

전자선조사에 의한 폴리프로필렌 섬유의 개질 및 염기성염료의 염착특성

김홍제¹ · 배진석[†]

¹한국봉제기술연구소 연구개발본부, 경북대학교 섬유시스템공학과

Evaluation of Dyeing Properties of Modified Polypropylene Fibers by Electron Beam Irradiation

Hongje Kim¹ and Jin-Seok Bae[†]

¹R&D Division, Korea Sewing Technology Institute, Daegu, Korea
Dept. of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: January 21, 2009/Revised: February 6, 2009/Accepted: February 16, 2009)

Abstract— Dyeing properties of hydrophobic polypropylene fibers using cationic dyes were investigated to improve dyeability by electron beam irradiation and sulfonic acid incorporation. The color strength of irradiated polypropylene fibers was examined according to the dyeing conditions including pH of dyebath, absorbed doses, and introduction of functional group to fiber substrate. The best dyeing result was obtained when sulfonic acid group incorporated polypropylene fibers after electron beam irradiation were dyed with cationic dyes at alkaline conditions and 30~75kGy irradiation ranges.

Keywords: polypropylene, electron beam irradiation, dyeing properties, cationic dyes

1. 서 론

폴리프로필렌 섬유는 올레핀계 고분자 섬유로 기계적 특성이 우수하나, 다른 합성섬유와는 달리 비중과 흡습성이 낮으며 구성분자가 탄화수소로 이루어져 있어 극성이 없고 소수성이 크며 극성오염물질에 대한 저항성이 매우 높아 카펫, 로프, 토목건축용 등 가구용 및 산업용 자재 용도로 많이 사용되고 있으며 의류용으로서의 사용이 제한되어 왔다^{1,2)}. 따라서 폴리프로필렌 섬유의 의류용으로서의 흡습성 및 염색성 결여의 단점을 해결하기 위한 연구³⁻⁵⁾가 지속적으로 진행되고 있으며, 이러한 단점이 해결 될 경우 폴리프로필렌 섬유는 타 섬유에 비해 많은 장점을 갖고 있기 때문에 그 수요는 급격히 증가할 것으로 예상된다. 특히 2000년대에 들어오면서 기능성 섬유에 대한 요구증대와 폴리프로필렌 섬유의 의류화의 요구에 부응하기 위하여 다양한 연구가 이루어지고 있다^{1,6)}.

폴리프로필렌 섬유의 개선을 위한 연구는 주로 물리 화학적 개질⁷⁻⁹⁾을 통한 연구가 주를 이루고

있다. 특히 의류화를 위한 염색성 개선 연구로, 폴리프로필렌 섬유에 적합한 새로운 염료의 합성 및 섬유기질의 물리 화학적 개질이 이루어지고 있다. 염료 합성의 경우에는 폴리프로필렌 섬유 자체가 극도의 소수성을 나타내므로 이러한 극소수성 섬유에 염료가 친화력을 가지게 하기 위하여 분산염료보다 더욱 소수성인 염료를 개발하고자 하는 연구¹⁰⁾가 진행되고 있다. 또한 물리 화학적 개질의 경우에는 그라프트 공중합을 통한 반응기 도입에^{11,12)} 관한 연구가 진행되고 있다. 그라프트 공중합 방식을 이용한 섬유 개질은 섬유에 라디칼과 같은 활성종을 도입하여 기능성 단량체와 섬유간의 화학적 결합을 유도하는 방식으로 섬유의 물리 화학적 성질을 개선하고자 노력하고 있다.

