토치형 상압 플라즈마의 방전특성과 미생물의 국부 살균효과

손향호 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 강원대학길 1
(2011년 2월 18일 접수, 2011년 6월 3일 채택)

Discharge Properties of Torch-Type Atmospheric Pressure Plasma and Its Local Disinfection of Microorganism

Hyang Ho Son and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 192-1 Hyoja-dong, Chuncheon-si, Gangwon 200-701, Korea
(Received 18 January 2011; accepted 3 June 2011)

요 약

토치형 상압 플라즈마 반응기를 통한 방전 및 플라즈마 flame에 대한 분석과 발생된 플라즈마 현상을 이용하여 *E. coli*에 대한 살균효과를 측정하였다. 상압 플라즈마 반응기를 통해 나오는 플라즈마 flame의 길이는 입력전압, 반응기체의 유량 그리고 아르곤/산소 혼합기체에서의 산소비율에 영향을 크게 받았다. 플라즈마 flame에 의한 가열효과는 10분 조사 후에도 43 °C 미만으로 저온처리가 가능했다. *E. coli*에 대한 살균처리에서 입력전압의 증가, 아르곤/산소 혼합기체에서의 산소비율 증가 그리고 플라즈마 flame에 대한 노출시간의 증가에 따라 전체적인 살균효과를 향상되었다. 플라즈마 처리 시에 오존농도가 높은 공정조건에서 플라즈마 flame의 직접적인 접촉시간을 증가시키면 살균효과를 극대화할 수 있다.

Abstract – The characteristics of torch-type atmospheric pressure plasma and its sterilization effects have been analyzed. The length of plasma flame was varied with the level of applied voltage and the mixture gases composed of argon and oxygen. The effect of plasma flame on the temperature increase of surface treated was limited to 43 °C as a maximum temperature under exposing time of 10 min. The sterilization for *E. coli* was strongly affected by the applied voltage, the oxygen ratio in the mixture gas and the treatment time. At a high concentration of ozone, the increase of treatment time under the direct contact with plasma flame yields to maximize the effect of the sterilization on *E. coli*.

Key words: Torch-type Atmospheric Pressure Plasma, Sterilization, Ozone, Dielectric Barrier Discharge, *E. coli*

1. 서 론

플라즈마란 원자나 분자로 된 기체가 에너지를 받아 전기적으로 중성인 이온화된 기체를 말한다. 특히 저온 플라즈마 기술은 반도체 제조, 금속 및 세라믹 박막제조, 물질합성과 표면처리 등 다양한 활용성을 가지고 있는데 상압과 저압 플라즈마로 구분할 수 있다. 상압 플라즈마의 발생은 대기압 하에서 여러 가지 방법의 전기방전을 이용하되, 전자 에너지의 세기가 이온 및 중성입자 등의 에너지보다 높게 유지되는 비평형 상태로 유지됨으로 다양한 플라즈마 화학반응 및 표면처리의 응용에 적합하다[1,2]. 상압 플라즈마를 구현하는 방법으로는 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge), 코로나 방전(corona discharge), 마이크로웨이브 방전(microwave discharge), 아크방전(arc discharge) 등이 있다[3-7]. 이중에 유전체 장벽 방전은

대기압에서 아주 큰 비평형 조건에서 동작하고, 고 출력 방전을 할 수 있으며 복잡한 펄스 전력 공급기가 없어도 되기 때문에 산업체에서 널리 이용되고 있는데, 오존 발생, 이산화탄소 레이저, 자외선 광원, 오염물질 처리 등에 널리 응용되고 있다.

