

플라즈마 처리된 폴리프로필렌 표면 위에 글리시딜메타크릴레이트의 에멀전 그래프팅

지한솔 · 류옥연 · 최호석[†] · 김재하* · 박한오*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *(주)바이오니아

(2011년 6월 22일 접수, 2011년 8월 6일 수정, 2011년 8월 10일 채택)

Emulsion Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Plasma-treated Polypropylene Surface

Hansol Ji, Xuyan Liu, Ho-Suk Choi[†], Jae-Ha Kim*, and Han-Oh Park*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-704, Korea

*Bioneer Co., 49-3 Munpyeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-220, Korea

(Received June 22, 2011; Revised August 6, 2011; Accepted August 10, 2011)

초록: 글리시딜메타크릴레이트(GMA)의 플라즈마 유도 그래프트 공중합을 통해 기재로 사용한 평판형 폴리프로필렌 위에 에폭시 그룹을 도입하였다. 그래프트 공중합은 에멀전 공중합법을 적용하였고, 기존의 용액 공중합과 비교하여 그 효과를 확인하고자 하였다. 대기압 플라즈마 처리 조건은 RF power 200 W, 처리시간 30초, Ar 기체 유속 6 LPM으로 고정하였고, 처리 후의 대기 중 노출시간 역시 5분으로 고정하였다. 중합반응에서는 GMA의 농도, 반응온도, 반응시간에 따라 표면 그래프트도의 변화를 최적화하였다. 그 결과, GMA 농도 12%, 반응온도 90 °C, 반응시간 5시간으로 중합하였을 때 가장 높은 그래프트도를 나타내었다. 분석 결과, 같은 반응조건 하에서 에멀전 중합이 용액 중합에 비하여 더 많은 에폭시 그룹 도입에 효과적임을 확인하였다.

Abstract: Glycidyl methacrylate (GMA) was used to introduce epoxy groups on the surface of polypropylene (PP) plate, used as a substrate, through plasma-induced graft copolymerization. Emulsion polymerization was applied for graft copolymerization of GMA and was compared with conventional solution polymerization to confirm its effect. Plasma treatment conditions under one atmospheric pressure were fixed as follows; the RF power of 200 W, the treatment time of 30 sec, the Ar gas flow rate of 6 LPM, and the exposure time of treated PP samples in air of 5 min. For graft-copolymerization, GMA concentration, reaction temperature, and reaction time was optimized to maximize the grafting degree of GMA. The maximum grafting degree of GMA was obtained at the condition of 12%-GMA concentration, 90 °C reaction temperature, and 5 hr-reaction time. Analysis results supported that the emulsion polymerization was more effective than the solution polymerization for grafting more GMAs on the surface of PP plate under the same reaction conditions.

Keywords: plasma-induced graft copolymerization, emulsion grafting, glycidyl methacrylate, polypropylene.

서 론

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 가공이 쉽고, 가벼우며, 저렴하기 때문에 바이오재료로 그 활용분야를 넓히고 있다. 특히 실린지, 바이알, 카테터 등 외과수술이나 수혈 등에 사용되는 많은 의료기구들의 소재로 선택되고 있다.¹⁻⁴ 폴리프로필렌이 우수한 물성을 가지는 것은 화학적 구조가 매우 안정하기 때문이지만, 이 때문에 표면의 자유에너지가 작아 친수성과 접착능이 작으며 세포 부착성 또한 보완해야 할 필요가 있다.⁴ 따라서 본 연구에서는 바이오 소재로서

폴리프로필렌의 응용을 위하여 본래 지니고 있는 벌크의 우수한 물성을 유지하면서 동시에 표면의 친수성과 접착성을 높이는 방안을 마련하고자 하였다.

글리시딜메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA)는 분자내의 에폭시기 때문에 여러 물질과의 결합에 유용하게 널리 이용되고 있다. 특히 기능성 또는 생체적합성 물질들을 PP와 같은 안정된 물질의 표면에 도입하기 위한 적합한 특성을 가진 물질이다.^{5,6} 따라서 PP의 표면에 에폭시기를 함유한 GMA를 그래프트 공중합하기 위해서 다음의 두 단계 과정을 시도하였다. 첫 번째 단계는 화학적으로 안정한 PP 표면에 반응성 관능기들을 도입하는 단계로써 대기압 플라즈마 표면처리를 적용하는 것이다.⁷⁻⁹ 본 연구에서는 Ar 대기압 플라즈마 처리를 통해 PP의 표면

[†]To whom correspondence should be accessed.
E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