이번 연구에서는, 염기성염료를 이용하여 소수성 특성이 뛰어나 흡습성과 염색성이 낮은 성질을 가지고 있는 폴리프로필렌 섬유에 적용에서 염색성 향상을 위한 방법으로 공기 중에서 섬유에 전자선을 먼저 조사하는 전조사방식 및 숄폰산기 도입방식을 채택하였으며, 동일 농도 및 온도에 대하여

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-950-7281; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: jbae@knu.ac.kr

염착특성에 영향을 미칠 것으로 판단되어지는 염욕의 pH 및 전자선 조사 범위에 따른 염색가능성에 대하여 검토하였으며, 염착적용 가능성에 대한 공정의 최적조건을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에는 원동(주)(대만)에서 생산된 150denier의 폴리프로필렌 원사를 사용하여 횡편기 (SES 236 FF, Shimaseiki Co., Japan)로 편성(14gauge)한 직물을 사용하였다.

2.2 전자선 조사

본 실험에 사용한 전자빔가속기는 (ELV-4, Samsung Heavy Industry Co., Korea) 최대 가속에너지 1MeV의 전자선 가속기를 사용하였으며, 시료의 전자선 조사는 전류를 8.37mA로 컨베이어를 7.5m/min의 속도로 일정하게 이동시키며 공기 중에서 조사하였다. 이때 시료에 전자선을 반복 조사하여 총 흡수선량을 조절하였다.

2.3 염료 및 시약

염료로는 Aldrich Chemical로부터 구입한 염기성염료로 C. I. Cationic Blue 7, C. I. Cationic Orange 2, C. I. Cationic Green 4의 3종을 선정하였으며, 이들의 화학구조는 Fig. 1과 같다.

또한, 염색성 향상을 위하여 폴리프로필렌 섬유에 술폰산기 도입을 위한 조제로서는 1,4-dioxane (Junsei Chemical Co., INC.)과 ClSO₃H(Kanto Chemical Co., INC.)를 사용하였다.

2.4 염색

기본적으로 전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유의 염색조건은 다음과 같다. 폴리프로필렌 섬유 0.2g을

염기성염료 3% o.w.f의 농도로 욕비 500:1 및 boric acid, citric acid, sodium phosphate를 이용한 buffer solution을 이용하여 pH 4~12 조건에서 90℃에서 60분간 염색을 진행하였다. 염색과정 후 염색시료는 0.5g/l의 soaping agent를 사용하여 80℃에서 30분간 soaping한 후 수세, 건조하여 단순 흡착된 염료를 제거하였다.

2.5 염색성 평가

염색시료의 염색성 평가는 염색과정 및 산화발색 후, soaping과정을 거친 시료를 사용하여 측정하였다. 염색시료의 염색성과 관련한 색상강도 측정은 측색장치를 이용하여 10도 시야로 측정하고, 최대흡수파장에서 표면 반사율을 이용한 Kubelka-Munk식에 따라 K/S값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자선조사 처리에 의한 폴리프로필렌 섬유의 화학적 표면 변화

공기 중에서 폴리프로필렌 섬유에 전자빔을 비췌한 방사선이 조사될 경우 폴리프로필렌 섬유는 라디칼의 생성 및 전이로 인한 고분자 주쇄의 가교와 붕괴가 일어나게 되며 이때 공기 중에 있는 산소와 반응하여 화학적 변화가 발생하게 된다. 이때의 화학적 변화 중 OH, COOH, COO, COC와 같은 여러 형태의 화학적 활성종들이 새롭게 생성되는 것으로 알려져 있다^{13,14)}.

이에 전자선 조사 전후 폴리프로필렌 섬유의 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 분석을^{15,16)} 실시 후 파형분리(peak fitting)를 통하여, 전자선에 의한 화학적 표면 변화에 따른 소수성 폴리프로필렌 섬유에 염색이 가능한 염착좌석의 생성 여부를 확인하였다.