최근 들어 저온 상압 플라즈마를 이용하여 주위의 재료에는 영향을 최소화하며 미생물의 효과적인 살균법으로 연구되고 있다[8]. 살균이란 미생물에 물리적 · 화학적 자극을 가하여 이를 단시간 내에 멸살시키는 일을 말하는데, 현재 널리 쓰이고 있는 살균법으로는 가열살균법과 EtO(Ethylene oxide) gas를 사용하는 방법 등이 있다. 가열살균법은 경제성이 좋지만 100 °C 이상의 온도에서 살균이 진행되기 때문에 열에 약한 재료에는 사용을 할 수 없다는 단점과 EtO gas를 사용하는 살균법은 단기간 내 살균을 진행할 수 있지만 EtO gas가 인체에 유해하고 분해속도가 느려 오랜 환기시간을 요구하는 단점이 있다[9]. 따라서 기존의 살균법에 효율적으로 대체하고자 하는 차세대 살균법으로 상압 플라즈마가 제시되어 살균 유용성에 대한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

검토가 이루어 지고 있다[8,10].

일반적으로 공기에서의 상압 플라즈마 방전기체는 O , O^- , O_2^- , O_3 , O^{+2} , O_2 등과 OH^- , OH 와 같은 radical 과 이온물질이 함께 공존하고 있어, 그 물질들이 가진 특성을 이용하여 미생물 살균, 지혈, 상처소독 등 생의학 분야에 많은 연구가 이루어지고 있다[8,11-15]. 미생물 살균과 같은 표면처리를 위한 상압 플라즈마 장치는 평행한 두 평판 전극 사이에 피 처리물을 삽입하고 그 내부에서 플라즈마를 발생시켜 대상물을 처리하는 대향형 방식과 플라즈마 반응기 내부에서 형성된 플라즈마 및 기체 활성종들을 불꽃의 형태로 발생기 외부로 분출시켜 대상물을 처리하는 분사식 방식을 들 수 있다[16,17].

본 연구에서는 기존의 살균법의 단점을 보완하는 차세대 살균기술로서의 응용성을 확인하기 위하여 분사식으로 토치형 상압 플라즈마 반응기를 제작하여 아르곤과 산소의 혼합기체를 방전시킨 플라즈마 flame의 발생형태와 특성을 분석하고, 여러 가지 공정 변수에 대하여 미생물 *E. coli*의 살균효과에 대하여 측정하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 장치

석영관을 유전체로 사용하는 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge, DBD) 형태의 토치형 상압 플라즈마 장치의 기본 구조는 Fig. 1과 같다. 본 장치에서는 2개의 길이는 15 cm로 같으나 직경이 서로 다른 석영관이 2중 격벽의 유전체막을 구성하며 내경이 4 mm이며 두께가 1 mm인 석영관은 봉 형태의 전원인가 전극을 둘러싸며, 내경이 8 mm에 두께가 2 mm인 외측 석영관은 두께가 1 mm이고 길이가 4 cm인 링 타입의 접지전극으로 감싸졌다. 이때 두 개 전극은 모두 스테인레스 스틸 재질로 만들어졌다. 유전체간의 틈은 1 mm였으며 이 틈에서 플라즈마 방전이 일어난다. 방전기체는 mass flow controller (MFC)를 이용하여 방전기체로 사용하는 아르곤과 산소의 유량을 조절하였다. 플라즈마 발생 전원 장치는 주파수가 30 kHz이고 최대 인가전력이 2 kW인 AC 고전압 전원 공급기(Uion, P15kVAC)를 사용하였다. 상압 플라즈마 방전 스펙트럼 특성을 분석하기 위하여 optical emission spectroscopy(OES, Neospec 2000i)를 사용하였으며 발생된 오존의 농도를 오존분석기(ECO Sensors Ozone Analyser UV100)로 측정하였다.

Fig. 1. Schematic diagram and picture of torch-type atmospheric pressure plasma system.

2-2. 분석방법

토치형 상압 플라즈마의 살균효과를 분석하기 위한 실험에 사용된 균주는 *E. coli* XL1-blue 이었으며 액체배지를 이용하여 1/100으로 희석하였다. 희석한 용액을 한천을 첨가하여 굳힌 LB(Luria-bertani, Difco.) 배지에 100 μ l를 도말한 후에 여러 공정 조건에서의 토치형 상압 플라즈마 방전기체를 LB 배지의 가운데 부분을 조사하였다. 플라즈마 처리 후에 배지를 16시간 배양한 후 광학 사진을 통하여 정량분석을 하였다. 상압 플라즈마 반응기의 공정 조건으로 유입되는 기체유입량이 아르곤 3 L/min에 산소혼합비율이 0%, 5% (150 sccm), 10%(300 sccm), 15%(450 sccm), 20%(600 sccm)인 조건과 입력전력이 60 W(2.28 kV), 80 W(3.18 kV), 100 W(4.15 kV)로 조절하였으며, 처리시간은 30초에서 180초까지 변화를 시켰다.

