수직으로 5회 정도 세차게 흔들어서 여액을 제거한 다음 반응성을 조사하기 위해 MT 120°C 과 170°C로 열처리하고 수냉 처리를 하였다. 열처리 및 건조조건에 따른 실란화합물의 반응성을 조사하기 위하여 MT 120°C 과 170°C에서 열처리된 강판을 공랭 처리 후 24시간이 경과한 시점에서 수냉 처리하였다. MMS의 경우, 열처리온도 및 냉각조건에 관계없이 코팅된 실란이 수냉처리에 따른 표면 열룩이 관찰되었다. 따라서, MMS는 주어진 열처리온도 및 냉각조건에서 강판(또는 실란 화합물끼리)과 반응성이 없는 것으로 판단된다. ATS는 열처리온도 및 건조조건에 영향을 받는 것으로 조사 되었다. 높은 열처리온도 또는 장시간 건조는 후에는 수분에 안정한 피막을 형성하였다. ATS는 반응성을 부여하기 위해서는 높은 열처리온도 또는 긴 반응시간을 요구되는 것으로 판단된다. 반면, BTSE는 주어진 조건에서 강판과의 충분한 반응성으로 냉각방법에 별 영향이 없

는 것으로 관찰 되었다.

Fig. 1은 실란 단독 코팅강판의 열처리/건조 처리 중에서 수냉으로 외관상 변화를 보이지 않는 조건으로(170°C, 수냉) 제조된 MMS와 BTSE 코팅강판의 염수분무시험 결과로, 48 및 72시간 경과시점의 발청정도를 나타내고 있다. MMS는 20 및 50시간 전후에 백청(발생 면적이 5%일 때)과 적청(발생 면적이 5%일 때)이 발생 하였으며, BTSE의 경우 30 및 60시간 전후에 백청과 적청이 발생하는 수준으로서 상대적으로 MMS에 비해 내식성이 상대적으로 우수하였다. 이러한 결과는 170°C의 열처리, 수냉각 처리조건에서 MMS는 일부 미반응 잔유물의 존재에 기인한다고 판단할 수 있다.

Fig. 2는 SEM으로 관찰된 침지 처리한 BTSE 코팅강판의 표면외관(2000배)과 파단면(5000배)을 보여준다. 표면외관의 형상으로부터 BTSE처리 시편 모두에서 인산염 피막이 명확히 관찰되므로 실란처리 공정에 의한 인산염 피막의 손상은 거의 나타나지 않는 것으로 조사되었다. 한편, 파단면 관찰로부터 아연 도금층(인산염 피막 및 실란 코팅층을 포함)의 두께는 변화가 없음을 보여주는데 이것은 인산염과 실란 층은 매우 미미한 정도의 얇은 층을 형성하고 있음을 의미한다. 하지만 실란처리 후 아연도금층에 형성되었던 핀 홀들이 실란 화합물처리 후에 보다 조밀하게 채워져 있음을 의미한다. 이러한 형상관찰은 반응성 실란 화합물에 의해 핀 홀을 어느 정도 채워줌으로서 내식성 향상의 결과를 가져온다고 설명할 수 있다.

3.2. 실란계/수지 복합처리강판의 특성

이상과 같이 각각의 실란을 코팅한 강판의 내식성을 검토한 결과를 토대로 실란-수지계의 복합 코팅을 실시하였다. 복합 코팅에서는 각 물질의 특성을 살려 내식성에 대한 시너지 효과를 얻을 수 있

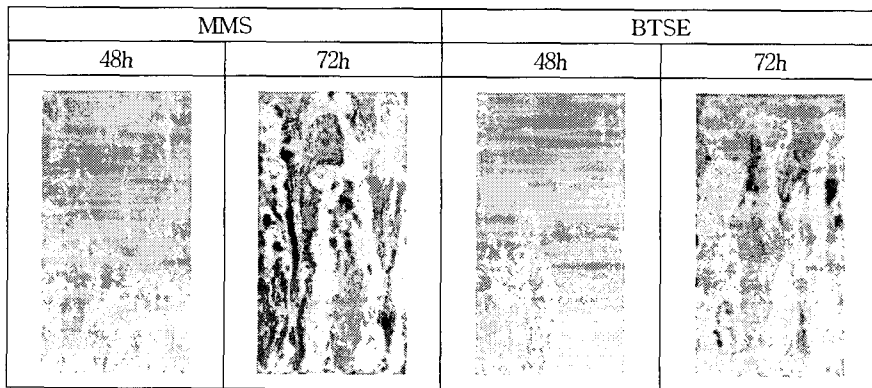


Fig. 1. Visual test of MMS- and BTSE-coated steel sheets after 48 and 72 h in a salt fog chamber.