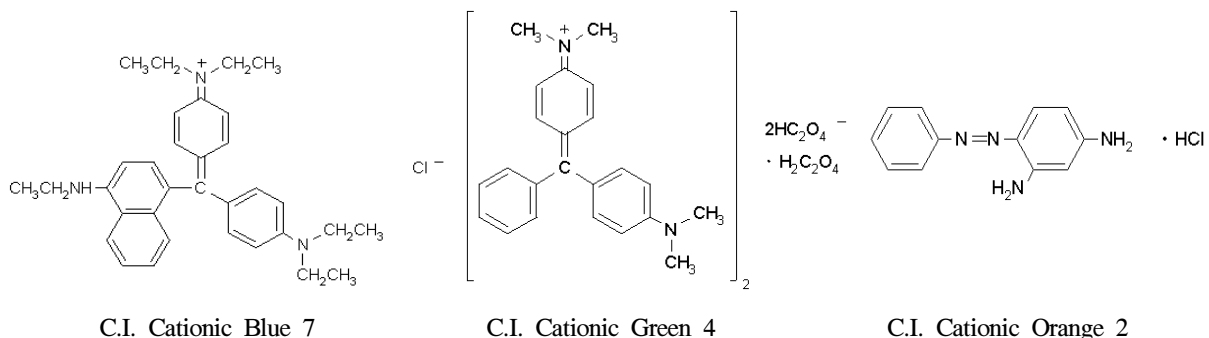


Fig. 1. Chemical structures of cationic dyes.

Table 1. Chemical composition of electron beam nonirradiated PP and irradiated PP from ESCA

Sample	Atomic percent(%)		
	C _{1s}	O _{1s}	S _{2p}
Original polypropylene (electron beam nonirradiated polypropylene)	99.14	0.86	0.000
Electron beam irradiated polypropylene (absorbed dose : 70.5kGy)	96.52	3.36	0.120

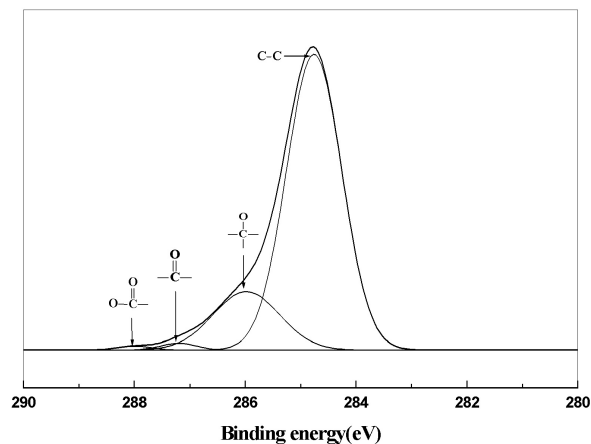


Fig. 2. Peak fitting of C_{1s} core level spectra of electron beam irradiated PP.

Table 1 및 Fig. 2에서와 같이, 전자선이 조사된 폴리프로필렌에는 4개의 서로 다른 peak들이 중첩되어 나타나는 결과를 확인할 수 있었다. Fig. 2에 나타난 결과로부터 중첩된 peak 최대값의 결합에너지(eV)는 각각 284.6eV, 286eV, 287.3eV와 288.2eV 값을 나타내고, 이러한 에너지 값을 통하여 섬유를 구성하고 있는 탄소와 산소원자가 어떤 형태로 결합되어 있는지를 추측할 수가 있다. 따라서 전자선 조사를 통해 나타난 폴리프로필렌 섬유의 결합에너지 형태는 C-C, C-OH/C-O-C, C=O 및 O=C-O의 형태로 결합이 되어 있을 때 나타나는 결합에너지의 형태와 비슷한 형태를 나타내고 있음을 확인할 수가 있었고, 이는 일반적으로 방사선이 고분자에 조사될 때 고분자에 형성되는 반응기와 동일한 반응기가 도입되었음을 알 수 있다. 이와 같이 전자선 조사를 통해 새롭게 도입된 반응기들은 소수성 폴리프로필렌 섬유의 염색성 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

3.2 전자선조사 처리에 의한 폴리프로필렌 섬유의 염색 특성

3.2.1 염욕의 pH에 따른 염색거동

Fig. 2의 결과로부터 공기 중에서 전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유는 라디칼의 생성 및 전이과