에 자유 라디칼을 다량 도입하고, 이렇게 도입된 라디칼들이 대기 중의 수분과 반응하여 반응성 퍼옥사이드들을 다량 함유하도록 하였다.⁹⁻¹³ 특히 대기압 플라즈마 처리는 연속공정이 가능하므로 실제공정에 적용하기가 용이한 장점이 있다. 두 번째 단계는 GMA를 에멀전화하여 그래프트 공중합에 적용하는 것이다. 에멀전법은 유기용매(에탄올 등)를 사용하는 벌크 용액 중합법에 비해 상대적으로 비점이 높은 물을 용매로 사용함으로써 친환경적이며, 고온에서 중합이 가능한 장점이 있다. 본 연구에서는 중합을 위한 에멀전 제조를 위해 증류수를 용매로 사용하였으며, sodium *n*-dodecyl sulfate(SDS)를 계면활성제로 사용하였다.¹⁴⁻¹⁷

실 험

실험 재료. 두께 0.5 mm인 PP(Unience Co., Korea)는 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 채단하여 사용하였다. 에멀전은 증류수와 GMA(Samchun Pure Chemical Co., Korea), SDS(Sigma-Aldrich, Inc., USA)를 혼합하여 사용하였다. 표면에 라디칼을 도입하기 위해 대기압 플라즈마 장치(Changjo Eng. Co., Korea)를 사용하였다.

플라즈마 처리. 세척 및 건조된 샘플을 대기압 플라즈마 장치를 이용해 표면 자유에너지가 최대가 되는 최적조건으로 플라즈마 처리를 수행하였다. 고순도의 Ar 기체를 플라즈마 발생가스로 사용하였으며 6 LPM의 유량으로 고정하였다. RF power 200 W 하에서 샘플의 양면을 30초 동안 처리하였고, 플라즈마 처리 후, 대기 중 노출시간을 5분으로 하였다.¹³ 최적 처리 조건을 찾기 위해 각각의 변수를 다르게 하여 처리된 PP의 물 접촉각을 측정된 뒤, 표면 자유에너지를 계산하였다. PP 위의 5 지점을 무작위로 측정하여 그 평균값을 시편의 평균 접촉각으로 정하였다. Owens-Wendt 법을 적용하여 표면 자유에너지를 산출하였다.^{18,19}

GMA 에멀전의 제조. 증류수를 용매로 하여 GMA의 농도를 2~12 wt%로 변화시키기에 따라 SDS의 농도를 0.2~15 wt%로 변화시켰다. 혼합용액을 마그네틱바를 이용해 상온에서 1 시간 동안 교반시켜 주면 반투명의 에멀전 용액이 형성된다. GMA 농도가 2, 4, 5, 8, 10 wt%일 때 SDS의 농도는 각각 0.2, 2.5, 4, 8, 12 wt%를 혼합하였다.⁵

그래프트 공중합. 준비된 에멀전은 용액 내에 N_2 가스를 주입하여 잔류산소를 제거하기 위해 degassing을 하였다. 1시간의 degassing이 끝나면 40~90 °C로 반응온도를 설정하고 설정온도에 도달하면, 플라즈마 처리가 된 PP 샘플을 용액에 넣고 중합을 진행하였다. 설정시간 동안 중합을 시킨 뒤, 샘플을 꺼내어 메탄올과 물로 각각 세척하여 표면에 중합되지 않고 남아있는 GMA를 제거하였다.

분석. 정량적 분석을 위해 그래프팅도(grafting degree, GD)를 측정하였다. 정성적 분석을 위해 ATR-FTIR, XPS를 이용하였으며 표면의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다.

$$\text{GD}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \left[\frac{W_a - W_b}{A} \right]$$

A = 시편의 표면적

W_a = 중합반응 후 시편의 질량

W_b = 원 시편의 질량

결과 및 토론

플라즈마 표면처리 및 표면 자유에너지 계산. 대기압 플라즈마 처리의 최적 조건을 찾기 위해 각 조건별로 처리된 PP 시편들의 물 접촉각을 토대로 표면 자유에너지를 산출하여 보았다. 선행연구를¹³ 통해 검증된 Ar 유속 6 LPM, 처리 후 대기 중 노출시간 5분을 고정 변수로 설정하고 처리 시간과 RF power에 대한 최적 조건(표면 자유에너지를 최대화할 수 있는 조건)을 조사하여 보았다. 플라즈마 처리 시간을 10, 30, 60, 90, 120, 180, 300, 600초로 각각 처리한 결과를 Table 1에 나타내었다. 처리시간이 30초일 때 물의 접촉각이 눈에 띄게 감소하며 따라서 표면 자유에너지가 가장 높게 산출되었다. 또한 Table 2를 보면, RF power가 100 W 이상으로 높아짐에 따라 물 접촉각이 줄어들어 확인되며 그에 따라 표면 자유에너지 역시 증가하는 경향이 나타났다. 따라서 최대 출력인 200 W에서 가장 높은 표면 자유에너지가 산출되었다. 따라서 이후의 모든 그래프트 중합 실험에 사용된 시편들의 대기압 플라즈마 처리조건은 Ar 유량속 6 LPM, RF power 200 W, 처리시간 30초, 표면처리 후 대기 중 노출시간 5분으로 고정하였다.

