
STERILIZÁCIA PLASTOVÝCH MATERIÁLOV NÍZKOTEPLNOTNOU PLAZMOU

Literárna rešerš – pracovná verzia (januára 2024)



DOMINIKA SMATANOVÁ

FCHPT STU

PolArt

APVV-20-0410

Obsah

1	Plasty v umení a objektoch kultúrneho dedičstva.....	2
1.1	Degradácia syntetických polymérov (plastov).....	2
1.2	Sterilizácia.....	3
2	Plazma.....	4
2.1	Základná klasifikácia plazmy.....	4
2.1.1	Podľa rovnováhy a teploty.....	4
2.1.2	Podľa zdroja energie.....	5
2.2	Sterilizácia nízkoteplotnou plazmou.....	6
2.3	Faktory ovplyvňujúce vlastnosti plazmy a mechanizmy sterilizácie.....	7
2.3.1	Vplyv tlaku.....	7
2.3.2	Vplyv plazmového plynu.....	8
2.3.3	Vplyv prietoku.....	9
2.3.4	Vplyv geometrie reaktora a vzdialenosti vzorky od výbojov.....	9
2.3.5	Vplyv času.....	9
2.3.6	Vplyv výkonu a energie.....	9
2.3.7	Vplyv frekvencie zdroja.....	10
2.3.8	Vplyv ďalších parametrov.....	10
3	Sterilizácia a úprava vybraných druhov plastových materiálov pomocou NTP.....	11
3.1	Sterilizácia a úprava polyvinylchloridu.....	11
3.2	Sterilizácia a úprava polyuretánu.....	18
3.3	Sterilizácia a úprava polyetylénu (PE).....	21
4	Diskusia a záver.....	27
5	Plán experimentu.....	28
6	Zoznam použitej literatúry.....	29

1 Plasty v umení a objektoch kultúrneho dedičstva

Plasty sa stali neoddeliteľnou súčasťou umenia - prvé zdokumentované použitie plastov ako umeleckého materiálu sa datuje od priekopníckych prác Nauma Gaba na začiatku 20. storočia. V súčasnosti však čelia moderné a súčasné zbierky náročným problémom ochrany súvisiacim so širokou škálou syntetických polymérov. Problematika ochrany plastov v umeleckých zbierkach sa donedávna ignorovala, pretože plasty sa dlho v dôsledku rozšírených mylných predstáv považovali za trvanlivé materiály. Dlhodobé správanie sa týchto materiálov bolo v čase ich prvého uvedenia na trh nedostatočne známe. To sa prejavilo pozorovaním rýchlej degradácie niektorých z prvých plastov ako napríklad nitráty a acetáty celulózy, polyvinylchlorid (PVC) a prvé polyuretány (PUR). Zvýšené povedomie o potrebe systematickej ochrany takýchto materiálov viedlo k vzniku novej oblasti výskumu, ktorej cieľom je doplniť chýbajúce poznatky, postupy a metodiky ochrany plastov v súčasných zbierkach umenia. (Shashoua, 2016, Elsässer et al., 2023) (Picollo et al., 2014) (la Nasa et al., 2020)

1.1 Degradácia syntetických polymérov (plastov)

Syntetické polymérne materiály sa skladajú predovšetkým z makromolekúl s prímiesou menších molekúl, ako sú vosk, zmäkčovadlá, pomocné látky, zachytávače radikálov, plnidlá a iné aditíva. Ich morfológia a chemické zloženie sa časom menia v dôsledku starnutia, pričom sa rozlišuje chemické a fyzikálne starnutie.

Chemické starnutie predstavuje chemické premeny molekúl jednotlivých zložiek kyslíkom alebo radikálmi (prípadne inými látkami), ktoré difundujú do materiálu z povrchu alebo vznikajú pôsobením svetla.