정을 통하여 카르복실기를 비롯한 몇 가지 반응기가 생성되는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 염료와 결합할 수 있는 염착좌석을 갖고 있지 않는 소수성 섬유인 폴리프로필렌 섬유의 염색성을 개선할 수 있는 유용한 반응기로 활용이 가능할 것으로 생각된다. 하지만, 카르복실기와 같은 반응기는 용액 내의 pH에 따른 해리 능력의 차이로 인하여 동일 조건에서 염색시 염욕의 pH에 따라 서로 다른 염색 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 따라서 이 실험에서는 70.5 kGy의 흡수선량으로 전자선 조사에 의해 반응기가 생성된 폴리프로필렌 섬유에 대한 pH에 따른 염기성염료의 염착 특성에 대하여 살펴 보았다. pH에 따른 염색시료에 대한 섬유 표면의 색상강도(K/S)를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보여 지듯이, 염색에 적용한 염료의 종류에 따라서는 색상강도의 값이 많은 차이를 나타내고 있는 것을 확인할 수가 있었다. 특히, C. I. Cationic Blue 7의 경우에는 C. I. Cationic Green 4와 C. I. Cationic Orange 2에 비하여 높은 색상강도를 나타내고 있는 것을 확인할 수가 있었다. 그러나, 염료에 따른 색상강도의 차이는 나타나지만 전자선이 조사된 폴리프로필렌에 대한 3종 염료의 염착특성은 염욕의 pH가 증가할수록 색상강도의

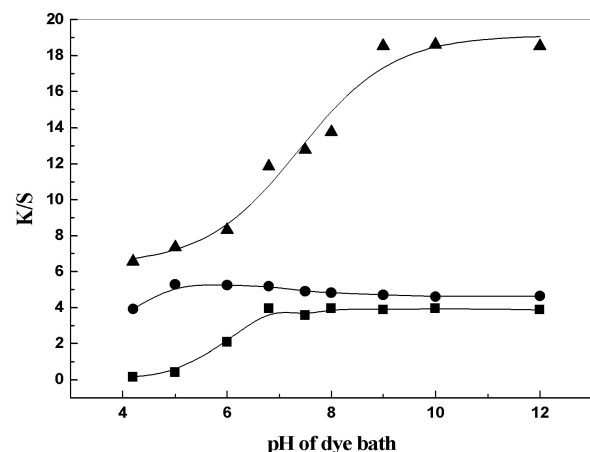


Fig. 3. Relationship between pH of dye bath and K/S values of electron beam irradiated PP dyed with C.I. Cationic Green 4 ■, C.I. Cationic Orange 2 ●, C.I. Cationic Blue 7 ▲ (dye conc. : 0.06g/l).

증가가 나타나며 pH 7부근에서 가장 높은 수준의 색상강도를 관찰할 수가 있었다. pH 7 이후에서는 염욕의 pH에 따른 염색성의 변화가 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이러한 염착거동은 전자선 조사에 따른 폴리프로필렌 섬유에 음전하를 가지는 카르복실기와 같은 염착좌석이 도입되어 pH가 산성 조건으로 갈수록 염욕내의 H⁺에 의해 상대적으로 섬유기질의 음이온기가 적어 양이온기를 가지는 염기성염료의 결합이 적고, pH가 알칼리 조건으로 갈수록 산성조건에 비하여 섬유기질이 상대적으로 많은 수의 음이온기를 가지고 있어서 양전하를 가지고 있는 염기성염료와의 정전기적 인력으로 인하여 염착률이 증가하는 것으로 이야기할 수 있다.