GMA의 그래프팅도. PP 표면에 효과적인 에폭시기의 도입을 위한 최적 중합 조건을 찾기 위해 중합반응시간, 중합반응온도, 단량체의 농도 등을 실험변수로 설정하였다. 본 연구에서는 에멀전법을 이용해 중합을 진행하였는데,

Table 1. Water Contact Angle (WCA) and Surface Free Energy (SFE) of Plasma Treated PP (RF Power of 200 W, Ar Flow Rate of 6 LPM, Aging Time of 5 min)

Time (sec)	0	10	30	60	90	120	180	300	600
WCA (°)	87.1	78.9	43.1	55.7	52.4	56.1	52.2	56.1	56.0
SFE (mJ/m ²)	42.56	48.31	72.21	62.58	60.68	64.07	61.31	64.10	64.35

Table 2. Water Contact Angle (WCA) and Surface Free Energy (SFE) of Plasma Treated PP (Ar Flow Rate of 6 LPM, Reaction Time of 30 sec, Aging Time of 5 min)

RF Power (W)	0	60	80	100	120	140	160	180	200
WCA (°)	87.1	66.1	66.7	74.0	73.8	62.3	58.4	53.4	42.4
SFE (mJ/m ²)	42.56	54.61	54.60	58.25	58.07	55.54	57.26	58.93	72.40

에탄올보다 비점이 높은 물을 용매로 사용함으로써 90 °C에서도 중합을 할 수 있었다. 에탄올을 용매로 사용할 경우, 에탄올의 비점 이상인 80 °C 이상에서 중합용액이 안정하지 못하기 때문에 보다 높은 온도에서 중합을 진행할 수 없었다. GMA 농도 5%의 에멀전을 제조한 후 60, 70, 80, 90 °C에서 각각 1, 3, 5, 7시간 동안 중합시킨 뒤 GD를 측정된 결과가 Figure 1에 나타나 있다. GD는 처리 전/후의 무게의 차이를 처리된 샘플의 양 쪽면 면적으로 나누어 계산하였다. GD 산출 결과를 보면, 60 °C에서는 GD 값이 산출되었으나 그 양이 미미하며 중합반응이 활발히 진행되지 않는 것을 볼 수 있다. 70 °C 이후부터 GD가 증가하는 경향을 보이며, 80 °C에서 70 °C보다 높은 GD 값이 산출되었다. 특히 90 °C에서 눈에 띄게 GD 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 60 °C의 경우보다 약 2배 높은 GD 값이 산출되었다. 60 °C를 제외하고 70 °C 이후부터 시간이 지날수록 GD 값이 증가하는 경향을 보였다. 90 °C의 경우 시간이 지날수록 GD 값이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있지만 다른 온도에서와 마찬가지로 5시간 이후부터는 그 값이 변함없이 일정한 경향을 보였다. 따라서 중합시간은 5시간이 최적으로 예상되며, 90 °C에서 가장 활발하고, 효과적인 중합도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

중합시간을 5시간으로 고정된 뒤, 60, 70, 80, 90 °C 각 온도에서 GMA의 농도를 변화시키며 중합반응을 진행하였다. Figure 2를 보면 알 수 있듯이 역시 60 °C에서는 농도를 달리해도 높은 중합도를 얻지 못하였고, 80 °C 이상의 온도에서 높은 중합도를 얻을 수 있었다. 전반적으로 각 온도에서 GMA의 농도를 증가시킬수록 보다 높은 GD 값이 산출되었다. 특히 GMA가 12% 포함된 에멀전에서 중합을 시켰을 때, 가장 높은 중합도를 얻을 수 있었다. 반면에 80 °C