Fyzikálne starnutie prebieha bez chemických reakcií a je zapríčinené zmenami molekulárnych makro- a mikrokonformácií, napríklad pôsobením teploty a rozpúšťadiel, alebo prebieha stratou nízkomolekulárnych zložiek odparovaním a vylúhovaním pri pôsobení rozpúšťadiel. (Blümich, 2018)

Syntetické polyméry (využívané napr. v sochárstve) teda často čelia závažným problémom s degradáciou, ktorá sa prejavuje vo farebných zmenách, zvýšení krehkosti alebo v závažnejších štrukturálnych poruchách, pričom k týmto zmenám dochádza aj v chránenom vnútornom prostredí počas vystavovania a skladovania. Príčiny týchto javov spočívajú už vo výbere polymérov použitých na umelecké dielo, ktoré boli vyvinuté pre krátkodobé a strednodobé použitie v domácnosti a priemysle, napr. materiály na balenie a predmety na jedno použitie (živice, kompozitné materiály, peny na polstrovanie), v nevhodnej manipulácii alebo vo výrobe samotného polyméru. (Rodríguez-Mella et al., 2014) Navyše sa ukázalo, že aj mikroorganizmy môžu poškodiť štruktúru a funkciu syntetických polymérov. (Francesca & Claudia, 2008) Medzi hlavné typy poškodenia mikroorganizmami sú: tvorba biologického povlaku maskujúceho povrchové vlastnosti, zvýšené vyplavovanie prísad a monomérov, ktoré slúžia mikroorganizmom ako živiny, produkcia metabolitov (napr. kyselín), enzymatický útok, fyzikálne prenikanie a narušenie, akumulácia vody a vylučovanie pigmentov. (Flemming, 1998)

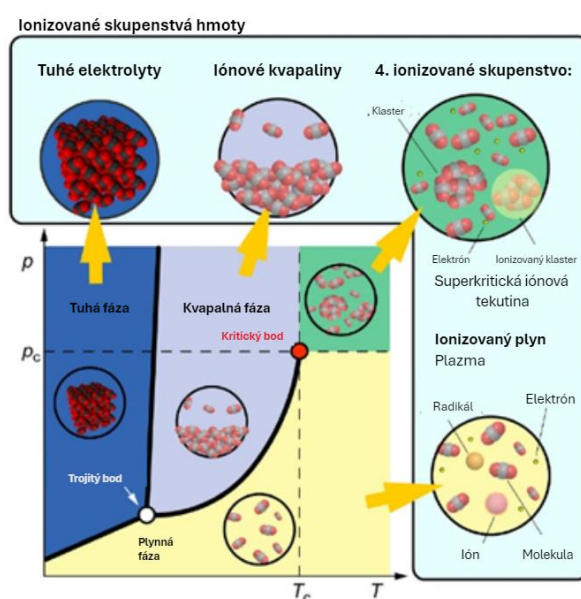
Preto sa v rámci tejto literárnej rešerše budeme venovať spôsobu ochrany plastových materiálov voči nepriaznivým účinkom mikroorganizmom a ich odstráneniu, teda sterilizačným a dekontaminačným procesom za podmienok, aby nedošlo k degradácii chráneného polymérneho materiálu.

1.2 Sterilizácia

Spomínaná sterilizácia je fyzikálny alebo chemický proces, ktorý vyhubí alebo inaktivuje mikroorganizmy. Súčasnú metódu sterilizácie však majú svoje obmedzenia ako sú vysoká teplota nevhodná pre materiály citlivé na teplo ako sú PVC (sterilizácia suchým teplom, autokláv) alebo zdravotné riziká pre toxicitu činidiel (sterilizácia etylénoxidom). Pri „nových“ typoch sterilizácií, ako je sterilizácia žiarením, napr. gama žiarením, si používanie vyžaduje ochranu obsluhy a špeciálne miesto na jej vykonávanie. (Rutala et al., 1999) (Sureshkumar et al., 2010) (Moisan et al., 2013) Vhodnou sterilizačnou metódou by mohlo byť práve využitie plynovej plazmy. Plazme samotnej a jej sterilizačným účinkom je venovaná samostatná kapitola.

2 Plazma

Plazma je ekologická a šetrná k životnému prostrediu a dá sa použiť na úpravu povrchových vlastností širokej škály materiálov. Plazma je definovaná ako ionizovaný plyn (alebo plyn pod napätím) s rovnakým počtom kladne a záporne nabitých častíc (označuje sa aj ako kvázineutrálny plyn). Plazma sa často považuje za "štvrtý stav hmoty" (ostatné tri sú pevné látky, kvapaliny a plyny), pretože hoci plazma nie je ani plyn, ani kvapalina, jej vlastnosti sú podobné vlastnostiam plynov aj kvapalín. V plazme sa môže vytvoriť veľké množstvo iónov plynu (napr. O_2^+), atómov (napr. O) a excitovaných druhov (napr. O^* , O_2^*). Tieto plynné druhy sú vysoko reaktívne a môžu účinne ničiť alebo inaktivovať baktérie. Súčasná literatúra sa zhoduje v tom, že existujú tri mechanizmy, ktorými plazma sterilizuje povrch: ožiarenie genetického materiálu ultrafialovým svetlom (UV), chemické reakcie s druhmi plazmy a rozprašovanie iónov plazmy. (Ioanid, 2020) (Bol'shakov et al., 2004) (Shintani et al., 2010)