3. 결과 및 고찰

토치형 상압 플라즈마 반응기의 입력전압에 따른 플라즈마 방전 flame 형성과 사출 크기에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 3 L/min의 아르곤을 주입한 경우에서 플라즈마 flame은 입력전압이 클수록 flame의 길이와 광도가 증가하였다. 입력전압이 4.15 kV(100 W)일 때 플라즈마 flame의 길이는 15 mm 정도였으며 3.18 kV(80 W)에서는 7 mm 정도이나 2.28 kV(60 W)에서는 분사되는 flame의 시각적인 관찰이 어려웠다.

Fig. 3는 입력전압이 4.15 kV, 아르곤의 유량이 3 L/min인 공정조

Fig. 2. Plasma flames launched out of plasma torch at various applied voltages. Plasma parameters: driving frequency=30 kHz, argon flow rate=3 L/min. applied voltage=(a)4.15 kV_{peak}, (b)3.18 kV_{peak}, (c)2.28 kV_{peak}.

Fig. 3. Temperature profile of torch-type atmospheric plasma flame at 10 mm from plasma exit. Plasma parameters: driving frequency=30 kHz, applied voltage=4.15 kV_{peak}, argon flow rate=3 L/min.

건에서 토치형 상압 플라즈마 반응기 출구에서 10 mm 떨어진 거리에서 토출되는 플라즈마 flame의 온도증가 효과를 전계에 따른 변동성이 없는 수온온도계를 이용하여 측정하였다. 초기에 측정된 실온은 27°C였으며 5분 후에 40°C, 10분 후에는 43°C가 됨을 확인하였다. 따라서 본 연구에 사용된 토치형 상압 플라즈마 반응기는 저온 특성을 가져 낮은 열적 저장성이 있는 재료 및 도구에 대한 처리에 유용할 것으로 판단된다.

입력전압과 유도전류에 대한 분석은 오실로스코프(Tektronix TDS2012B)를 이용하여 플라즈마 발생 시의 전류와 전압 파형의 측정하였다. 산소와 아르곤의 혼합비가 300 sccm과 3 L/min인 혼합기체를 4.15 kV의 전압에서 인가전력이 100 W인 조건에서 플라즈마 방전을 발생시켰을 때 유도전류와 전압의 파형은 Fig. 4와 같다. 측정된 전압과 유도전류의 형태는 전형적인 DBD 플라즈마의 파형과 약간 다른 형태를 나타내고 있다. 특히 전압의 측정 파형이 매 주기마다 유도전류의 최소와 최대치에서 입력전압과의 위상 차가 없어 같은 주기를 보이는 특징이 있다. 유도전류는 방전전류가 변위전류

Fig. 4. Waveform of applied voltage and induced current. Plasma parameters: driving frequency=30 kHz, applied voltage=4.15 kV_{peak}, argon flow rate=3 L/min, oxygen flow rate=300 sccm.

에 합해진 형태로 본 연구에서 사용된 토치형 상압 플라즈마 장치와 같은 DBD 형태에서는 일반적으로 인가전압과 유도전류와의 위상차를 90° 나타내며, 주파수보다 짧은 영역을 가지며 인가전압의 주기에서 상승기와 하강기에 나타난다[18]. 그러나 Fig. 4에서는 기존 연구결과와 다른 형태의 파형을 나타내어 플라즈마 반응기의 형태와 공정조건에 따른 변화가 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다. 전압은 인가된 수치와 같은 4.15 kV가 나타나 계기와 입력전압과의 일치성을 보여주었다.