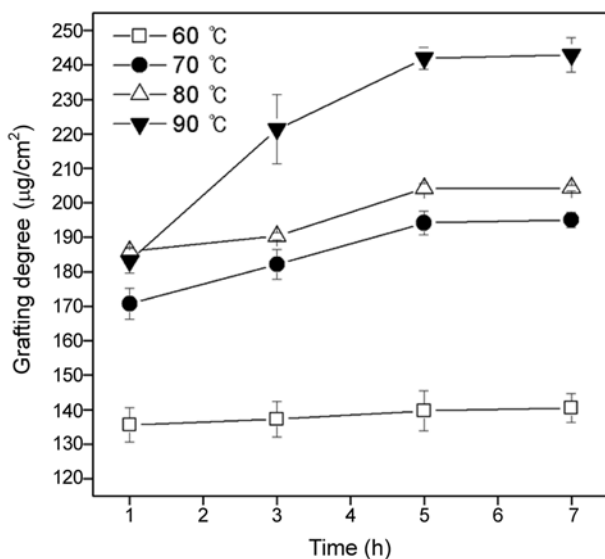


Figure 1. Effect of reaction time and temperature on the grafting degree of GMA(GMA concentration: k5%).

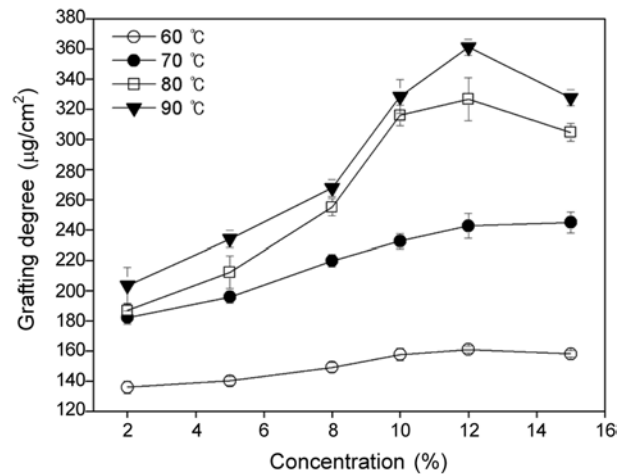


Figure 2. Effect of GMA concentration and temperature on the grafting degree of GMA(Grafting time: 5 h).

이상의 고온에서 GMA의 농도가 15%일 때 그래프트도가 오히려 줄어드는 것은 상대적으로 고농도의 단량체 용액 중에서 벌크중합으로 과다하게 형성된 단일중합체들이 표면 그래프트중합을 방해하기 때문으로 사료된다. 결과적으로 90 °C에서 5시간 동안 중합하였을 때 가장 최고의 중합도를 얻을 수 있었으며, 단량체의 농도가 12%일 때 가장 높은 중합도를 보임을 확인하였다.

ATR-FTIR 분석. ATR-FTIR을 통해 처리 전과 후의 PP 표면의 관능기 변화를 확인하였다. Figure 3에서 FTIR의 결과가 GD 산출로부터 확인되는 경향과 일치함을 알 수 있었다. 온도가 증가할수록 카르보닐기에 해당하는 1730 cm^{-1} 에서의

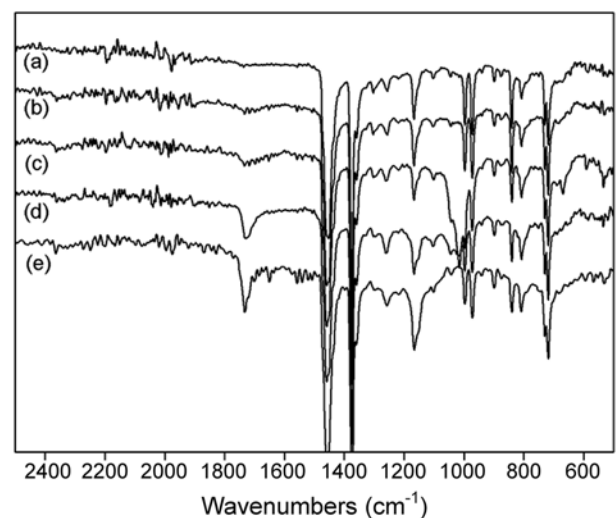


Figure 3. FTIR spectra of (a) original PP and PP-g-GMA samples prepared for 5 h in the GMA solution of 5% at the reaction temperatures of (b) 60 °C; (c) 70 °C; (d) 80 °C; (e) 90 °C.

피크가 증가한다는 것은 PP 표면에 GMA로부터 유래되는 C=O 관능기들이 그래프트되었다는 것을 의미한다.²⁰ 90 °C에서 중합한 샘플이 1730 cm⁻¹ 영역에서 피크가 비교적 크게 나타남으로써 90 °C가 중합의 적정 온도임을 예상할 수 있었다. 이는 앞서 GD의 결과와 일치한다.

