

플라즈마 처리에 의한 EVA Foam의 표면변화 및 접착특성에 관한 연구

최명진 · 김동호 · 김구니[†]

한국신발피혁연구소

(2007년 12월 13일 접수, 2008년 3월 20일 채택)

Studies on the Surface Changes and Adhesion of EVA Foam by Plasma Treatment

Myung Jin Choi, Dong Ho Kim, and Gu Ni Kim[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received December 13, 2007; Accepted March 20, 2008)

요약: 산소 플라즈마를 이용하여 처리시간을 다르게 하면서 EVA foam 표면의 개질을 시도하였다. EVA foam 표면 특성에 대한 플라즈마 처리 효과는 FT-IR ATR, XPS, 접촉각 측정기, SEM을 통해 연구하였으며 EVA foam의 접착특성은 박리접착강도를 측정하여 확인하였다. 플라즈마를 이용한 표면처리 결과, 유기화합물의 제거, 산소함유량의 증가, 표면의 물리적 변화 효과를 얻을 수 있었으며 EVA foam의 접착특성이 향상되었다. 플라즈마 처리 시간이 길어질수록 친수성과 EVA foam 표면의 물리적 변화가 증가하였고 각각 180초와 420초 처리에서 최대치를 나타내었다. 접착력은 420초 처리에서 최고를 나타내었으며 결과적으로 EVA foam표면의 물리적 변화가 접착력에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Abstract: EVA foam was treated by oxygen plasma under a various treatment time for surface modification. The effect of plasma treatment on surface properties of EVA foam was investigated in terms of FT-IR ATR, XPS, contact angle, and SEM analysis and the adhesion characteristic of the EVA foam was studied in peel strength. As a results, EVA foam treated by plasma led to an elimination of organic compound, an increase of oxygen content, and an increase of surface roughness, resulting in improving the adhesion properties of the EVA foam. As the plasma treatment time increased, the hydrophilicity and physical change of surface of the EVA foam were increased and showed maximum value at 180 s and 420 s, respectively. The maximum adhesion strength appeared at plasma treatment time of 420 s and therefore, in this study the physical change was thought to be a major factor for improving the adhesion of the EVA foam.

Keywords: Plasma treatment, EVA foam, surface modification, surface analysis, adhesion characteristic

1. 서 론

일반적으로 폴리올레핀이나 불소수지와 같이 낮은 표면에너지를 가지고 있는 고분자재료의 성형물은 표면에너지가 낮고 성형물의 표면에 이형체와 같은 저분자의 유기 화합물이 남아있어 표면처리를 하지 않으면 접착제에 의한 접합은 거의 불가능하다[1,2]. 따라서 접착제를 사용한 접착에서 우수한 접착력을 얻기 위해서는 고분자 재료의 표면에 존재하는 이물질 을 제거하는 것과 함께 접착제와의 화학적 2차 결합

을 유도하기 위해 표면의 극성을 높이거나 기계적 맞물림(mechanical interlocking)을 위해 표면을 물리적으로 손상시켜야 할 필요가 있다. 이러한 표면 개질의 방법에는 화학약품[3,4]이나 자외선 처리[5]와 같은 습식방법과 코로나 처리[6,7]나 플라즈마 처리[8-10]와 같은 건식공정이 행해지고 있으며, 최근에는 비수계 연속 공정으로 환경오염이 적고 에너지 절약형이면서 고분자 재료의 특성을 크게 변화시키지 않고 표면층에 국한하여 개질할 수 있는 플라즈마 처리 공정이 광범위한 분야로 확산되고 있다. 특히, PE, PP, PTFE 등과 같은 올레핀계 비극성 고분자 재료에 플라즈마

[†]Corresponding author: e-mail: gnkim@kiflt.re.kr

를 처리하여 표면 자유에너지를 높이고 표면의 거칠기(surface roughness)를 증가시킬 수 있다는 많은 연구 결과들이 보고되고 있다[11-15].