Fig. 5는 optical emission spectrometer로 플라즈마 방전에서 나타나는 빛의 스펙트럼을 분석한 결과이다. 플라즈마 방전조건은 아르곤의 유량이 3 L/min과 입력전압이 4.15 kV였으며 방출 스펙트럼은 대표적인 아르곤 원자와 산소 원자의 특성라인이 잘 나타나고 있다. 대표적인 산소 원자의 특성라인인 777 nm에서 방출 강도가 나타나고 있음을 확인하였다. 이는 방전된 아르곤 플라즈마가 공기 중의 산소와 충돌하여 산소라디칼(O*)을 형성함에 따라 특정 파장의 빛이 나타나는 것으로 판단된다. 상압 플라즈마 방전에서 220~280 nm 영역의 살균력 있는 자외선 방출은 없었다.

아르곤과 산소의 혼합기체를 사용한 상압 플라즈마 반응기에서 생성되는 오존의 농도는 플라즈마 반응기의 방전기체 출구에서 10 mm 떨어진 지점에서 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 혼합기체 내에 산소의 비율을 5%에서 20%까지 올리고 인가전력도 60 W에서 100 W까지 높임에 따라 오존 농도는 모두 증가하는 경향을 보였다. 100 W의 인가전력에 20% 산소비율에서 415 ppm으로 가장 높은 오존농도를 얻을 수 있었다. 오존 농도의 증가율은 인가전력보다 혼합기체 내의 산소비율에 더 영향을 받음을 나타내었다. 높은 농도의 오존을 얻기 위해서 가급적 높은 인가전력과 산소비율이 높은 혼합기체가 유리하다. 다만 혼합기체내의 산소비율이 높음에 따라 플라즈마의 방전효과가 저하되어 flame의 발생이 현격하게 저하된다.

토치형 상압 플라즈마에 의한 살균효과는 배지 위에 생성된 *E. coli* 균이 담긴 시료에 플라즈마를 조사하여 분석하였다. 살균처리 공정에서 반응기에 유입되는 혼합기체에서 아르곤을 3 L/min으로 고정하였을 때 산소 공급이 150, 300, 450, 600 sccm일 때 혼합비율이 5%, 10%, 15%, 20%라 하였다. 방전조건으로 입력전압은 2.28 kV (60 W), 3.18 kV(80 W), 4.15 kV(100 W)였으며, 시료와 반응기와의

Fig. 5. Optical emission spectra of plasma flame. Plasma parameters: driving frequency=30 kHz, applied voltage=4.15 kV_{peak}, argon flow rate=3 L/min.

Fig. 6. Ozone concentration of plasma flame at 10 mm from plasma exit.

Fig. 7. Photographs of Petri dishes showing sterilization effect of plasma treatment with various applied voltages. Plasma parameters: driving frequency=30 kHz, argon flow rate=3 L/min, oxygen flow rate=450 sccm, treatment time=90 sec, applied voltage=(a) no treatment(reference), (b)2.28 kV_{peak}, (c)3.18 kV_{peak}, (d)4.15 kV_{peak}.

거리는 10 mm였으며 처리시간은 0에서 180초까지 변화시켰다.

Fig. 7은 토치형 상압 플라즈마 반응기에 전달되는 입력전압에 따른 국부 살균 효과를 나타낸다. 이때 산소의 혼합비율은 15 %이고 처리 시간은 90초였다. (a)의 경우는 플라즈마 처리를 하지 않고 배양시킨 상태이며, 나머지는 반응기와 거리가 10 mm에서 플라즈마로 가운데 부분을 조사하였다. (b)는 2.28 kV(60 W)로 플라즈마에 노출된 부분은 *E. coli*가 사멸되는 것을 확인할 수 있으나, 처리하지 않은 부분은 살아있음을 확인하였다. (d)는 4.15 kV(100 W)로 가운데 부분 외에도 시료 전체적으로 살균효과가 있음이 확인되었다. 이 결과는 입력전압이 증가함에 따라 플라즈마 flame의 크기와 오존의 농도가 증가하는데 기인하는 것으로 판단된다. Fig. 6에서 (b)의 조건은 오존농도가 192 ppm, (c)는 294 ppm, (d)는 386 ppm임을 알 수 있다. 플라즈마 조사를 90초 할 경우에 표면온도가 40 °C 정도이며 Fig. 3과 같이 살균효과가 있는 영역의 자외선 조사가 없으므로 산소 라디칼(O^*)과 오존을 피 처리물 위로 분출시켜서 유기물을 제거하는 것처럼[7] 오존의 증가가 살균효과증가에 결정적인 역할을 하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 반응기로 유입되는 기체의 혼합비율에 따른 국부 살균 효과를 나타내었다. 입력전압이 4.15 kV(100 W)에서 반응기로 유입되는 아르곤은 3 L/min으로 고정시킨 후 산소혼합비율을 5, 10, 15, 20%에 대한 국부 살균 효과를 알아보았다. (a)는 플라즈마 처리를 하지 않고 배양시킨 상태이며, (b)는 아르곤만을 써서 국부살균실험을 실시하였다. (b)의 경우 플라즈마 flame이 직접 닿는 부분만 살균이