Figure 4는 중합의 적정온도인 90 °C에서 5시간 동안 중합을 진행한 결과이다. FTIR spectra가 GD의 결과와 일치한다는 것은 Figure 4에서도 역시 확인할 수 있었다. GMA의 농도가 증가할수록 1730 cm⁻¹에서의 피크가 증가

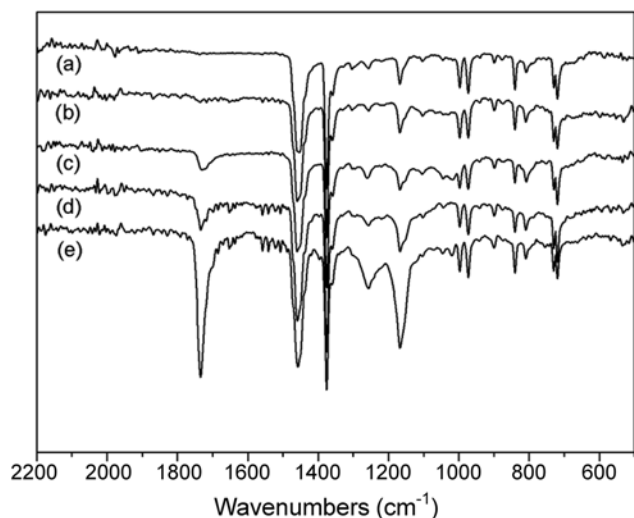


Figure 4. FTIR spectra of (a) original PP and PP-g-GMA samples prepared for 5 h in the GMA solution of (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%; (e) 10% at the reaction temperature of 90 °C.

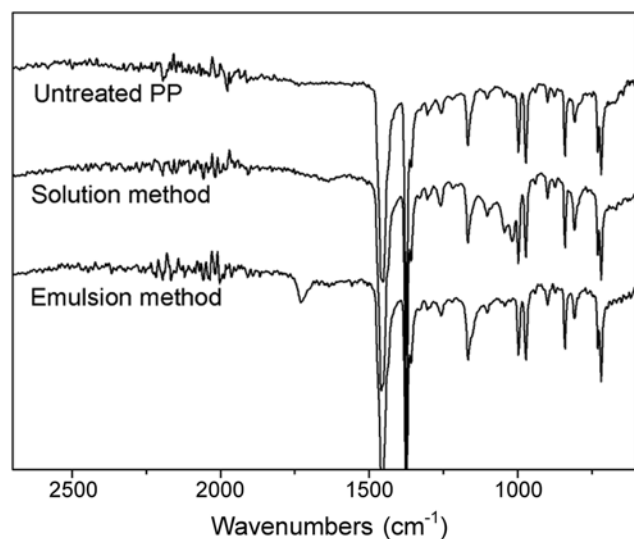


Figure 5. FTIR spectra of (a) original PP and PP-g-GMA samples prepared for 5 h in the GMA solution of 5% at the reaction temperature of 80 °C through (b) solution method; (c) emulsion method.

하는 경향을 보이며 특히 10%일 때 눈에 띄게 증가함을 알 수 있다. 또한 에스테르기에 해당하는 1200~1180 cm⁻¹ 영역에서의 피크가 관찰되는 것으로 보아 표면에 GMA의 에폭시기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.²⁰

같은 조건에서 에탄올을 용매로 한 용액 중합법과 물을 용매로 한 에멀전 중합법을 비교한 결과를 Figure 5에 도시하였다. C=O 관능기에서 관찰되는 1730 cm⁻¹ 영역의 피크가, 계면활성제를 넣지 않고 에탄올 용매 하에 그래프트 중합을 시킨 PP에서는 관찰이 되지 않았다. 물 용매 하에 계면활성제를 첨가한 에멀전 중합법의 경우 C=O 관능기가 확인이 되었다. Figure 3의 (c)와 Figure 5의 1100~1000 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 알코올에서 유래한 C-O 관능기를 나타내는데, 이는 세척, 건조과정에서 미처 제거되지 못한 에탄올 혹은 메탄올에서 유래된 것이라 예상된다. 에탄올의 비점에 상응하는 80 °C에서 5시간 동안 중합한 결과, 에멀전 중합법이 용액중합법에 비하여 안정한 중합 환경을 제공한다는 것을 알 수 있다. 용액중합법에서는 비점 이상의 온도에서 에탄올이 용매로서 안정한 환경을 제공하지 못할 뿐만 아니라 GMA와의 계면에서 높은 자유에너지를 갖기 때문에 PP와 GMA의 화학적 결합을 저해하는 것으로 사료된다. 반면에 에멀전 중합법에서는 계면활성제인 SDS가 용액 내에서 GMA 분자들을 효율적으로 PP의 표면까지 전달하는데 도움을 주기 때문에 GMA가 PP 표면에 더 효과적으로 도입되는 것으로 여겨진다.^{6,16}