플라즈마 처리 공정에서 일어나는 고분자 재료의 표면개질의 과정을 살펴보면 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 표면과 반응하게 되고 이에 따라 친수성의 기능성 그룹(functional group)이 고분자 표면에 생성되어 젖음성이 향상되고 화학적 2차 결합이 가능하게 된다[16,17]. 또한, 높은 플라즈마 에너지로 인해 고분자 표면에서는 화학적 식각(etching)이 일어나게 되고 이는 표면의 거칠기를 증가시켜 투묘(anchor)효과에 의한 기계적 접착도 가능하게 된다[18,19]. 플라즈마 처리된 고분자 재료의 표면특성은 처리되는 고분자의 종류 및 플라즈마 기체의 종류, 처리시간, 출력 등의 플라즈마 공정 변수에 따라 다양하게 변화하므로 접착력 향상 효과를 얻기 위해서는 표면변화에 따른 접착 작용기구(adhesion mechanism)를 고찰하고 이에 따라 플라즈마 공정 조건을 선정하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 ethylene의 함량이 높아 표면 에너지가 낮기 때문에 별도의 표면 처리를 행하지 않고는 접착이 어려운 ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) foam의 접착력을 증가시키기 위한 한 방법으로 플라즈마 처리 효과를 연구하였다. EVA foam을 플라즈마 처리한 선행 연구로는 EVA foam을 저온 플라즈마 처리하여 접착각에 미치는 영향이 연구된 바 있으나 [20-22] 표면의 화학적, 물리적 변화의 고찰과 이에 따른 접착 작용기구에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 처리시간을 변화시키면서 EVA foam의 플라즈마 표면 개질을 진행하여 표면특성의 변화를 관찰하였으며, EVA foam의 접착특성에 미치는 영향을 박리접착강도(peel strength) 측정을 통하여 조사하여 이를 통해 플라즈마 처리에 의한 접착력 향상의 작용기구에 대해 고찰하였다. EVA foam 표면특성의 변화는 FT-IR ATR과 XPS, 접착각 측정기 등을 이용하여 분석하였으며 SEM을 통해 morphology의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 연구에 사용한 EVA Foam은 EVA resin (VA content 15%, DuPont), 가교제(DCP), Stearica acid, Zinc stearate (Zn/St), ZnO, 발포제(JTR)를 혼합하여 170°C, 400초의 사출 성형 조건에서 제조한 경도 56의 사출 EVA Foam을 사용하였다. EVA foam을 접착하기 위한 접착제로는 동성NSC사에서 판매하는 수성형 폴리우

Table 1. Typical experimental conditions of the plasma treatment

MW-power	2 KW
Plasma gas	O ₂
Gas flow rate	70 SCCM
Temperature	28~30°C
Treatment time	0~540 s

레탄 접착제 AQUACE W01을 사용하였다. EVA Foam과 접착한 피착체로는 가교고무를 사용하였으며 천연 고무, SBR, BR, 가황촉진제, 황 등을 배합한 후 155°C에서 2분 30초간 가교시킨 것을 사용하였다. 고무용 프라이머로는 trichloro-isocyanuric acid (TCA)를 acetone에 2%로 용해하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 플라즈마 처리

본 연구에서 사용된 플라즈마 표면처리 장치는 Microwave-플라즈마 발생기로 주파수 2.45 GHz, 출력 2 KW로 압력은 1.3 Pa까지 유지할 수 있는 저진공 플라즈마 처리장치이다. 플라즈마 표면개질 실험은 EVA foam을 증류수 속에서 초음파 세척기를 사용해 5분간 세척하여 건조한 후 플라즈마 장치에 투입하고 압력을 4 Pa로 낮춘 후 산소를 분사하여 반응기 압력 12 Pa에서 플라즈마를 발생시켜 표면처리를 수행하였다. 플라즈마 처리조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. 접착각 측정

표면 처리된 EVA foam의 표면 극성 변화를 조사하기 위해 Contact angle analyzer (Erma Inc. Model G40)를 사용하여 물과의 접착각을 측정하였다. 물 접착각 측정에 사용한 방법은 sessile drop method로 상온에서 EVA foam 표면에 마이크로 실린지를 이용하여 증류수를 떨어뜨린 후 액체-고체-기체 접합점에서 액의 접선과 EVA foam 표면이 이루는 각도를 표면 위치를 다르게 하여 10회 측정된 평균값을 접착각으로 하였다.