3.2.2 전자선의 흡수선량에 따른 염색거동

Fig. 3의 결과로부터 전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유는 염기성염료를 이용한 염색이 가능함을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사에 따른 폴리프로필렌 섬유기질에 염기성염료와 결합이 가능한 염착좌석이 새롭게 생성되었기 때문이라고 판단된다. 따라서 이 실험에서는 폴리프로필렌 섬유에 대한 전자선 흡수선량을 변화시켜 전자선에 따른 섬유기질에 생성되는 염착좌석에 따른 염착 특성에 대하여 살펴보았다. 이들 염색시료에 대한 표면의 색상강도(K/S)를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서와 같이, 전자선 흡수선량에 따라 염착과정에 따른 색상강도의 차이가 나타나는 것을 확인할 수가 있었다. 0~15 kGy 범위의 전자선 처리 조건에서는 염색시료의 색상강도 값이 낮은 수준으로 이루어 졌으나, 전자선 처리 조건의 범위가 30~75 kGy 범위로 점차 상승함에 따라 색상강도 값이 증가함을 알 수 있었다.

따라서 폴리프로필렌 섬유에 대한 전자선 흡수선량을 높은 범위에서 처리를 행하면 비교적 만족스러운 염색 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 이와 같이 전자선 흡수선량이 높을수록 색상강도가 증가하는 것은, 전자선 흡수선량에 따라 섬유기질 내의 카르복실기와 같은 음이온성의 반응기의 생성도 증가하기 때문에 양이온성의 염기성염료 분자가 섬유기질과의 결합하는 분자 수가 증가 때문으로 판단된다. 또한, 염색에 적용한 염료의 종류에 따라 차이를 보이고 있지만 전자선이 조사되지 않은 폴리프로필렌 섬유에도 염착현상이 이루어지고 있음을 확인할 수가 있었다. 이는 폴리프로필렌 섬유의 경우 비교적 산화되기 쉬우며, 자외선에 의한 지속적 노출이나 주변 온도변화 등에 의해 섬유를

구성하는 고분자 사슬에 부분적 산화가 발생하여 전자선이 조사가 되지 않은 소수성의 폴리프로필렌 섬유라고 하더라도 약간의 염착현상이 이루어지는 원인이 된다고 판단된다.

3.3 전자선조사 처리 폴리프로필렌 섬유의 술폰산기 도입에 따른 염색특성

3.3.1 술폰화 반응 및 ESCA 분석

앞선 실험에서 전자선 조사를 통하여 폴리프로필렌 섬유 내에 음이온성의 카르복실기와 같은 반응기와 같은 염착좌석을 도입하여 염기성염료를 이용한 염색특성을 확인하였다. 이 실험에서는 전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유의 염색성 향상을 위해 다른 화합물과의 반응성이 우수한 반응기를 섬유기질 내에 도입하고자 개환반응을 통한 술폰산기를 도입하고자 하였다.

전자선이 조사된(70.5 kGy) 폴리프로필렌 섬유에 술폰산기를 도입하기 위하여 각각 0.0005M ~ 0.2M 농도의 ClSO₃H가 혼합되어 있는 1,4-dioxane용매에 침지시켜 70℃에서 일정시간 반응을 진행하였다 (Scheme 1). 반응 완료 후 술폰산기가 도입된 폴리프로필렌 섬유는 ESCA (Electron Spectroscopy of Chemical Analysis) 분석을 통하여 술폰산기의 도입유무를 확인하였고, ESCA wide scan spectrum 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Table 2 및 Fig. 5에서 보여 지듯이, 술폰산기가 도입된 폴리프로필렌 섬유는 약 199eV와 168eV 근처에서 Cl_{2p}와 S_{2p} 성분에 상응하는 peak가 생성된 것을 확인할 수가 있다. 전체적으로 Cl_{2p}와 S_{2p} 성분이 약 0.65% 및 0.70%로 약하게 나타나고 있지만,

