

초극세형 폴리프로필렌부직포의 플라즈마를 이용한 표면개질

이윤웅* · 주창환¹

* 삼성정밀화학(주) 기술연구소, 충남대학교 공과대학 섬유공학과

Surface Modification of Polypropylene Meltblown(PPMB) Nonwovens by Plasma Treatment

Youn Eung Lee* and Chang Whan Joo¹

* Samsung Fine Chemicals Co. Ltd., R&D Center, Daejeon, 305-380, Korea
Dept. of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received June 8, 2005/Accepted December 27, 2005)

Abstract—On the purpose of surface modifications of polypropylene meltblown(PPMB) nonwovens, PPMB nonwovens were treated in the plasma system by oxygen atmosphere with different treatment time and discharge power. Dimensional change and physical properties of the treated nonwovens were evaluated. Contact angles onto PPMB nonwovens about water and methyleneiodide were measured and surface energies were calculated by Owen's method. As the results, microcraters were observed on the surface of treated nonwovens. Tenacity and breaking strain of PPMB nonwovens decreased with increasing treatment time and discharge power. Surface energy of PPMB nonwovens increased by plasma treatment. Meanwhile, the friction static voltage and dyeability of PPMB nonwovens have enhanced to some extent by oxygen plasma treatment due to the improvement of surface hydrophilicity.

Keywords : plasma treatment, polypropylene meltblown(PPMB), nonwoven, surface energy, friction static voltage

1. 서 론

최근 멜트블로운(meltblown) 부직포는 정밀여과재, 오일흡수재 및 전지분리막에 널리 이용되며, 유연성, 드레이프(drape)성, 통기성이 우수하여 병원용을 비롯하여 산업용 섬유 전반의 기본소재로 용도가 계속적으로 확대되고 있다. 특히, 초극세 섬유 제조가 가능한 멜트블로잉공법에서 폴리프로필렌은 가장 일반적으로 사용되며 제조원가가 낮으면서 물성이 우수한 부직포를 제조할 수 있다^{1~5)}. 그러나, 폴리프로필렌 멜트블로잉(PPMB) 부직포는 고효율 여과재나 반도체 닦음천(wipe) 등의 용도로 사용하기에 흡수성이 미흡하고, 공기나 물의 투과

도가 낮고 닦음천의 경우 섬유표면에 미생물이나 세균의 번식이 가능하기 때문에 위생에 문제가 발생된다.

따라서, 일반적인 섬유와 스펀본드부직포는 기능성 향상을 위해 첨가제로 금속분말을 폴리프로필렌 수지에 혼합하여 방사한다. 그러나, PPMB 부직포 제조에서 첨가제 사용은 초극세 섬유형성으로 섬유 불균일과 방사구의 막힘 현상 등의 문제점이 있어, 부직포 제조 후 가공처리로 기능성과 표면활성을 향상시키기 위하여 그라프트(graft) 중합 또는 수지코팅을 하게 된다. 이중 그라프트 중합⁶⁾은 공정시간이 길고 처리조건이 어려운 단점이 있다. 한편, 플라즈마처리⁷⁾는 형태안정성이 부족한 PPMB 부직포의 벌키성에 영향을 주지 않고 표면개질의 효과가 큰 것으로 보고되고 있다. 또한, 산소 플라즈마처리^{8~10)}된 직물에 황산구리, 염화나트륨

¹Corresponding author. Tel.: +82-42-821-6619; Fax: +82-42-822-0822; e-mail: changjoo@cnu.ac.kr

과 같은 금속염 수용액을 처리하면 섬유표면에 금속이온이 결합하여 친수성과 전기전도성 및 항미생물성 등의 기능향상의 효과를 얻게 된다^{11,12)}.

멜트블로운공법은 기존의 합성섬유의 방사시스템을 변형한 부직포 제조기술로 현재까지 단일 방사공정에서 가장 극세한 섬유(1 μ m)의 대량생산이 가능하다. 특히 범용적으로 사용되는 폴리프로필렌부직포는 흡수성과 염색성의 결핍 및 정전기 발생으로 용도확대와 고부가가치화의 측면에서 많은 문제점을 가지고 있다. 이런 단점을 개선하기 위하여 첨가제 부여의 원료합성, 섬유단면의 이형화, 복합방사화 및 섬유표면의 개질 등 많은 연구가 다각적으로 행하여지고 있다^{12~15)}.