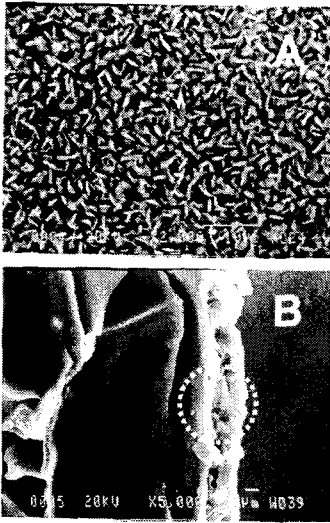


Fig. 2. SEM images of BTSE-coated steel sheet. (A: surface, B: cryogenically fractured area)

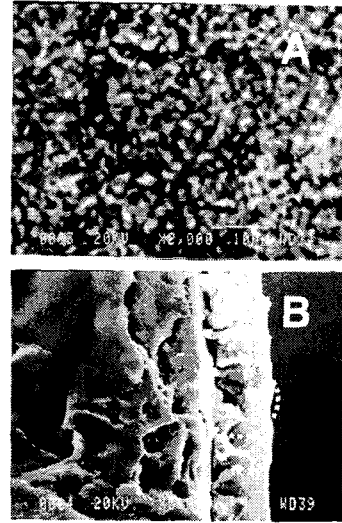


Fig. 3. SEM images of BTSE/M-PE double coated steel sheet. (A: surface, B: cryogenically fractured area)

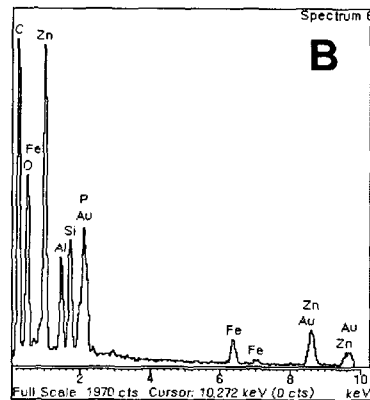
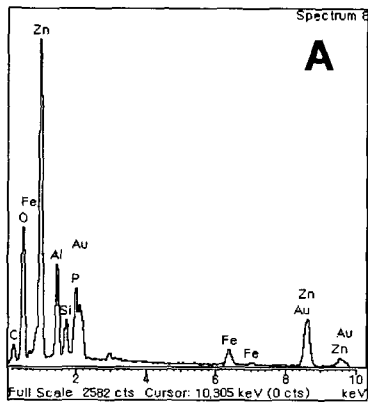


Fig. 4. EPMA results of BTSE (A) and BTSE/M-PE (B)-coated steel sheets. (A) and (B) patterns were obtained from surface layers in Figs 2-B and 3-B, indicated as dotted cycle, respectively.

다. 인산염 처리 강판에 앞서 실험한 실란용 용액들을 침지처리에 의해 코팅, 열처리, 수냉처리를 한 다음, 경화제를 포함한 M-PE(15% 수용액)를 부착량이 약 1 μm 가 되도록 bar coater를 이용하여 코팅한 후 170°C에서 열처리를 한 후 건조 하였다.