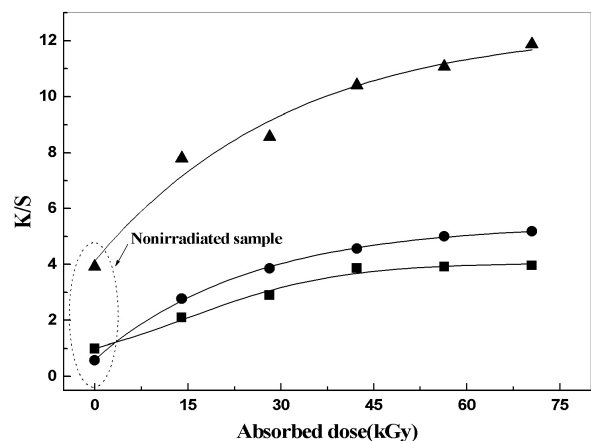
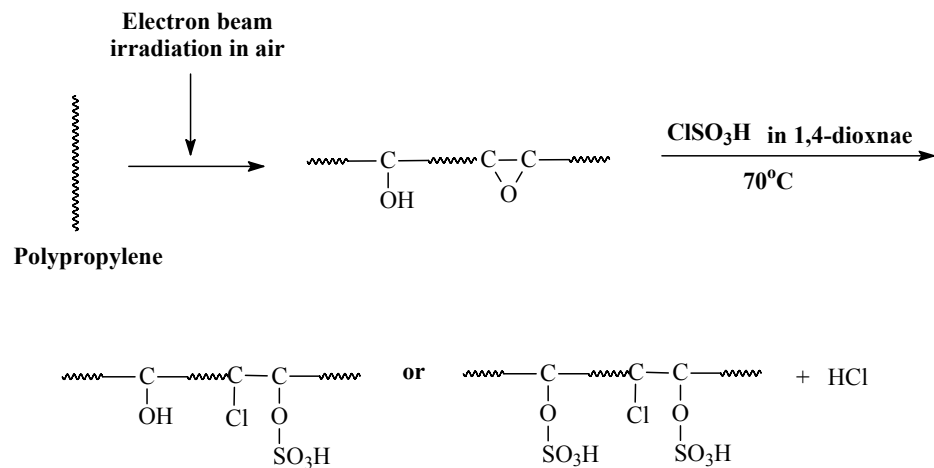


Fig. 4. Relationship between absorbed dose and K/S values of electron beam irradiated PP dyed with C.I. Cationic Green 4 ■, C.I. Cationic Orange 2 ●, C.I. Cationic Blue 7 ▲ (dye conc. : 0.06g/l, pH 6.8).



Scheme 1. Introduction of sulfone groups on electron beam irradiated PP.

Table 2. Chemical composition of electron beam irradiated PP and sulfonated PP from ESCA

Sample	Atomic percent(%)			
	C _{1s}	O _{1s}	S _{2p}	Cl _{2p}
Electron beam irradiated polypropylene (absorbed dose : 70.5kGy)	96.53	3.38	0.09	0
Sulfonated PP (absorbed dose : 70.5kGy, ClSO ₃ H : 0.2M)	95.62	3.03	0.70	0.65

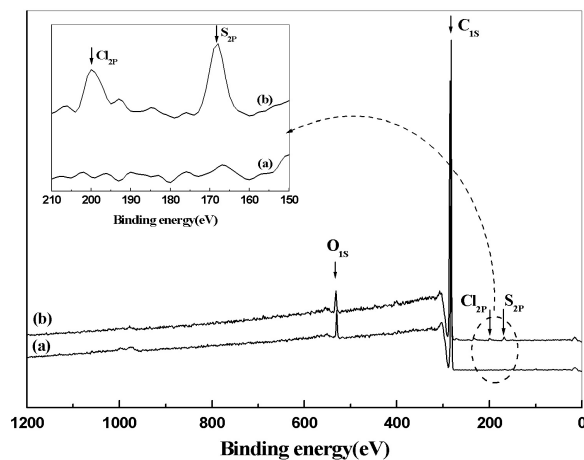


Fig. 5. ESCA wide scan spectrum of electron beam irradiated PP and sulfonated PP.