이들 중에서 표면개질은 일반적으로 후가공 공정이나 최종 성형단계에서 응용되므로 기존의 공정을 크게 변형하지 않고 처리가 가능하여 이에 대한 연구가 직물과 편물의 부가가치 창출면에서 많은 관심을 갖고 있다. 특히, 표면개질법으로 저온 플라즈마를 이용한 섬유가공은 건식공정으로 폐수에 의한 환경오염이 없으며 에너지의 절약효과가 큰 이점이 있다. 이상과 같이 직편물 섬유제품의 플라즈마처리는 이미 널리 행해지고 있는 실정이다.

그러나, 반도체와 환경산업에 소재부품으로 널리 이용되는 초극세형 섬유집합체인 멜트블로운부직포에 대한 플라즈마처리에 의한 표면특성에 관한 연구는 아주 미흡한 실정이다. 따라서, 본 논문은 PPMB부직포의 기능성 향상에 의한 용도확대 목적으로 플라즈마의 처리조건에 따른 부직포의 표면구조, 친수성, 염색성 및 대전방지성 등의 물성 변화와 금속이온 첨가에 따른 이들의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료

사용된 시료는 (주)크린앤사이언스에서 생산되는 기본중량이 28g/m²인 폴리프로필렌 멜트블로운부직포로 용융지수(MI)가 850dg/min로 제조된 것을 사용하였다. 또한 접촉각 측정용 시편은 부직포를 캘린더링기를 사용하여 공급속도를 6m/min, 처리온도를 125℃로 하고 선압은 20kg/cm로 제조하였다. 제조된 시료는 25cm×25cm 크기로 절단하고 아세톤으로 세정한 후 건조기에서 90℃로 30분간 건조하였다.

2.2 플라즈마 처리조건

멜트블로운부직포의 플라즈마처리는 Fig. 1과 같은 주파수 13.56 MHz의 글로우 방전기를 사용하였다. 반응기의 내부압력을 60m Torr, 방전력은 20W, 50W, 70W, 100W이고, 처리시간은 각각 1분, 5분, 10분, 20분 동안 처리하였으며, 처리가스는 산소로 공급속도는 10ml/min이었다. 한편, 제조된 시료는 플라즈마처리 후 특성실험을 위해 밀봉하였다.

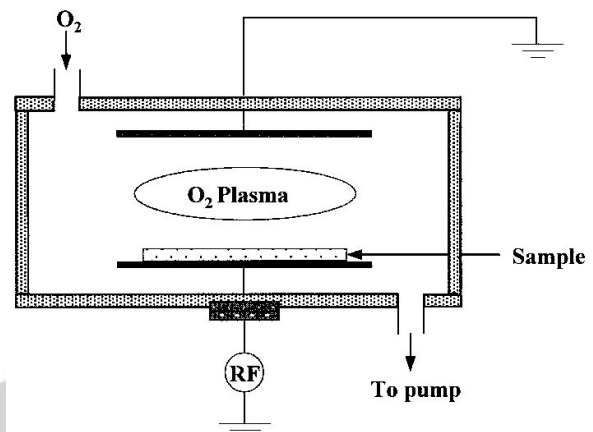


Fig. 1. Schematic diagram of the RF plasma system.

2.3 구조 및 물성측정

2.3.1 표면분석 및 열적특성

플라즈마처리된 부직포를 1cm×3cm로 각각 2개 채취하여 Nicolet사의 모델 Magma-IR 560형 시험기로 사용하였다. 시료의 열적특성은 Dupont사의 모델 2910형 DSC를 사용하여 승온속도를 10℃/min으로 하여 용융온도와 용융열을 측정하였다.

2.3.2 형태안정성과 인장특성

PPMB부직포의 수축율(SR)은 플라즈마 처리전의 길이(L_o)와 처리후의 길이(L_p)를 측정하여 식(1)을 사용하여 계산하였다. 또한, 중량감소율(WR)은 플라즈마 처리전의 중량(W_o)과 처리후의 중량(W_p)을 디지털 저울로 측정하여 식(2)으로 계산하였다.

$$SR (\%) = \frac{L_o - L_p}{L_o} \times 100 \quad (1)$$

$$WR (\%) = \frac{W_o - W_p}{W_o} \times 100 \quad (2)$$

인장특성은 ASTM 5735 시험법에 따라 PPMB부직포를 기계방향과 크로스방향으로 각각 절단한 후 인장시험기(Instron 4467형)를 사용하여 실험한

였으며, 이때 실험조건으로 인장속도는 50mm/min으로 하였다.