2.2.3. 표면분석

플라즈마 표면 처리 전후의 EVA foam의 표면 morphology를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-6100)을 사용하였으며 표면 작용기의 변화를 조사하기 위해 FT-IR attenuated total reflectance (FT-IR ATR, JASCO JASCO430)를 이용하였다. 또한, 표면의 원소를 분석하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG Scientific ESCALAB 250)를 이용하였으며 1×10^{-10} torr의 초고진공 하에서 단색화된 Al-K α 선을 이용하여 측정하였다.

2.2.4. 기계적 물성평가

경도(hardness)는 두께가 약 5~10 mm인 시편을 Asker C type의 경도계로 ASTM D2240에 준하여 측정하였다. 시편의 두께 및 측정 point간의 거리는 각각 10, 6 mm 이상으로 하였으며 5회 반복 측정한 후, 평균값을 시편의 경도로 하였다. 인장강도(tensile strength)는 시편을 약 5 mm 두께로 만든 후 KS M6518에 준한 B형 cutter로 시험편을 제작하여 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick1435)를 사용하여 인장속도 500 mm/min로 측정하였다. 이때, 동일시험에 사용한 시험편은 5개로 하였다.

2.2.5. 접착시험

EVA foam은 가교고무와 접착하였으며 접착강도는 KS M 3725 (접착제의 박리강도 시험방법)에 준해서 측정하였다. 가교고무는 증류수 속에서 초음파 세척기를 사용하여 5분간 세척하고 60°C에서 30분간 건조시킨 후 사용하였다. 시편의 규격은 가교고무의 경우 20 × 100 × 2 mm 이고 EVA foam의 경우 20 × 100 × 10 mm로 하였으며 고무의 접착면에 고무용 프라이머인 TCA 용액(2%)을 1회 도포하고 60°C에서 5분간 건조시켰다. 비처리 및 플라즈마 처리된 EVA foam 및 고무 시편에 수성형 폴리우레탄 접착제를 도포하여 60°C에서 5분간 건조한 후 피착체를 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 접착 후 실온에서 24시간 방치 후 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick1435)를 사용하여 인장속도 200 mm/min로 180° 박리강도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개를 측정한 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 처리된 EVA foam의 화학적 표면 변화

3.1.1. FT-IR ATR 분석

표면 처리에 의한 EVA foam 표면의 변화를 관찰하기 위하여 비처리, 초음파 세척 및 플라즈마 처리된 EVA foam 표면의 FT-IR ATR 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 400~2000 cm⁻¹ 범위의 결과를 Figure 1에 나타내었다. 비처리 표면에서 나타나는 1538 cm⁻¹과 802 cm⁻¹의 peak는 각각 표면으로 이행된 첨가제인 Zn/St와 실리콘 이형제에서 기인하는 peak로 추정되며 세정에 의해 크게 감소하고 플라즈마 처리에 의해 거의 사라지는 것으로 나타나 표면 세정효과를 확인할 수 있었다. 그러나 EVA foam 자체에 존재하는 carboxylate group 외에 표면산화를 추정할 수 있는 functional group의 생성은 없었으며 intensity의 증가도 없어 FT-IR ATR 분석에서는 플라즈마 처리에 따른 표면의 화학적

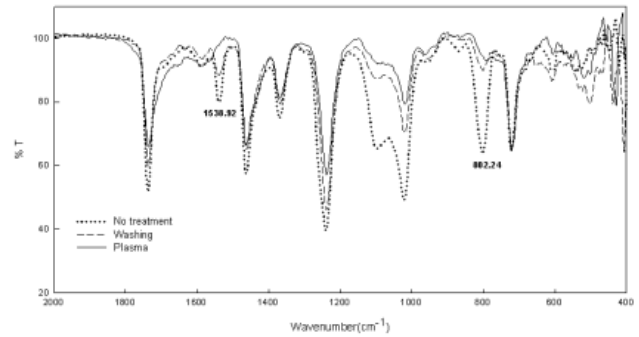


Figure 1. FT-IR ATR spectra of EVA foam treated with washing and plasma.