먼저, 실란/수지 코팅 강판의 SEM에 의한 표면 및 파단면의 형상결과를 Fig. 3에 나타내었다. 표면형상 관찰로부터 앞서 보여준 인산염처리 강판의 인산결정들이 관찰되나 인산염/실란용액 처리후의 표면형상에 비하여 인산 결정들의 형상이 명확하게 관찰되지는 않는다. 이러한 원인은 1 μm 정도의 두께로 수지가 부가적으로 코팅됨으로 인하여 인산염

결정사이로 수지가 스며든 형태임을 의미한다. 보다 자세한 고찰을 위하여 코팅 강판의 파단면을 관찰하였다. 파단면 관찰에서는 박막으로 처리된 인산염 처리 영역을 확인 할 수는 없었지만 인산염처리 강판의 파단면 형상과 비교해보면 아연결정 위로 수지층이 균일하게 코팅되어 있고, 아울러 아연결정 사이의 공간들이 수지(또는 실란)로 채워져 있음을 보여준다. 실란 단독 코팅과 실란/수지 2중코팅 층의 성분 분석을 위해 파단샘플의 최 외곽영역(Figs. 2B와 3B의 표시영역)에 대한 EPMA측정 결과(Fig. 4), 예상과 같이 수지를 코팅한 강판에서는 많은 양의 탄소 성분이 검출되었다.

Fig. 5는 다양한 실란올/M-PE를 2층 코팅강판의 염수분무시험 결과를 보여준다. 96시간경과 시점의 발청양상을 살펴보면 MMS/M-PE 시편은 적청이 상당부분 진행되었으나 BTSE/M-PE의 경우 뚜렷한 백청 발생이 관찰되지 않았다. 168시간 경과 후의 BTSE/MEA 시편은 백청이 부분적으로 발생하였으며 본 연구에서 검토한 실란계 화합물/수지 시편 중에서는 BTSE/M-PE (>ATS/M-PE>MMS/M-PE)가 가장 우수한 내식특성을 나타내었다. 앞서 실란단독 코팅의 경우에서도 BTSE가 가장 우수한 내식특성을 보였고 또한, 수냉각 처리에도 거의 영향을 받지 않으므로 자동차용 강판의 크로메이트 처리 대체 방안으로서는 환경친화형 강판 개발의 가능성을 확인할 수 있었다.

3.3. 유기피복강판의 플라즈마처리

플로로카본 플라즈마처리는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 비극성 고분자의 표면층에 불소화층을 형성하게 한다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 이러한 표면층 불소화는 물질간의 접촉력을 저하시키지만 불소의 강한 소수 특성으로 인하여 재료의 젖음성을 현저히 저하시킨다. 따라서, 불소계 플라즈마 처리에 의해 유기피복강판의 표면 소수성을 증가시킨다면 강판의 내식성 향상을 예측할 수 있다.

Table 1은 ESCA에 의한 원소함량 분석 결과로 플라즈마 처리 시간 (10, 25, 50초)의 증가에 따라 불소 함량이 다소 증가하는 경향을 보이나 처리시간에 크게 의존치 않고 탄소와 불소함량이 각각 45%와 55% 전후 임을 나타내었다. 플라즈마 처리시간에 증가에 따른 불소함량의 미미한 변화는 짧은 처리시간에 표면층의 개질 정도가 거의 포화상태가 되었음을 의미하고 처리시간이 증가하면 분해가 일어난다는 보고와 잘 일치한다.¹¹⁾ Fig. 6에서는

1 μm정도의 두께로 M-PE가 코팅된 유기피복강판의 플라즈마 처리 (25초) 전후의 high resolution C1s 영역(takeoff angle: 90°)의 curve fitting결과를 나타낸다. 플라즈마 처리 전의 유기피복강판의 표면은 폴리에틸렌의 구조로부터 285 eV에서 중성탄소에 기인하는 강한 단일피크를 나타내는 반면, 플라즈마 처리 후에는 높은 결합에너지에서 새로운 여러 개의 피크가 존재함을 보여준다. 원소함량 분석 결과로부터 CF₃H 플라즈마 처리 후에 시편표면층은 C과 F로 구성되어 있고 C-C, CF, C-CFn 그리고 CF-CFn로 존재하고 있음을 의미한다.^{11,14)} 이러한 결과를 토대로 유기피복강판의 표면층은 C-C (285 eV), CF-C (287 eV), C-CF (289.5 eV) 그리고 CFn-CF (292 eV)로 이루어져 있음을 알 수 있다. 불소계 플라즈마 처리 전후의 강판의 물에 대한 접촉각 측정된 결과 처리 전에는 접촉각이 100°였으나 처리 후에는 120°로 증가함으로써 시편표면의 소수성이 증가하였음을 알 수 있었다.