2.3.3 접촉각 및 표면에너지

Erma Optical Works사의 모델 20980형 접촉각 시험기를 사용하여, 0.02cc의 증류수와 메틸요오드(CH₂I₂) 방울을 각각 시료에 떨어뜨린 후 10초 이내에 접촉각을 측정하였다. 한편, 플라즈마처리된 PPMB부직포에서 흡수특성을 조사하기 위해서는 측정된 증류수와 메틸요오드의 접촉각을 식(3)과 식(4)를 이용하면, 부직포의 극성에너지와 분산에너지는 계산되고 이들의 합으로 전체 표면에너지를 나타낸다.

$$\gamma_s^h = \left(\frac{1 + \cos \theta_{\text{water}}}{0.175} - \frac{1 + \cos \theta_{\text{methyleneiodide}}}{0.3787} \right) \quad (3)$$

$$\gamma_s^d = (5.771 - \sqrt{\gamma_s^h \times 0.162})^2 \quad (4)$$

여기에서 γ_s 는 전체 표면에너지이고, γ_s^d 는 분산에너지이며, γ_s^h 는 극성에너지이다.

2.3.4 염색조건과 염색성

플라즈마 처리된 부직포와 미처리된 부직포는 증류수와 옥비를 1:50으로 하여 아세트산 3%로 95℃에서 1시간 처리 후, 포름산 3%를 가하여 30분 동안 95℃로 처리하였다. 그리고 염색을 70℃로 내리고 Ciba사의 산성매염염료인 Neolan Yellow 1.5%와 중크롬산 칼륨(K₂Cr₂O₇) 1.5%를 가하여 1시간 처리하여 염색하였다. 염색된 시료는 1.5%의 세제로 15분간 세정하고 건조한 후, 염색성을 확인하기 위해서 컴퓨터 칼라매칭(CCM)시스템으로 분석하여 Hunter법으로 색차(ΔE)를 구하였다.

2.3.5 황산구리처리와 마찰 대전압 측정

플라즈마처리 후 90℃의 증류수에 Hydroxylamine sulfate(NH₂OH)₂SO₄ 0.2M/ℓ와 Cupric(II) sulfate(CuSO₄) 0.2 M/ℓ를 녹인 후 멜트블로운부직포를 20분간 침지시킨 후에 건조기에서 100℃, 50분간 건조하고 다시 증류수에 수세한 후 건조기에서 100℃, 50분간 다시 건조하였다. 한편, 마찰 대전압은 10cm×10cm 시편을 Kanebo Engineering사의 정전기시험기로 실험조건은 표준상태로 10회 마찰시켜 대전압을 측정하였고, 같은 조건으로 5회 반복하여 마찰 대전압을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면구조 분석

PPMB 부직포의 산소 플라즈마처리로 표면에 도입된 기능기는 Fig. 2에 나타난 적외선 분광곡선의 피크로부터 분석하였다. Fig. 2(a)는 플라즈마 미처리된 부직포의 피크들이고, (b)는 50W, 10분 처리된 것이고, (c)는 100W, 20분 처리된 것이다. 특히 3400cm⁻¹에서 하이드록실기, 1170cm⁻¹에서 C-O기의 스트레치가 관찰되었다. 1715cm⁻¹에서는 알데히드, 에스테르 등에 의해 피크가 발생되었다. 적외선 분광곡선을 종합적으로 분석해보면, 미처리의 경우 기능기들은 거의 나타나지 않으나, 플라즈마처리가 된 (b)와 (c)의 그림에서 기능기를 나타내는 피크가 커진 것을 알 수 있다. 이것으로 카르복실기, 하이드록실기, 알데히드기, 에스테르기 등의 관능기 도입을 확인할 수 있다.

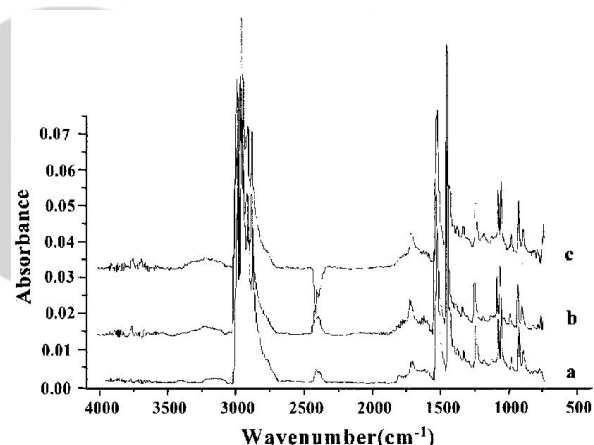


Fig. 2. FTIR-ATR spectra of O₂ plasma treated PPMB nonwovens. (a: untreated, b: 50W, 10min treated, c: 100W, 20min treated)