Table 2. Chemical composition of plasma-treated EVA foam with various treatment time

Treatment time	Composition (%)	Carbon (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	O/C ratio
Untreated		89.1	6.9	4.0	0.08
180 s		82.2	13.6	4.2	0.17
300 s		81.9	14.7	3.3	0.18
420 s		77.5	18.5	3.9	0.24
540 s		75.1	22.0	3.3	0.29

변화를 확인할 수 없었다.

3.1.2. XPS 분석

플라즈마 처리 시간에 따른 EVA foam 표면의 화학 조성의 변화를 살펴보기 위해 XPS 분석을 이용하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 PE, PP, PTFE 등의 비극성 재료를 산소 플라즈마로 처리할 경우 초기에는 표면에서의 화학반응이 우세하여 산소의 함량이 증가하지만 처리시간이 20분 이상으로 길어지면 점차 식각이 지배적으로 진행되어 표면의 붕괴(degradation)현상에 의해 산소 함량이 감소하는 것으로 보고되고 있다[19,23-25]. 본 연구에서 사용한 EVA foam은 carboxylate group을 포함하고는 있지만 ethylene에 비해 그 함량이 적어 비극성 재료에 속한다. XPS 결과로부터 비처리 EVA foam 표면에서의 산소 함유량은 6.9%이고 O/C ratio는 0.08에 불과한 것으로 추정되었는데 이는 문헌[25]에 보고되어 있는 가소제, 가교제 등의 첨가물이 포함된 상용 LDPE 필름의 표면 산소 함량(7.3%)이나 O/C ratio (0.08)와 유사한 값으로 EVA foam 표면이 LDPE의 표면만큼 비극성 표면임을 알 수 있다. EVA foam을 플라즈마 처리할 경우 산소의 함량이 증가하고 탄소의 함량은 감소하여 FT-IR ATR 분석에서 확인할 수 없었던 표면산화를 확인할 수 있었다. 또한 처리시간이 길어질수록 산소의 함량은 계속 증가하는 것으로 나