플라즈마 처리에 의한 표면층 불소화가 강판의 내식특성에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 염수분무 실험을 실시하였다. SEM의 플로린 mapping측정 결과로부터 플라즈마처리 후의 시편표면층에 플로린이 균일하게 분포하고 있음을 확인하였다. Fig. 7에서는 플라즈마처리 (10초) 전후의 유기피복 강판의 염수분무시험 결과로 72시간 경과

Table 1. Atomic ratio of F1s/C1s of CF₃H plasma-treated steel sheets as a function of treatment time

Treatment time (sec)	10	25	50
F1s/C1s	1.13±0.1	1.15±0.1	1.23±0.1

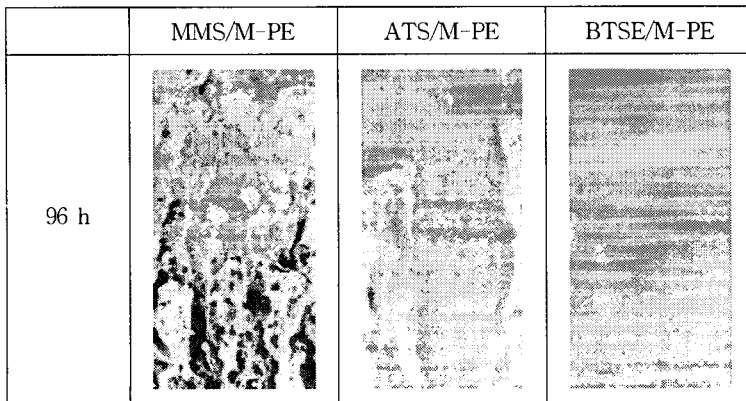


Fig. 5. Visual test of silane/M-PE double-coated steel sheets after 96 h in a salt fog chamber.

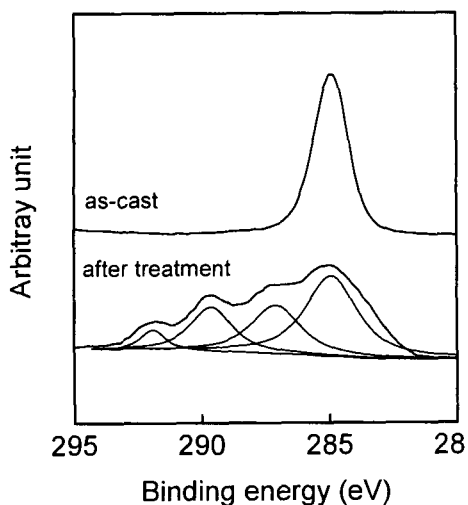


Fig. 6. High resolution C1s spectra of MPE-coated steel sheets taken at 90° before and after CF₃H plasma treatment of 25 sec.

시점의 강판의 적청정도를 나타내고 있다. 일반적으로 아연도금강판은 아연의 부식에 의한 백청현상에 이어 강판의 부식에 기인하는 적청현상으로 나타내는데 플라즈마 처리 전의 시편에서는 72시간 염수 분무결과, 50%이상의 표면적에서 적청이 진행되고 있음을 보여준다. 반면에 플라즈마 처리 후의 시편에서는 20%내외의 초기 적청이 발생하였다. 이러한 결과는 플로로카본 플라즈마처리에 의한 표면층의 불소화에 따른 소수성화는 수분의 침투를 지연시켜 내식성을 향상 시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