3.2 열적 특성

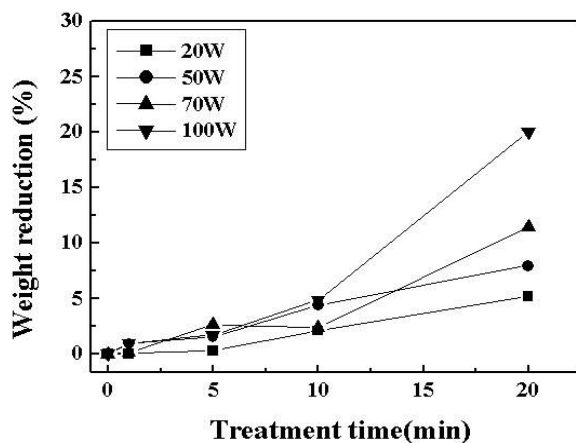
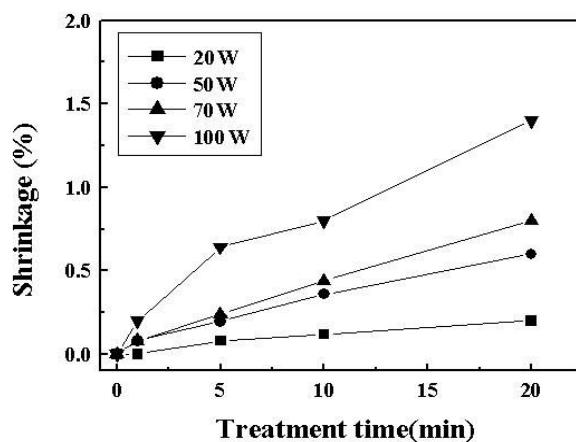
PPMB부직포의 DSC 측정결과를 Table 1에 나타내었다. 미처리와 처리된 부직포의 열적 특성은 크게 변화하지 않았다. 미처리시 용융온도는 161.8℃이고 용융열이 90.23J/g이며, 20W, 1분의 경우 용융온도가 161.01℃이고, 용융열은 86.15J/g으로 낮아지고, 또한, 100W, 20분의 경우 용융온도가 159.12℃로서 2.76℃ 낮아지고 용융열은 80.61J/g으로 약 10J/g 정도 감소하였다. 이와 같은 용융온도와 용융열 감소는 섬유표면에서 분자절단으로 취화가 발생하는 것으로 판단된다.

Table 1. Influence of plasma treatment on the thermal properties of PPMB nonwovens

Treatment condition	Melt temperature(°C)	Heat capacity(J/g)
Untreated	161.88	90.23
20W, 1min	161.01	86.15
100W, 20min	159.12	80.61

3.3 형태안정성

플라즈마처리된 PPMB부직포의 중량감소와 감소율을 방전력과 처리시간에 대해 비교 분석하였다. Fig. 3은 방전력 변화에서 플라즈마 처리시간에 대한 중량감소율을 도식화한 것으로, 전반적인 경향은 산소 플라즈마의 처리시간과 방전력이 강해짐에 따라 중량감소율은 증가하고, 처리시간이 길어지면 감소율은 더욱 커진다. 100W, 20분 처리한 경우 최대 20%의 중량감소를 나타내며, PPMB부직

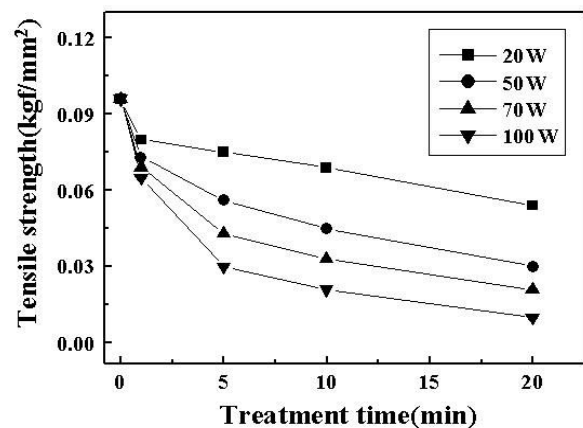
**Fig. 3.** Effect of plasma treatment on weight reduction of PPMB nonwovens.**Fig. 4.** Effect of plasma treatment on shrinkage of PPMB nonwovens.

포의 중량감소가 크게 증가하는 것은 부직포내의 섬유직경이 약 1~2 μ m 정도로 작아서 비표면적이 크므로 일반적인 섬유나 필름보다는 플라즈마 처리효과가 큰 것으로 판단된다.