Obr. č. 1: Ilustrácia ionizovaných skupenstiev vody, kde T predstavuje teplotu a p tlak

2.1 Základná klasifikácia plazmy

Plazmu možno klasifikovať podľa rôznych parametrov: teploty, ionizácie, rovnováhy (pričom tieto parametre spolu súvisia), tlaku, zdroja, geometrie systému, plazmových plynov, či iných parametrov. V základnej klasifikácii si prejdeme rozdelenie podľa teploty, rovnováhy a zdroja energie. Iným parametrom plazmy sa budeme venovať konkrétnejšie pri sterilizácii plazmou, keďže ich zmenou vieme upravovať vlastnosti plazmy.

2.1.1 Podľa rovnováhy a teploty

Plazmu možno rozdeliť na vysokoteplotnú alebo nízokoteplotnú, čo delíme podľa energetických hladín elektrónov – ľahkých častíc – a iónov – ťažkých častíc. (Moreau et al., 2008) Táto klasifikácia súvisí s rozlišovaním medzi lokálne termodynamicky (alebo termálne) rovnovážnou plazmou alebo nelokálne termodynamicky rovnovážnou plazmou (nízokoteplotnou plazmou) (NTP). (Tendero et al., 2006)

Keď sú teplota elektrónov a plynového výboja takmer rovnaké (2000 - 20 000 K), dostávame tepelnú alebo rovnovážnu plazmu. (Samal, 2017) Dobrým príkladom prirodzene sa vyskytujúcej vysokoteplotnej plazmy je blesk. Nízokoteplotná plazma, ktorá sa používa pri modifikácii povrchov, čistení, dekontaminácii a sterilizácii, sú slabo ionizované plyny. (Shintani et al., 2010a) Nerovnovážna plazma (nerovnovážna plazma alebo mikroplazma) je teda stabilný žeravý výboj, pri ktorom je teplota elektrónov v rozsahu 10 000 až 100 000 K výrazne vyššia ako teplota plynového výboja, ktorá zostáva približne na úrovni okolitých podmienok (Foest et al., 2006) (Eden et al., 2013). NTP spája mnoho rôznych oblastí výskumu, ako sú elektrodynamika, dynamika kvapalín, prenos tepla, štatistická fyzika, termodynamika, atómová a molekulová fyzika, veda o materiáloch a povrchoch, chémia, chemické inžinierstvo, elektrotechnika a v poslednom čase dokonca aj biológia a medicína. Aj keď je táto oblasť mimoriadne rozmanitá, pokiaľ ide o jej aplikácie a súvisiace vedecké poznatky, spoločnou črtou všetkých podoblastí je požiadavka kontrolovať a pochopiť nerovnovážnu kinetiku plazmy a interakcie plazmy s hmotou. (Adamovich et al., 2017)

NTP plazmu možno konkrétnejšie rozdeliť do dvoch kategórií:

- Kvázirvnovážna plazma (50 - 100 °C), kde sú reaktívne druhy v lokálnej termodynamicknej rovnováhe
- Nerovnovážna plazma (< 60 °C) alebo CP, kde prítomné ťažšie druhy majú nižšiu teplotu ako elektróny. (Perera et al., 2022)

2.1.2 Podľa zdroja energie

Zdroje atmosférickej plazmy (ktorej sa budeme hlavne venovať) môžu byť klasifikované podľa ich excitačného módu. Najvýznamnejšie sú nízkofrekvenčné výboje a výboje z jednosmerného prúdu, rádiovlnové vlny a mikrovlnné výboje (Tendero et al., 2006). Inovatívnu sa stala mikroplazma, ktorej sa neustále zvyšuje pozornosť.