XPS 분석. 보다 정확한 관능기의 정성 및 정량 분석을 위해 처리되지 않은 PP와 처리 후의 PP의 표면을 XPS로 분석하였다. Figure 6은 처리하지 않은 PP와 용액중합법으로 중합한 PP 그리고 에멀전 중합법으로 중합한 PP를 비교한 것이다. GMA 농도 5%, 반응온도 80 °C로 동일한 중합 환경에서 5시간 동안 그래프트 공중합을 시켰다. C-C, C-O, C=O에 대한 C1s의 분석 결과를 Figure 6에 도시하였고, Table 3에 각 관능기들의 분포를 분율로 나타내었다. C1s에 대한 분석 결과, C-O 관능기의 경우 처리 전 17.20%에서 에멀전 중합법으로 그래프트 공중합한 결과 약 1.6배인 27.07%로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 O-C=O 관능기 역시 2.01%에서 3.96%로 상당한 증가가 있었다. 이는, 플라즈마 유도 그래프트 공중합 후, PP의 표면에 에폭시 그룹이 도입되었음을 확인시켜 주는 결과이다. 같은 조건에서 용액중합법과 비교해 보면, 에멀전 중합법으로 중합하였을 때, C-O 관능기가 약 7% 높게 도입이 되었으며 O-C=O 관능기의 도입률은 두 가지 중합법이 비슷한 결과를 보였다. 그래프트 공중합 후, PP 표면에 에폭시 그룹에서 유래한 C-O 관능기와 O-C=O 관능기의 총 도입률이 용액중합법보다 에멀전 중합법에서 더 높은 값을 나타내었다. 따라서 에멀전 중합법이 용액중합법에 비해 PP 표면에 에폭시기들의 도입에 보다 효과적임을 확인할 수 있었다.

SEM 분석. GMA 2%, 8% 각각에서 최적 중합 조건인 90 °C에서 5시간 동안 에멀전 중합법으로 중합한 후 SEM을 통한 표면 관찰결과를 Figure 7에 도시하였다. 처리 전/후를