Fig. 4는 플라즈마의 방전력과 처리시간에 대한 기계방향의 수축률을 나타낸 것이다. 플라즈마 처리 후 부직포의 수축은 방전력에 따라 증가한다. 일반적으로 MD방향과 CD방향의 수축률은 작게 나타났으며, 100W, 20분 처리의 경우 수축은 MD방향이 CD방향보다 크게 나타났다. 또한 처리시간이 길어지면 수축이 급격히 크게 발생하는 것은 초극세섬유의 절단이 빈번히 발생하여 부직포내의 섬유간 접촉효과가 감소하기 때문이다.

3.4 인장특성

Fig. 5는 PPMB부직포의 인장강도, Fig. 6은 절단신도, Fig. 7은 인장탄성률을 나타내었다. 멜트블로운부직포의 인장강도는 MD방향과 CD방향이 유사하게 나타났으나, 절단강도의 경우 CD방향이 MD방향보다 현저히 낮게 나타났다. 이것은 CD방향의 섬유배열이 상대적으로 적어서 나타난 현상으로 생각된다. 그리고 플라즈마 처리시간이 길어지고 방전력이 강해지면 인장강도는 크게 감소하였다. 장시간 처리에서는 섬유절단으로 인장강도와 절단신도가 크게 감소하며, CD방향이 MD방향보다 절단신도의 감소가 현저히 크게 나타났다. 이는 플라즈마처리로 인하여 섬유간의 접촉점이 절단되거나 섬유의 분자취화로 섬유자체의 강도와 신도가 감소한 것으로 판단된다. 한편, 인장탄성률은 플라즈마 처리시 다소 감소경향을 나타내며, 이것은 산소 플라즈마처리가 부직포의 벌키성에는 크게

**Fig. 5.** Effect of plasma treatment on tensile strength of PPMB nonwovens.

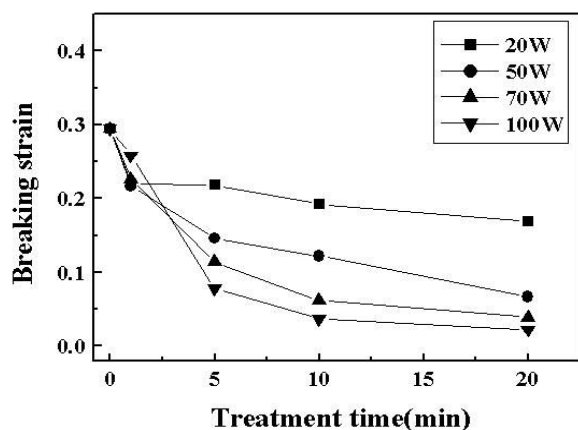


Fig. 6. Effect of plasma treatment on breaking strain of PPMB nonwovens.

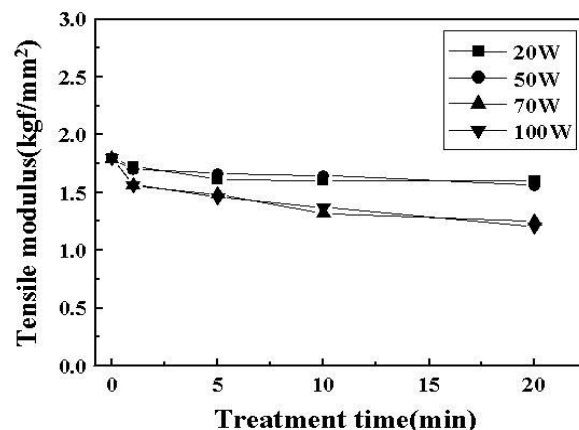


Fig. 7. Effect of plasma treatment on tensile modulus of PPMB nonwovens.

Table 2. Surface energy of PPMB nonwovens by plasma treatment

Discharge power(W)	Treatment time(min)	Polar energy(ergs/cm ²)	Dispersive energy(ergs/cm ²)	Surface energy(ergs/cm ²)
Untreated		0.70	31.76	32.46
20	1	17.32	25.98	43.30
	5	15.33	26.39	41.72
	10	18.43	25.76	44.19
	20	19.81	25.50	45.31
50	1	20.36	25.41	45.77
	5	20.68	25.35	46.03
	10	20.44	25.39	45.83
	20	20.97	25.29	46.26
70	1	21.78	25.15	46.93
	5	23.71	24.82	48.53
	10	24.57	24.68	49.25
	20	26.34	24.40	50.74
100	1	31.83	23.59	55.42
	5	30.97	23.71	54.68
	10	30.99	23.71	54.70
	20	31.22	23.68	54.90

영향을 주지 않고 부직포 표면섬유에 국한되어 영향을 주기 때문이다.