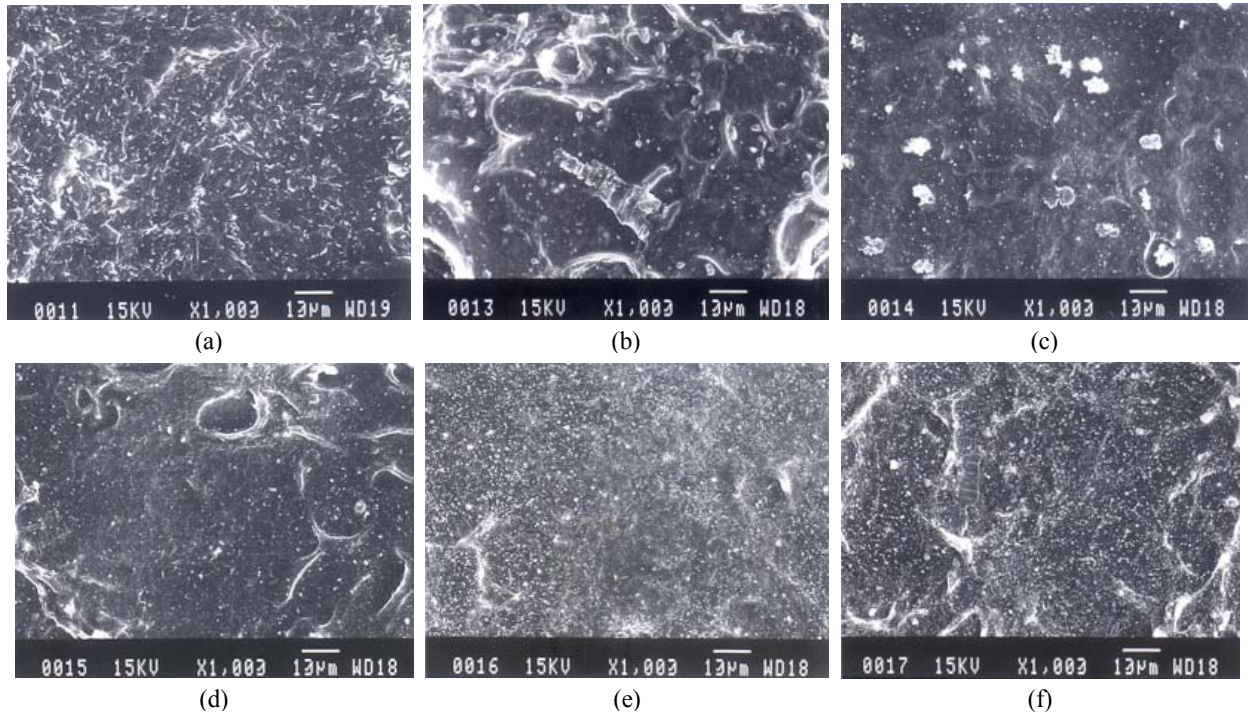


Figure 2. SEM photographs of plasma-treated EVA foam surface with various treatment time ($\times 1,000$). : (a) untreated, (b) 60 s, (c) 180 s, (d) 300 s, (e) 420 s, and (f) 540 s.

타났는데, 본 연구의 플라즈마 처리시간 범위에서는 플라즈마 처리에 의해 지속적으로 산화반응이 진행되는 것으로 사료된다.

3.2. 플라즈마 처리된 EVA foam의 표면 morphology 및 기계적 물성의 변화

Figure 2는 플라즈마 처리시간에 따른 EVA foam 표면의 morphology 변화를 살펴보기 위한 SEM 사진 결과이다.

플라즈마 처리된 고분자 표면은 활성 이온과의 충돌에 의해 식각, 가교, 새로운 화학그룹의 도입 등의 변화를 겪게 된다. 특히 산소 플라즈마는 활성이 매우 강해 고분자 표면에서의 반응이 매우 활발하여 화학적 식각이나 용삭현상이 가장 잘 일어나는 것으로 알려져 있다[26]. Figure 2에서 플라즈마 처리에 의해 EVA foam 표면의 morphology가 크게 변화하는 것을 관찰할 수 있는데 플라즈마 처리에 의해 EVA foam 표면에 다수의 spot이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 spot은 플라즈마 처리 시간이 길어질수록 숫자가 증가되고 형태가 뚜렷해지는 것으로 나타났으며 이는 활성 이온의 농도가 증가하여 표면 반응이 더 활발해졌기 때문으로 사료된다. 특히 플라즈마를 420 초 처리했을 때 표면이 가장 크게 변화하였으며 그 전 단계인 300 초 처리와 큰 차이를 보여 420 초 부근

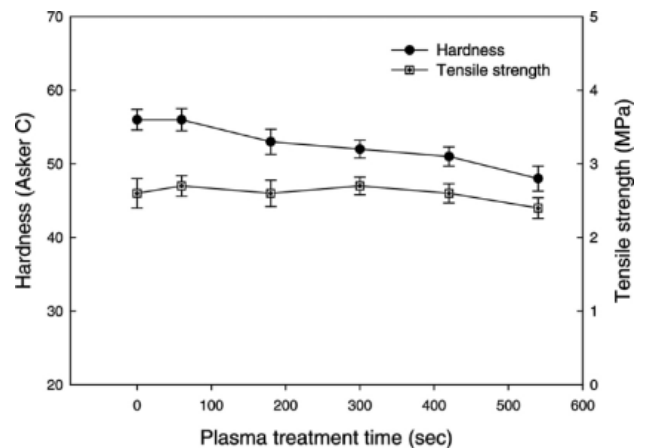


Figure 3. Hardness and tensile strength of plasma-treated EVA foam with various treatment time.