환경 친화형 Cr-free 유기피복 강판의 개발을 위하여 인산염처리 강판에 실란계 화합물/수지 복합계의 코팅과 불소계 플라즈마처리를 통한 강판의 내식 특성을 검토하였다. 반응성 실란 화합물(BTSE)와 수지의 복합코팅은 강판의 내식특성을 현격히 증가시켰고 불소계 플라즈마 처리는 유기피복 강판의 표면층에 불소 층을 형성하므로써 표면 불소층의 소수특성에 기인하여 강판의 내식 특성이 향상되었다. 이러한 결과는 자동차, 가전제품 등에 다양이 적용되고 있는 크로메이트 처리 강판의 환경유해성에 기인한 서구 각국의 크로메이트 사용 규제 움직임에 대하여 우수한 내식 특성을 가진 환경친화형 무크롬 철강제품의 개발에 도움이 되리라 생각된다. 차후, 상압 플라즈마 장치를 이용한 불소계 고분자를 강판 표면에 중합하는 등의 연구를 진행하여 연속조업공정에 적용성을 검토할 것이다.

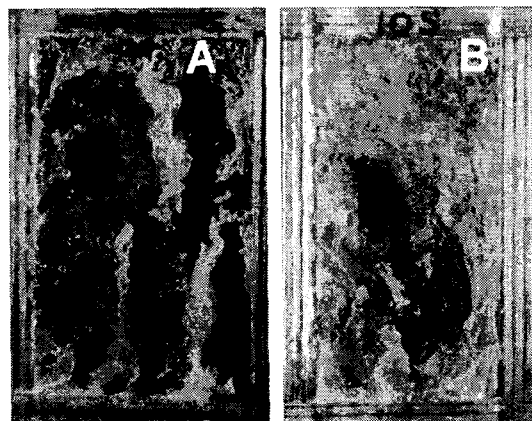


Fig. 7. Visual test of pure (A) and 10 sec CF₃H plasma-treated (B) samples after 72 h in a salt fog chamber.

감사의 글

본 연구는 2002년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Foley, R. T., 1977, Corrosion and metal artifacts: A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists, special publication 479, NBS, Washington DC, 67-76pp.
- 2) 박찬섭, 정용균, 장삼규, 2001, 수지피복 강판의 제조와 응용, 고분자 과학과 기술, 12(5), 660-675.
- 3) van Ooij, W. J., 1985, Industrial Adhesion Problems, Orbital Press, Oxford, UK, 75-95pp.
- 4) Hara, T., M. Ogawa and M. Yamashita, 1982, Chromium-free type chemical conversion treatment for galvanized steel sheet, Nippon Kokan Tech. Report, 34, 49-54.
- 5) Kim, H. J., 1994, Development of a new organic composite coated steel sheet with high corrosion resistance, Surf. Coatings Technol., 70, 37-41.
- 6) Honstro, S. E., J. Karlsson, W. J. van Ooij, N. Tang and H. Klang, 1996, Paint adhesion and corrosion performance of chromium-free pretreatments of 55%Al/Zn coated steel, J. Adhesion Sci. Technol., 10, 883-870.
- 7) Aramaki, K., 2000, The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on

- iron corrosion at scratched surfaces, *Corros. Sci.*, 42, 1975-1991.
- 8) Sabata, A., W. J. van Ooij and R. J. Koch, 1993, The interphase in painted metals pretreated by functional silanes, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7(11), 1153-1159.
- 9) Yuan, W. and W. J. van Ooij, 1997, Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates, *J. Coll. & Int. Sci.*, 185, 197-205.
- 10) 이원기, 2002, 표면개질을 통한 미생물합성 폴리에스테르의 효소분해속도 조절, *한국환경과학회지*, 11(12), 1315-1320.
- 11) Ryou, J.H., C. S. Ha, J. W. Kim and W. K. Lee, 2003, Control of enzymatic degradation of microbial polyesters by plasma modification, *Macromol. Biosci.*, 3, 44-50.
- 12) Biederman H. and D. Slavinska, 2000, Plasma polymer films and their future prospects, *Surf. Coat. Technol.*, 125, 371-376.
- 13) Lin, Y., H. Yasuda, M. Miyama and T. Yasuda, 1996, Water barrier characteristics of plasma polymers of perfluorocarbons, *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 1843-1851.
- 14) Walker, M., K. Baumgartner, M. Ruckh, M. Kaiser, H. W. Schock and E. Rauchle, 1997, XPS and IR analysis of thin barrier films polymerized from C_2H_4/CHF_3 ECR-plasmas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 717-722.