3.5 접촉각과 표면에너지

Fig. 8은 플라즈마 방전력과 처리시간에 대해 물과 메틸요오드의 접촉각을 도시하였다. PPMB부직포의 물에 대한 접촉각은 미처리의 경우 95°이며, 플라즈마처리를 하면 접촉각은 크게 감소하였다.

플라즈마 처리시간과 방전력과의 영향을 보면 방전력이 강해지고 처리시간이 길어지면 접촉각은 크게 감소한다. 특히, 방전력 증가는 접촉각이 더욱 감소하여 처리시간보다 영향이 큰 것으로 보인다.

그리고 메틸요오드의 경우 미처리시에 49°이며 플라즈마를 처리하면 접촉각이 감소하는 경향이지만, 물에 대한 접촉각보다 크게 나타났으며 접촉각의 감소는 작았다. 이와 같이 산소 플라즈마처리를 하면 표면의 친수성이 커지고 섬유표면에 미세균열(microcrator)의 크기와 수가 증가하여 접촉각이 감소하는 것으로 판단된다¹⁵⁾. 특히, 100W, 5분과 10분, 20분 처리의 경우 메틸요오드의 경우 접촉각이 20°이하로 감소하는 것은 앞서의 고찰과 같은 이유로 생각된다. 또한 Table 2는 플라즈마처리에 방전력과 처리시간에 따른 표면에너지를 나타낸 것이다. 일반적으로 표면에너지는 산소 플라즈마처리로 현저히 증가하며, 이러한 극성에너지의 증가는

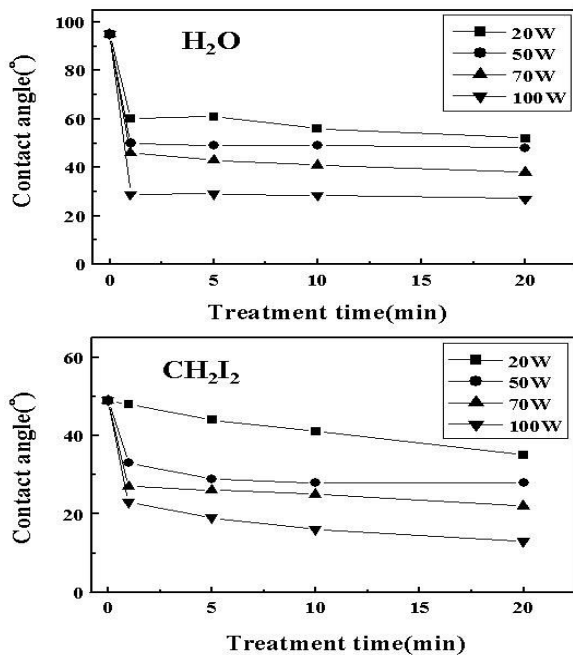


Fig. 8. Relationship between contact angle and treatment time for PPMB nonwovens.

플라즈마처리된 PPMB부직포 표면에서 섬유구조 변화로 관능기의 활성이 높아지기 때문이다.

3.6 염색특성

플라즈마처리된 PPMB부직포를 Ciba사의 산성매염료 Neolan Yellow로 염색 후 CCM시스템으로 분석한 색차를 처리조건별로 Fig. 9에 나타내었다.

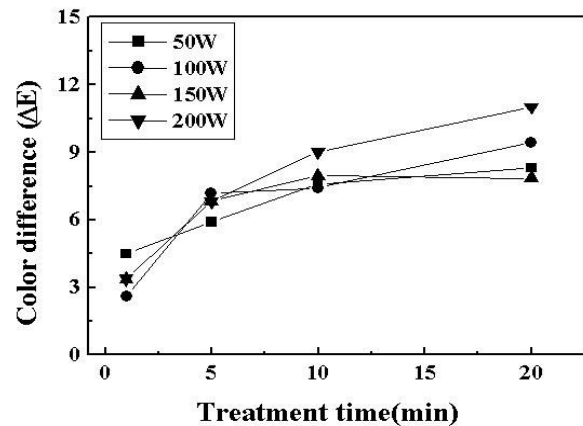


Fig. 9. Effect of plasma treatment on the color difference of PPMB nonwovens.

전체적인 경향은 플라즈마 처리시간과 방전력이 증가함에 따라 색차는 비례적으로 증가하며, 특히 방전력보다는 처리시간의 영향이 큰 것으로 나타났다. 이 결과는 산소 플라즈마처리로 PPMB부직포 표면에 활성기가 형성되어 염료의 염착좌석을 증가시켜 염색성이 향상된 것에 기인한다. 따라서, 폴리프로필렌 섬유의 표면에 친수기의 그래프트(graft)공정 없이도 산소플라즈마 처리로 PPMB부직포의 염색성의 향상이 가능한 것으로 판단된다.