Fig. 8. Photographs of Petri dishes showing sterilization effect of plasma treatment with various oxygen ratios in mixture gas. Plasma parameters: driving frequency=30 kHz, applied voltage=4.15 kV_{peak}, treatment time=90 sec, (a) no treatment (reference), (b) 0%(argon flow rate=3 L/min), (c)5%(argon flow rate=3 L/min and oxygen flow rate=150 sccm), (d)10%(argon flow rate=3 L/min and oxygen flow rate=300 sccm), (e)15%(argon flow rate=3 L/min and oxygen flow rate=450 sccm), (f)20%(argon flow rate=3 L/min and oxygen flow rate=600 sccm).

되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 산소를 혼합하여 플라즈마를 발생시킬 경우 혼합비율이 20%일 경우 오존농도는 415 ppm까지 발생되었으며 산소비율에 따라 큰 면적에 국부살균효과가 발생하는 것을 알 수 있다. 이는 아르곤만을 이용한 플라즈마에서는 flame이 닿는 부분에서만 살균이 이루어지는 것은 오존발생이 flame 부분에만 국부적으로 소량 발생하거나 flame에 의한 직접 살균 효과에 기인하는 것으로 해석된다. 따라서 flame에의 노출과 적당한 오존농도에서의 처리가 결합하면 보다 효율적인 살균효과를 얻을 수 있을 것으로 해석된다.

4. 결 론

상압 플라즈마 반응기를 통해 나오는 플라즈마 flame은 입력전압, 반응기체의 유량 그리고 아르곤/산소 혼합기체에서의 산소비율에 영향을 크게 받았으며, 플라즈마 flame의 분사길이는 최대 15 mm 정도였다. 플라즈마 접촉을 통한 표면의 온도 상승 효과는 가장 높은 입력전압의 조건에서도 10분 노출 후에도 표면온도가 43 °C 미만이었다. 플라즈마 방전을 통한 자외선의 발생은 매우 작아 자외선과 열을 통한 살균효과는 극히 미미하다 할 수 있다. 아르곤/산소 혼합기체에서 산소의 비율이 높고 입력전압이 커짐에 따라 오존의 농도가 증가하여 실험조건에서 최고 415 ppm를 얻을 수 있었다. 결과적으로 저온의 표면 처리를 통하여 종래의 살균법의 단점을 보완할 수 있음을 확인하였다. *E. coli*의 살균처리에서 입력전압의 증가, 아르곤/산소 혼합기체에서 산소비율 증가 그리고 플라즈마 flame 노출시간의 증가에 따라 살균효과의 증가 현상을 보였다. 이 결과는 공정 조건에서 오존 발생농도를 높이거나 오존과의 살균유효시간의 증가가 살균효과를 높이는 것을 나타낸 것이다. 본 연구 결과에 따르면 토

치형 상압 플라즈마는 저온에서 국부적인 미생물 살균효과가 있어 기존의 살균법을 대체할 수 있는 기술임을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 중소기업청이 주관하는 산학연 공동기술개발사업 참여로 인한 연구결과입니다.