전자선 조사에 의해 폴리프로필렌 섬유의 산화 과정에서 도입되는 것과 비교하였을 때 술폰산기의 함량은 유의한 수준인 것으로 판단된다.

3.3.2 염색의 pH에 따른 염색거동

Fig. 5의 결과로부터 전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유에 술폰산기가 도입된 것을 확인할 수가 있었다. 이로 인해, 카르복실기에 비해 이온화 능력이 우수하다고 알려져 있는 술폰산기가 도입된 폴리프로필렌 섬유의 경우가 전자선 조사만을 통해 카르복실기와 같은 반응기를 포함하는 폴리프로필렌

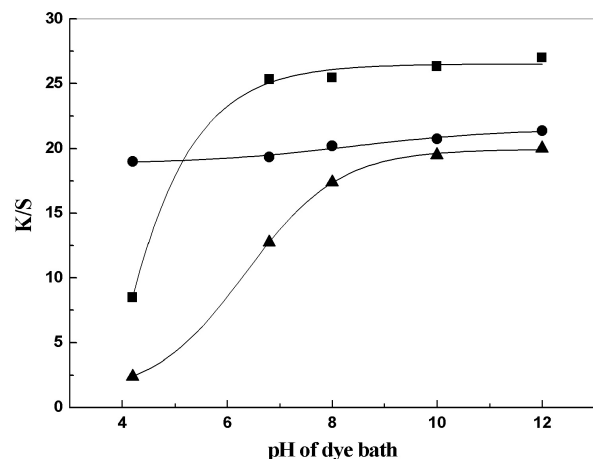


Fig. 6. Relationship between pH of dye bath and K/S values of sulfonated PP dyed with C.I. Cationic Green 4 ■, C.I. Cationic Orange 2 ●, C.I. Cationic Blue 7 ▲ (absorbed dose : 14.1kGy, ClSO₃H : 0.02M, dye conc. : 0.06g/l).

섬유에 비해 높은 염착특성을 나타낼 것으로 예상된다. 따라서 이 실험에는 술폰산기가 도입된 폴리프로필렌 섬유에 대한 pH에 따른 염기성염료의 염착 특성에 대해 살펴보았다. pH에 따른 염색시료에 대한 섬유 표면의 색상강도(K/S)를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보여 지듯이, 염색에 적용한 3종의 염료에 따라서는 색상강도의 값이 차이를 나타내고 있지

만, 전체적으로 pH가 증가할수록 색상강도 값이 증가하고 pH 8 이상에서는 비슷한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 3에서의 결과와 비교하여 전자선만이 조사된 폴리프로필렌 섬유에 비해 작게는 5에서 크게는 10정도의 높은 색상강도 차이를 나타내는 것을 확인할 수가 있었다. 이러한 염착거동은 술폰산기가 강산성 이온 교환기임을 고려할 때 염욕의 pH는 산성보다는 알칼리 조건에서 염색이 더욱 유리할 것으로 판단된다. 또한, 염기성염료의 경우 pH에 따라 안정성의 큰 차이를 나타내므로 염색시료의 염착률 및 염료의 안정성 등을 고려하여 적절한 염색 조건 선정이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 소수성 폴리프로필렌의 염색성 향상을 위하여 폴리프로필렌 섬유에 대하여 전자선 조사 및 술폰산기 도입을 통한 섬유기질의 변화를 통하여 염기성염료를 이용한 폴리프로필렌 섬유의 염착특성을 확인해 보았다.