3.7 구리이온에 대한 표면구조와 대전압 특성

Fig. 10은 구리이온 도입에 대한 처리시간에 따른 PPMB부직포를 구성하는 섬유의 표면사진을 나

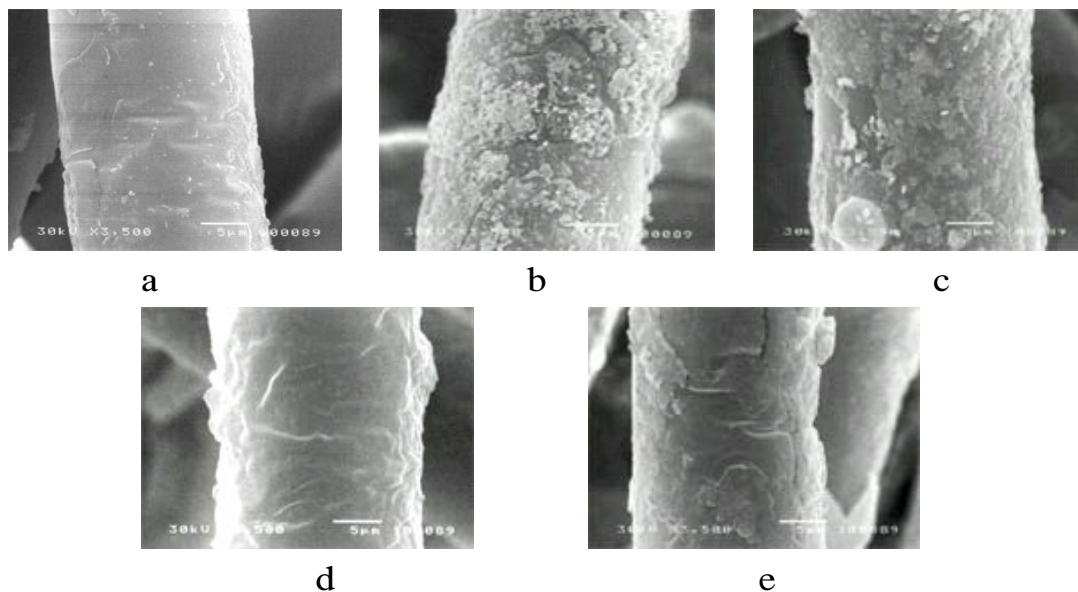


Fig. 10. Microphotographic view of copper coating on PPMB nonwovens.
(a: untreated, b: 1min, c: 3min, d: 6min, e: 9min)

타낸 것이다. 플라즈마 전처리의 영향을 확인한 결과, 전처리를 하지 않은 경우 표면에 특별한 변화는 없으며, 작은 알갱이들이 표면에 붙은 형태를 보이며, 또한 표면이 대체적으로 매끄러웠다.

그러나 플라즈마 전처리를 한 경우, 섬유표면에서 전체적으로 크고 작은 알갱이들이 나타났고, 구리 이온욕에 6분 처리한 경우 작은 알갱이의 관찰은 어려우나 전체적으로 구리이온이 코팅된 것을 볼 수 있다. 이것으로 플라즈마 처리된 PPMB부직포를 구리이온 수용액에서 6분 이상 처리하면 섬유표면에 구리이온이 균일하게 코팅되는 것이 확인되었다.

한편, 플라즈마 처리한 PPMB부직포를 황산구리 용액에 침지시켜 구리이온을 섬유표면에 도입시켜 대전압을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 미처리된 PPMB부직포의 대전압은 198.2mV이며, 플라즈마를 처리하면 169.7mV이다. 플라즈마 처리후 황산구리를 처리하면 대전압은 낮은 방전력에서는 플라즈마만을 처리한 경우와 유사하게 나타났으나, 플라즈마 처리시간이 길고 방전력이 강해지면 대전압은 더욱 감소한다. 이것은 접촉각에 대한 결과 분석에서 방전력이 강할수록 표면에너지가 더욱 증가하는 것을 고려하고, 황산구리 처리시 강한 방전력으로 플라즈마처리하면 금속이온의 부착성이 향상되는 것을 나타낸다. 따라서 플라즈마 처리시간이 길고 방전력이 강할수록 구리이온이 더욱 부착하여 대전압은 상대적으로 낮아지는 경향이다.