i. Jednosmerný prúd (DC) a nízkofrekvenčné výboje

DC a nízkofrekvenčné výboje môžu fungovať v súvislom alebo pulznom móde, pričom pulzný mód umožňuje vloženie väčšieho množstva energie do výboja, kým je limitované zahrievanie systému. Podľa (Tendero et al., 2006) sem patria *arc plasma torches* (ako kontinuálny systém, vyššie generovanie tepla), *pencil-like torches* (úprava povrchu aj materiálov citlivých na teplo), koronové výboje, dielektrické bariérové výboje (DBD), procesy derivované z krokových výbojov, ktoré používajú alternatívny zdroj energie k pulzným zdrojom a mikroplazmy na báze DC.

ii. Rádiovlnové výboje (RF)

Podľa ich štruktúry môžu pracovať s vysokým alebo nízkym zdrojom energie. To ovplyvňuje vlastnosti plazmy a následne jej použitie. Do vysoko energetických výbojov patrí podľa (Tendero et al., 2006) *ICP torches*, kde plazma je iniciovaná a udržiavaná RF napájanou špirálovou cievkou, do ktorej prúdi prúd a indukuje magnetické pole blízko plazmovej zóny, kde výsledné prsteňové/kruhové elektrické pole urýchľuje elektróny a tak udržiava výboj, pričom frekvencia generovanej plazmy je viac ako 1 MHz. (Fauchais & Vardelle, 2003) Ďalej sú to *IST systémy*, ktorú sú adaptáciou DBD pre úpravu veľmi komplexných povrchov. Používajú sa na dekontamináciu vnútra plastových fliaš. (Koulik et al., 1999) Do nízko energetických výbojov, patrí sem *atmospheric pressure plasma jet (APPJ)* – pracuje pri nízkej energii (Schutze et al., 1998), studená *plasma torch*, ktorej štruktúra je medzi DBD

a APPJ, *the hollow cathode systems*, podobný studenej *plasma torch*, mikroplazma či iné.

iii. Plazma indukovaná mikrovlnným žiarením (Tendero et al., 2006)

Ide o bezelektrodový systém, kde princíp je nasledovný: Mikrovlny sú vedené cez systém a prenášajú energiu na elektróny v plazmovom plyne, pričom sa vyskytujú elastické kolízie medzi elektrónmi a ťažkými časticami. Kolízne elektróny sa odrážajú, kým ťažké častice ostávajú statické. Elektróny sa tak urýchľujú a ťažké častice mierne zahrievajú. Po niekoľkých elastických kolíziách elektróny dosiahnu dostatok energie na neelastické excitačné či dokonca ionizačné kolízie. Plyn je čiastočne ionizovaný a stane sa plazmou, ktorý podporuje mikrovlnnú propagáciu. (Schoenbach & Becker, 2016) Atmosferická mikrovlnná plazma môže byť klasifikovaná na: rezonančnú kavitačnú plazmu, *free expanding torches* (vytvára sa plazma, ktorá prúdi v otvorenom vzduchu) a mikroplazmu (*microstrip* plazma). (Tendero et al., 2006)

Mikroplazma

Mikroplazmu tu opíšeme ako samostatnú kategóriu. Mikroplazma sa zvyčajne generuje v priestorovo ohraničených mikrodutinách s hrúbkou dielektrika menšou ako 1000 μm . (Schoenbach & Becker, 2016) Štúdie mikroplazmy a plazmy s krátkou časovou škálou, napr. vysoko prechodnej plazmy, nedávno otvorili nové oblasti výskumu tým, že rozšírili záber vedy o plazme na predtým nepreskúmané médiá vrátane plazmy v kvapalinách a umožnili prístup k rozhraniu medzi plazmou a kvapalinou alebo pevnou látkou. Spomedzi prechodnej plazmy sa intenzívne študujú a rýchlo rozvíjajú nanosekundové pulzné výboje (Pai et al., 2013) V kombinácii so schopnosťou produkovať elektróny s hustotou 10^{14} cm^{-3} robia vlastnosti mikroplazmy riadenej mikropáskami atraktívnymi na viaceré účely. (Rawlins et al., 2015)

2.2 Sterilizácia nízkoteplotnou plazmou

Plazmová modifikácia povrchu zahŕňa najmä: Plazmové ošetrovanie, plazmové leptanie (etching) a plazmovú polymerizáciu.