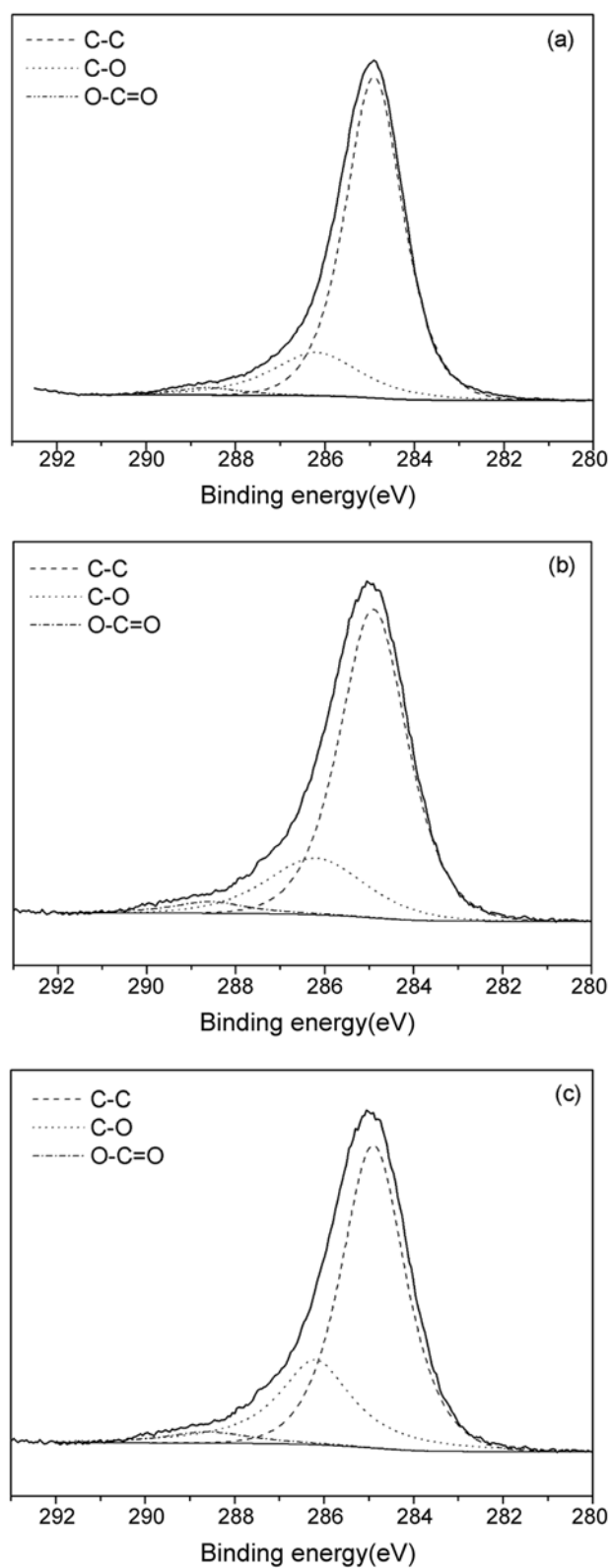


Figure 6. C1s core-level spectra of (a) original PP and PP-g-GMA samples prepared for 5 h in the GMA solution of 5% at the reaction temperature of 80 °C through (b) solution method; (c) emulsion method.

Table 3. Composition of C 1s Core Level Spectra on Original PP and PP-g-GMA Samples Prepared by Solution and Emulsion Methods

		C-C	C-O	O-C=C
		284.6 (eV)	286.2 (eV)	288.6 (eV)
(a) Original PP	Area (%)	70.79	17.20	2.01
(b) Solution method	Area (%)	76.24	20.19	3.57
(c) Emulsion method	Area (%)	68.97	27.07	3.96

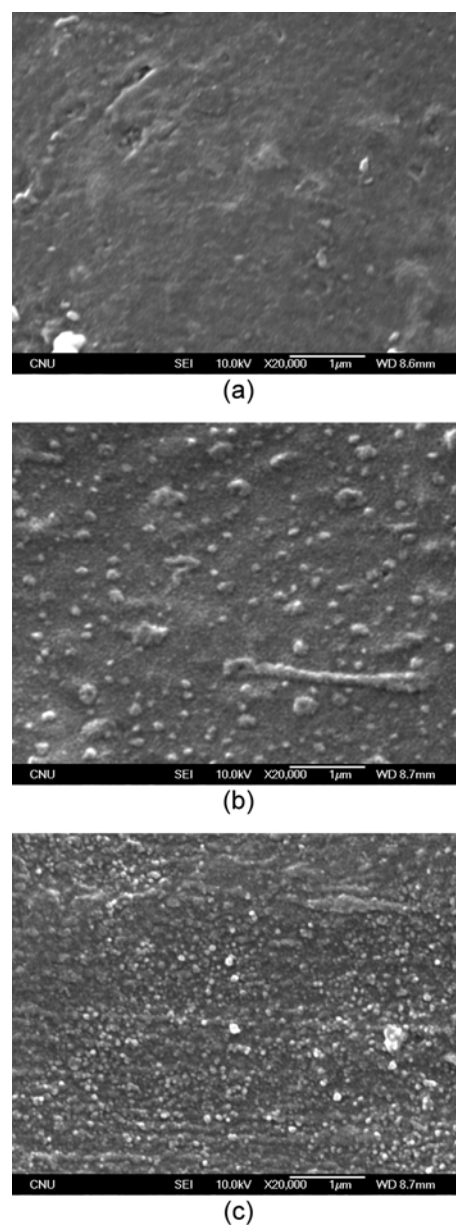


Figure 7. Scanning electron micrographs of (a) original PP and PP-g-GMA samples prepared for 5 h in the GMA solution of (b) 2%; (c) 8% at the reaction temperature of 90 °C.

비교해 보면 처리 후에 표면에 작은 입자들이 관찰되는데, GMA 2% 에멀전 하에서의 중합보다 GMA 8% 에멀전 하에서 더 작고 조밀한 입자들의 균일한 분포를 확인할 수 있었다. 이는, GMA의 농도가 높아질수록 동시에 GMA에 대한 계면활성제인 SDS의 농도구배가 높아질수록 PP 표면에 그래프트되는 입자들이 더 조밀하고 고르게 분포된다는 것을 의미한다.

결 론

물리화학적으로 매우 안정한 PP의 표면에 친수성 관능기를 도입하기 위해 에멀전 중합법을 이용한 플라즈마 유도 그래프트 공중합을 진행하고 그 결과는 다음과 같다.