에서 표면반응이 가장 활발한 것으로 추정된다. 420초보다 오래 플라즈마를 처리한 540초 처리의 경우에는 spot이 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 표면의 변화가 EVA foam의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 표면경도와 인장강도를 측정하였으며 Figure 3에 나타내었다.

플라즈마 처리 시간 60초에서는 경도나 인장강도에 큰 변화가 없었으나 처리시간이 180초를 넘을 경우 경도가 감소하기 시작하였고 540초에서는 인장강도도

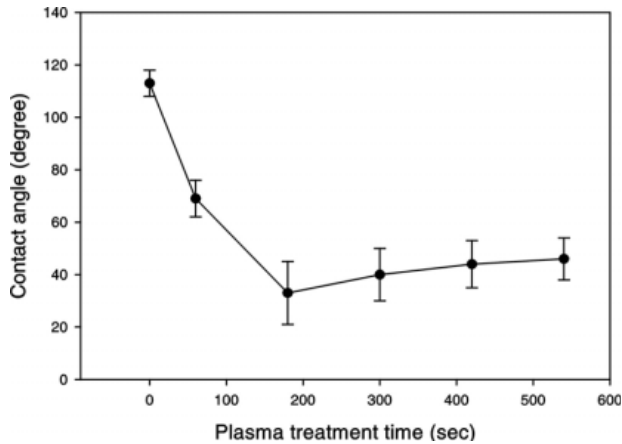


Figure 4. Contact angle of plasma-treated EVA foam with various treatment time.

감소하는 것으로 측정되었다. 540초 처리에서의 경도 및 인장강도의 손실률은 각각 14%와 7%로 상대적으로 표면 경도의 저하가 큰 것으로 나타났다. 이는 표면경도에 큰 영향을 주는 EVA foam의 skin 층이 플라즈마 처리에 의해 손상되었기 때문으로 추정된다. 표면 경도는 신발과 같이 하중을 받는 부품의 재료에서는 매우 중요한 물성으로 물성의 저하를 최소로 하면서 표면 개질 효과를 달성할 수 있는 플라즈마 처리 조건의 선정이 요구된다고 할 수 있다.

3.3. 플라즈마 처리된 EVA foam 표면의 접촉각 변화

플라즈마 처리시간에 따른 EVA foam 표면에서의 물 접촉각의 변화를 Figure 4에 나타내었다. EVA foam 표면의 물 접촉각은 표면의 친수성 개질 정도와 수성 접착제의 젖음성을 예측하는데 사용하였다.

결과에서 보듯이 비처리 EVA foam 표면의 물 접촉각은 113°로 매우 소수성인 표면을 나타내었으나 플라즈마 처리시간 수분 내에 빠르게 친수성으로 개질되었으며 180초 처리 후 물 접촉각은 33°로 크게 감소하여 플라즈마 처리가 EVA foam의 젖음성 개선에 효과적임을 알 수 있다. 180초 이상에서는 처리시간의 증가에 따른 접촉각 감소는 없었으며 오히려 약간씩 증가하는 경향을 나타내었는데, 표면 산소량이 증가하면 친수성이 증가한다는 일반적인 경향으로 볼 때, 앞에서 살펴본 XPS 결과에서 처리시간이 증가할수록 산소 함량이 증가하는 것과는 다소 다른 경향이며 친수성 표면의 거칠기가 증가할 때 접촉각이 감소한다는 일반적인 경향과도 다른 결과이다.