Table 3. Static voltage of PPMB nonwovens treated copper sulfate after plasma treatment

Treatment time(min)	Discharge power(W)			
	20	50	70	100
Untreated	198.0	198.0	198.0	198.0
1	182.0	174.4	173.9	168.4
5	174.4	166.8	166.4	161.0
10	175.6	152.1	155.1	153.0
20	174.4	150.0	150.5	146.0

4. 결 론

초극세섬유로 구성된 PPMB부직포의 인장특성, 접촉각 및 마찰 대전압 등에 대한 산소 플라즈마 처리효과를 실험적으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마처리에 의해 부직포의 표면에는 미세균

열이 발생하고 이는 플라즈마의 표면 에칭(etching)효과에 기인한 것이다.

2. PPMB부직포의 인장특성은 플라즈마 처리시간과 방전력이 증가함에 따라 섬유표면의 산화와 분자쇄의 절단 및 섬유간 결합점의 절단으로 감소된다.
 3. 산소 플라즈마처리로 PPMB부직포 표면의 친수성과 염색은 일반적으로 증가하는 경향을 나타낸다.
 4. 플라즈마처리에 따른 정전기 대전압은 감소하는 경향을 보이며 이는 부직포에 플라즈마처리와 황산구리처리로 구리이온이 도입되어 전기전도성이 향상되었기 때문이다.
- 이상의 결론으로 최근 산업용 섬유소재로 널리 사용되는 초극세섬유 PPMB부직포의 흡수성, 대전성 및 염색성 등의 성능개선을 위해서 적절한 조건에서의 플라즈마처리는 유용한 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. K. J. Choi, J. E. Spruiell, J. F. Fellers, and L. C. Wadsworth, Strength Properties of Melt-blown Nonwoven Webs, *Polymer Eng. and Sciences*, **28**(2), 81-89(1988).
2. K. Johnsen, S. Kirilhorn, K. Olofsen, K. Redford, and A. Stori, Modification of Polyolefin Surfaces by Plasma-Induced Grafting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**(10), 1651-1658(1996).
3. F. Yuhai, Z. Jianchul and S. Meiwu, Surface Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Corona-Treated Poly(ethylene terephthalate) Fabric, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**(7), 1161-1164(1999).
4. S. Carlotti and A. Mas, Improvement of Adhesion of PET Fibers to Rubber by Argon-oxygen Plasma Treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2321-2330(1998).
5. T. Hirotsu and P. Nugroho, Surface Coating Protective against Oxidative Plasma Etching of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**(12), 1049-1057(1997).
6. G. A. Johannes, F. C. G. Hermina, A. S. Hoffman, and J. Feijen, Introduction of Fundamental Groups on Polyethylene Surface by Carbon Dioxide Plasma Treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 969-982(1995).

7. T. A. Feild, Jr. and G. H. Fremon, *Textile Res. J.*, **66**(2), 195-204(1996).
8. S. Guruvenket, S. P. Vijayalakshmi, A. M. Raichur and G. Rao, Wettability Enhancement of Polystyrene with Electron Cyclotron Resonance Plasma with Argon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**(6), 1618-1623(2003).
9. N. Inagaki, K. Narushima and S. K. Lim, Effects of Aromatic Groups in Polymer Chains on Plasma Surface Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(1), 96-103(2003).
10. G. A. Johannes, F. C. Hermina, A. S. Hoffman, and J. Feijen, Introduction of Functional Groups on Polyethylene Surfaces by a Carbon Dioxide Plasma Treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**(8), 969-982(1995).
11. J. A. McCaulley and H. A. Goldberg, Composition Depth Profiles of Plasma-fluorinated Poly-(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**(5), 543-559(1994).
12. S. R. Matthews, Y. J. Hwang, M. G. McCord, and M. A. Bourham, Investigation into Etching Mechanism of Polyethylene Terephthalate (PET) Films Treated in Helium and Oxygenated-helium Atmospheric Plasmas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**(6), 2383-2389(2004).
13. D. Zhang, C. Sun and H. Song, An Investigation of Fiber Splitting of Bicomponent Meltblown/microfiber Nonwovens by Water Treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**(3), 1218-1226(2004).
14. Y. Chen and P. Liu, Surface Modification of Polyethylene by Plasma Pretreatment and UV-induced Graft Polymerization for Improvement of Antithrombogenicity, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**(5), 2014-2018(2004).
15. C. W. Joo and H. H. Choi, Effect of Plasma Treatment on the Properties of Spunbond Nonwovens, *J. Korean Fiber Soc.*, **38**(7), 342-350(2001).