1) 최적 조건의 대기압 플라즈마 처리를 통하여, PP표면에 GMA로부터 유래하는 에폭시 관능기를 포함한 친수성 관능기가 안정하게 그래프트될 수 있었다. 대기압 플라즈마 처리는 연속공정이 가능하다는 점에서 플라즈마 유도 그래프트 공중합 공정의 개발 시 경제성이 있다.

2) 단위 면적당 그래프트된 단량체의 양을 GD로 산출한 결과, 온도가 증가할수록 중합도가 높아지는 것을 확인하였으며, 60°C에서는 그 정도가 미미하고 90°C일 때 가장 높은 중합도를 보였다. 또한, 5시간 이후에는 중합도 증가에 변화가 없음이 확인되었고, GMA 농도가 12%일 때, 가장 높은 중합도를 보여 주었다. 따라서 에멀전법에서의 중합 최적반응조건은 중합반응온도 90°C, 중합반응시간 5시간, GMA 농도 12%임을 확인하였다.

3) ATR-FTIR 분석 결과, 카르보닐기와 에스테르기에 해당하는 영역에서 피크가 생긴 것으로 보아 중합 후 산출되는 GD는 GMA의 그래프팅으로부터 유래한 것임을 확인할 수 있었다. 피크증가의 경향은 GD와 비슷한 양상을 보이며, 역시 중합반응온도 90°C, 중합반응시간 5시간, GMA 농도 10%에서 가장 최대의 중합결과를 보여주었다.

4) 에탄올을 용매로 한 용액중합법과 물을 용매로 한 에멀전 중합법을 각각 ATR-FTIR, XPS로 분석한 결과, 같은 조건하에서 에멀전 중합법이 용액중합보다 GMA의 그래프트 공중합 반응에 효과적임을 알 수 있었다. 특히 에멀전 중합법의 경우 C-O 관능기에 해당하는 피크면적이 처리 전 PP에서 보다 2배로 증가한 것을 알 수 있었다.

5) SEM 분석 결과, 높은 GMA 농도에서 에멀전법으로 그래프트된 입자들이 조밀하고 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 과제(결과물)는 (주)바이오니아의 지원하에 수행된 BK21 사업 “대덕특구연계에너지환경소내혁신인력양성사업단” 개발과제의 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. M. Zeniewicz, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 1769 (2001).
2. G. Xu and S. Lin, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **34**, 555 (1994).
3. C. M. Chen, *Reac. Func. Polym.*, **68**, 1307 (2008).
4. C. Tyagi, L. Kumar, and H. Singh, *J. Appl. Polym.*, **111**, 1381 (2009).
5. N. Seko, N. T. Y. Ninh, and M. Tamada, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 22 (2010).
6. T. Hirotsu, *Thin Solid Films*, **506**, 173 (2006).
7. K. J. Kitching, P. Vicky, and B. D. Ratner, *Plasma Polymer Films*, Imperial College Press, Singapore, 2004.
8. P. Favia, L. D. Tomaso, E. Sardella, F. Palumbo, V. Colaprico, and R. d'Agostino, *Proceedings of Vol. VI, ISPC-15*, **VI**, p. 2367.
9. N. Gomathi and S. Neogi, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7590 (2009).
10. J. S. Jung, S. W. Myung, and H. S. Choi, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 1190 (2008).
11. V. A. Titov, T. G. Shikova, V. V. Rybkin, D. S. Smimov, T. A. Ageeva, and H. S. Choi, *High Temp. Mat. Pr.*, **10**, 467 (2006).
12. H. S. Choi, V. V. Rybkin, V. A. Titov, T. G. Shikova, and T. A. Ageeva, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 4479 (2006).
13. O. J. Kwon, S. Tang, S. W. Myung, N. Lu, and H. S. Choi, *Surf. Coat. Tech.*, **192**, 1 (2005).
14. P. le Thuaud, B. Martel, G. Crini, U. Maschke, X. Coqueret, and M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2118 (2000).
15. T. Hirotsu, *Thin Solid Films*, **506**, 173 (2006).
16. N. Seko, L. T. Bang, and M. Tamada, *Materials and Atoms*, **265**, 146 (2007).
17. V. N. Kudryavtsev, V. Y. Kabanov, N. A. Yanul, and S. A. Kedik, *High. Energ. Chem.*, **37**, 382 (2003).
18. M. Zeniewicz, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 1769 (2001).
19. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, R. R. Deshmukh, and S. K. Gupta, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4550 (2003).
20. K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, San Francisco, 1962.