참고문헌

- Iza, F., Kim, G. J., Lee, J. K., Walsh, J. L., Zhang, Y. T. and Kong, M. G., "Microplasmas; Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications," *Plasma Process. Polym.*, **5**(4), 322-344(2008).
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J. and Leprince, P., "Atmospheric pressure plasma: A review," *Spectrochim. Acta Part B*, **61**(1), 2-30(2006).
- Fauchais, P., Vardelle, A. and Dussoubs, B., "Quo vadis Thermal Spraying," *J. Therm. Spray Technol.*, **10**(1), 44-66(2001).
- Schütze, A., Jeong, J. Y., Babayan, S. E., Park, J., Selwyn, G. S. and Hicks, R. F., "The Atmospheric-pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**(6), 1685-1694(1998).
- Massines, F. and Gouda, G., "A Comparison of Polypropylene-surface Treatment by Filamentary, Homogeneous and Glow Discharges in Helium at Atmospheric Pressure," *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **31**, 3411-3420(1998).
- Yokoyama, T., Kogoma, M., Moriwaki, T. and Okazaki, S., "The Mechanism of the Stabilisation of Glow Plasma at Atmospheric Pressure," *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **23**, 1125-1128(1990).
- Kabouzi, Y., Calzada, M. D., Moisan, M., Tran, K. C. and Trassy, C., "Radial Contraction of Microwave-sustained Plasma Columns at Atmospheric Pressure," *J. Appl. Phys.*, **91**(3), 1008-1019(2002).
- Laroussi, M., "Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art," *Plasma Process. Polym.*, **2**(5), 391-400(2005).
- Steelman, V. M., "Ethylene Oxide: the Importance of Aeration," *AORN J.*, **55**, 773-787(1992).
- Hähnel, M., Woedtke, T. and Weltmann, K.-D., "Influence of the Air Humidity on the Reduction of *Bacillus* Spores in a Defined Environment at Atmospheric Pressure using a Dielectric Barrier Surface Discharge," *Plasma Process. Polym.*, **7**(3-4), 244-249(2010).
- Brandenburg, R., Ehlbeck, J., Stieber, M., Woedtke, T., Zeymer, J., Schluter, O. and Weltmann, K.-D., "Antimicrobial Treatment of heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure RF-Driven plasma Jet," *Contrib. Plasma Phys.*, **47**(1-2), 72-79(2007).
- Weltmann, K.-D., Brandenburg, R., Woedtke, T., Ehlbeck, J., Foest, R., Stieber, M. and Kindel, E., "Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Products by Miniaturized Atmospheric Pressure Plasma Jets(APPJs)," *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **41**, 194008(2008).
- Peyrous, R., Monge, C. and Held, B., "Optimization of a Corona Wire-to-cylinder Ozonizer. Critical Comparison with Other Authors Results: Part II. Air and N₂+O₂ Mixtures," *Ozone: Sci. Eng.*, **20**, 317-342(1998).
- Moisan, M., Barbeau, J., Moreau, S., Pelletier, J., Tabrizian, M. and Yahia, L. H., "Low-temperature Using Gas Plasmas: a Review of the Experiments and an Analysis of the Inactivation Mechanisms," *Int. J. Pharm.*, **226**(1-2), 1-21(2001).
- Laroussi, M., Tendero, C., Lu, X., Alla, S. and Hynes, W. H., "Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil," *Plasma Process. Polym.*, **3**(6-7), 470-473(2006).
- Koinuma, H., Ohkubo, H., Hashimoto, T., Inomata, K., Shiraishi, T., Miyagana, A. and Hayashi, S., "Development and Application of a Micro Beam Plasma Generator," *Appl. Phys. Lett.*, **60**(7), 816-817(1992).
- Janca, J., Klima, M., Slavicek, P. and Zajickova, L., "HF Plasma Pencil-new Source for Plasma Processing," *Suf. Coat. Technol.*, **116-119**, 547-551(1999).
- Lee, H. W., Nam, S. H., Mohamed, A.-A. H., Kim, G. C. and Lee, J. K., "Atmospheric Pressure Plasma Jet Composed of Three Electrodes; Application to Tooth Bleaching," *Plasma Process. Polym.*, **7**(3-4), 274-280(2010).