소수성 폴리프로필렌 섬유에 염색이 가능한 염착좌석 부여를 위하여 전자선 조사를 통하여 카르복실기와 같은 반응기가 섬유기질에 생성되는 것을 확인할 수가 있었다. 또한 염욕의 pH 및 전자선 흡수선량에 따른 폴리프로필렌 섬유에 있어서는, pH의 경우에는 pH가 알칼리 조건으로 갈수록 높은 색상강도를 나타내고, 전자선 흡수선량에 따른 경우에는 흡수선량이 30~75 kGy 범위로 상승함에 따라 색상강도 값이 증가하는 것으로 나타났다. 결과적으로 폴리프로필렌의 염착거동에 있어서는 염욕의 pH 및 전자선의 흡수선량의 범위가 최종 염색물의 색상강도 변화에 중요한 변수가 됨을 확인할 수가 있었으나, 심색의 색상을 얻기에는 어려움이 있는 것으로 판단된다.

전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유의 염색성 향상을 위하여 술폰산기를 도입한 폴리프로필렌 섬유의 경우에는 ESCA 분석을 통하여 술폰산기가 도입된 것을 확인하였으며, 술폰산기의 도입으로 인하여 전자선만이 조사된 폴리프로필렌 섬유에 비하여 높은 색상강도를 나타내어 술폰산기를 도입한 폴리프로필렌 섬유가 염착관점에서 다소 유리하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 경북대학교 신임교수 정착 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. M. S. Kwon, A Study on the Mechanical Properties and Color Fastness of Polypropylene Knit, *J. Korean Soc. Costume*, **58**(1), 1(2008).
2. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers Science and Technology", pp.641-656, Elsevier Scientific Publishing Company, USA, 1982.
3. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers Science and Technology", pp.462-501, Elsevier Scientific Publishing Company, USA, 1982.
4. S. I. Hong, T. S. Lee, N. S. Lee, The Graft Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride and Its Dyeability, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 71(1990).
5. Y. H. Kim, D. H. Chung, AA / Modification of Polypropylene by AA / MA Graft Copolymerization, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 50(1990).
6. H. S. Kwon, J. H. Park, J. H. Choi, J. H. Kim, Development of Dyeable Polypropylene Fibers, *Fiber Technology and Industry*, **9**(3), 301(2005).
7. S. W. Lee, Y. Bondar, D. H. Han, Synthesis of polypropylene fabric with sulfonate groups, *Radiation and Chemistry*, **77**, 503 (2008).
8. H. Y. Yu, L. Q. Liu, Z. Q. Tang, M. G. Yan, J. S. Gu, X. W. Wei, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment, *J. Membrane Sci.*, **311**, 216(2008).
9. H. J. Chen, X. H. Shi, Y. F. Zhu, Y. Zhang, J. R. Xu, Polypropylene surface modification by entrapment of polypropylene-graft-poly(butyl methacrylate), *Appl. Surface Sci.*, **254**, 2521(2008).
10. T. K. Kim, J. S. Jung, S. H. Yoon, Y. A. Son, The Coloration Properties of Alkyl-substituted Anthraquinoid Dyes for Pure Polypropylene Fiber, *J. Korean Society of*

- Dyers and Finishers*, **19**(6), 28(2007).
11. I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto, S. Machi, Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1033(1982).
 12. S. Y. Kim, B. H. Kim, S. K. Song, The Modification of Low Density Polyethylene Functions (2) - The Mechanical Properties, Thermal Properties, Hydrophilic Properties, and Surface structures, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 76(1991).
 13. L. J. Gerenser, E.s.c.a. studies of corona-discharge-treated polyethylene surfaces by use of gas-phase derivatization, *Polymer*, **26**, 1162(1985).
 14. J. K. Choi, Chungnam National Univ., M.S. Thesis, p.49, 1999.
 15. C. Mao, C. Zhang, Y. Qiu, A. Zhu, J. Shen, S. Lin, Introduction of anticoagulation group to polypropylene film by radiation grafting and its blood compatibility, *Appl. Surface Sci.*, **228**, 26(2004).
 16. V. Sciaratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Muller, C. Oehr, Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 805(2003).