S.I. Moon과 J.S. Jang[18]은 산소 플라즈마를 이용한 ultra high modulus polyethylene (UHMPE) fiber의 표면 개질 연구에서 diffuse reflectance FT-IR (DRIFT) spectroscopy를 이용하여 활성 이온의 농도가 낮을 경

Table 3. Peel strength of plasma-treated EVA foam with various treatment time

Treatment time	Peel strength (kPa)	Phenomenon
Untreated	29	EVA interface delamination
60 s	172	EVA surface failure
180 s	280	EVA partially failure
300 s	363	EVA partially failure
420 s	471	EVA failure (break)
540 s	432	EVA failure

우 carbonyl peak (C = O)의 생성이 우세하지만, 플라즈마 출력이 증가하여 활성 이온의 농도가 증가하게 되면 상대적으로 C-O peak와 C = C peak의 생성이 우세해진다고 보고하였다. 본 연구에서도 플라즈마 처리시간이 길어져 활성 산소의 함량이 증가하게 될 경우 표면의 산소 함량은 증가하지만 초기에 생성되었던 극성의 carbonyl group이 보다 극성이 낮은 ether 등의 형태로 변화하는 것으로 추정된다. 즉, 표면 산소 함유량은 증가하지만 플라즈마 처리에 의해 친수성이 적어지는 형태의 산소 화합물 생성으로 화학반응이 진행되어 물 접촉각이 상승하는 결과가 나타난 것으로 사료된다.

3.4. 플라즈마 처리된 EVA foam의 접착력 변화

플라즈마 처리로 인한 EVA foam 표면의 화학적, 물리적 변화가 접착력에 미치는 영향을 살펴보기 위해 수성 폴리우레탄 접착제로 EVA foam과 가교고무를 접착하였다. Table 3은 플라즈마 처리시간에 따른 EVA foam과 가교 고무의 접착력을 나타낸 결과로, 플라즈마 처리시간 420초까지는 처리시간이 증가할수록 접착력이 증가하여 비처리 EVA foam에 비해 15배 이상 접착력이 향상되었으며 이후 처리시간이 540초로 증가하면서 접착력이 다시 감소하게 되는 것을 볼 수 있다.

이러한 접착력 향상 효과는 앞에서 살펴본 바와 같이 플라즈마 처리로 인해 표면 세정효과를 얻을 수 있고 친수성이 증가되어 접착제의 젖음성이 향상되었기 때문이며, 또한 표면의 극성이 증가함으로써 수소 결합이 증가되었고 표면의 물리적 변화가 증가되어 기계적 맞물림(mechanical interlocking) 효과가 향상되었기 때문으로 추정된다. 플라즈마 처리시간이 180초를 초과할 경우 물 접촉각이 다소 증가하는 경향을 보였으나 젖음성이 저하되지는 않았으며 접착력에도 큰 영향이 없었다. 그러나 플라즈마 처리시간 540초에서는 표면의 극성과 젖음성이 우수함에도 접착력이 감소하는 것으로 나타났는데 표면 skin 층이 있는 사출 EVA foam의 경우 표면층이 약화되면 접착제의 침

투가 용이해져 오히려 접착력이나 접착과단상태가 좋아지게 되므로 표면층의 약화에 의한 것이라기보다는 540초 처리된 EVA foam의 SEM에서 보이는 spot의 감소로 볼 때 지나친 플라즈마 처리로 인한 융삭현상으로 인해 오히려 표면의 평활성이 증가하여 기계적 맞물림 효과가 저하되었기 때문으로 사료된다[26]. 따라서 EVA foam의 접착에서 표면의 극성 개질도 접착력의 증가에 기여하지만 표면의 물리적 변화에 의한 기계적 맞물림이 접착력의 향상에 더 효과적임을 알 수 있었다. 이와 같이 과도한 플라즈마 처리는 표면의 물리적 변화를 감소시켜 접착력을 떨어뜨리고 피착체 자체의 물성을 저하시킬 수 있으므로 효과적인 표면 개질 공정이 이루어지기 위해서는 이들 두 효과의 균형이 필요하다. 본 연구의 실험조건에서는 플라즈마 처리시간이 증가할수록 산소 함량은 증가하였지만 180초 처리에서 물 접촉각이 가장 낮게 나타나므로 젖음성과 극성기의 부여는 180초에서 가장 효과적인 것으로 사료된다. 그러나 물리적 변화는 420초 처리에서 가장 효과적이었고 이 때 물성저하가 크지 않으면서 접착력도 최고인 것으로 확인되어 가장 우수한 표면 개질효과를 얻을 수 있는 최적의 플라즈마 처리시간은 420초인 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 EVA foam을 플라즈마 처리한 후 표면개질 효과를 표면 화학조성과 접촉각 및 표면 morphology의 분석을 통해 확인하였으며 이러한 표면 변화와 접착력과의 관계에 대한 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 플라즈마 처리에 의해 표면 세정 효과를 얻을 수 있었으며 표면의 극성이 증가되었고 물리적 변화가 증가되어 결과적으로 EVA foam의 접착특성이 향상되었다.

2) 플라즈마 처리시간에 따른 영향을 검토한 결과 처리시간이 증가할수록 표면 산소함량은 증가하지만 접촉각은 180초에서 가장 작게 나타나 극성 증가효과는 180초에서 가장 우수함을 알 수 있었다.

3) 표면 morphology의 분석으로부터 플라즈마 처리시간이 길어질수록 표면의 물리적 변화가 증가하다가 다시 감소하는 것으로 나타났으며 표면 개질은 420초에서 가장 효과적인 것으로 나타났다.

4) 플라즈마 처리된 EVA foam의 접착력 평가 결과 표면의 극성 개질도 접착력의 증가에 기여하지만 표면의 물리적 변화가 접착력의 향상에 더 효과적임을 알 수 있었으며 물리적 변화가 가장 큰 420초 처리에

서 최고의 접착력을 나타냄을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer Surface*, pp. 350, John Wiley & Sons, Chichester (1994).
2. C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, pp. 20, Hanser Publishers, Cincinnati (1994).
3. L. M. Siperko, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 226 (1989).
4. J. Brass, D. M. Brewis, I. Sutherland, and R. Wiktorowicz, *Int. J. Adhes.*, **11**, 150 (1990).
5. R. A. Bragole, *Adhesive Age*, 17(4), 24 (1978).
6. S. J. Park, K. S. Cho, and S. H. Kim, *Hwahak Konghak*, **40**(5), 613 (2002).
7. R. Kruger and H. Potente, *J. Adhesion*, **11**, 113 (1980).
8. V. L. Vakula and L. M. Pritykin, *Polymer Adhesion: Physico-chemical Principles*, Ellis Horwood Ltd., New York (1991).
9. D. L. Cho, *Polymer Science and Technology*, **6**, 499 (1995).
10. M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, N. Shahid-Zadeh-Ahmadi, and J. Amouroux, *Int. J. Adhes.*, **15**, 177 (1995).
11. R. M. France and R. D. Short, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**(17), 3173 (1997).
12. J. Behnisch, A. Hollander, and H. Zimmermann, *Intern. J. Polymeric. Mater.*, **23**, 215 (1994).
13. F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, and J. Amouroux, *Pure & Appl. Chem.*, **64**(5), 715 (1992).
14. W. Petasch, E. Rauchle, M. Walker, and P. Elsner, *Surface and Coatings Technology*, **74-75**, 682 (1995).
15. M. J. Shenton, M. C. Lovell-Hoare, and G. C. Stevens, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 2754 (2001).
16. N. Inagaki, S. Tasaka, J. Ohkubo, and H. Kawai, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **46**, 399 (1990).
17. M. Morra, E. Occhiello, G. Morini, F. Garbassi, and P. Humphrey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 551 (1991).
18. S. I. Moon and J. S. Jang, *Korea Polym. J.*, **5**(1), 26 (1997).
19. S. R. Kim, *Korea Polym. J.*, **7**(4), 250 (1999).
20. C. C. Park, *Appl. Chem.*, **4**(1), 53 (2000).
21. S. H. Ha, U. J. Jang, and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **6**(2), 6 (2005).

22. D. H. Sim and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **8**(4), 23 (2007).
23. C. J. Rong and T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1933 (1997).
24. M. A. Golub, T. Wydeven, and R. R. Cormia, *Polymer*, **30**, 1576 (1989).
25. S. N. Hwang, B. J. Jeon, and I. H. Jung, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(3), 383 (1998).
26. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, FL (1985).