Všeobecne platí, že plazmová modifikácia pôsobí na polymérne substráty excitáciou, deionizáciou a disociáciou prostredníctvom fyzikálneho bombardovania voľnými radikálmi, ktoré na povrch vkladajú, vytvárajú alebo odstraňujú funkčné skupiny. (Zandén et al., 2012) Plazmová sterilizácia a dekontaminácia povrchov a kvapalín sú pravdepodobne jedny z najslubnejších, ale bohužiaľ najmenej rozvinutých aplikácií NTP. (Adamovich et al., 2017) Pri skúmaní literatúry o sterilizácii väčšina pracovníkov opisuje účinnosť sterilizačného procesu z hľadiska mikrobiocídnej aktivity, schopnosti sterilizovať v prítomnosti biofilmu a charakteru vytvorených zvyškov. Vplyv sterilizačných procesov na vlastnosti materiálov používaných v zdravotníckych pomôckach sa často ignoruje a len málo správ skúma tieto účinky. Vzhľadom na charakter pôsobenia sterilizačných procesov môžu rôzne formy sterilizácie rovnakými mechanizmami pôsobiť aj na makromolekuly polymérov, čo vedie k hydrolýze, oxidácii, zmäkčeniu, roztaveniu, štiepeniu reťazca a depolymerizácii. (Simmons et al., 2006).

Sterilizačný proces pomocou netepelnej plazmy sa študoval už pred polstoročím, a preto existujú výskumy, ktoré dokazujú účinnosť a efektívnosť pri inaktivácii mikroorganizmov, avšak všetky tieto výskumy sú však založené na rôznych postupoch, ktoré sa líšia v mnohých

ohľadoch, najmä v systéme vypúšťania (prevádzkový tlak, výkon, čas, prietok plynu) a preto je ich porovnanie veľmi zložité. (Pellizzi et al., 2014)

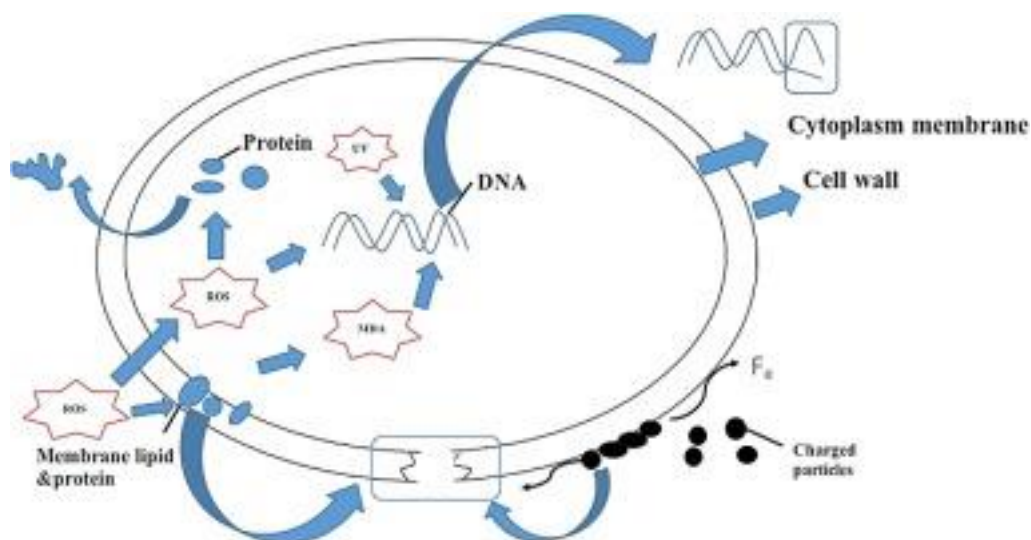
Adesina a kol. (2024) určili, že zodpovedné za deaktiváciu pri DBD plazme sú: reaktívne formy kyslíka a dusíka a kyslíka (RONS) a ozón, nabité častice (elektróny a ióny), UV žiarenie, elektrické pole, teplo, podľa ktorých prebieha mechanizmus sterilizácie (Adesina et al., 2024) Liao a kol. (2017) rozdelili podľa rôznych dostupných štúdií hlavné mechanizmy na biologické a fyzikálne.

Biologické mechanizmy sú:

- Poškodenie DNA UV radiáciou
- Peroxidácia lipidov
- Modulácia proteínov
- Indukovanie apoptózy

Fyzikálne mechanizmy sú:

- Elektrostatické poškodenie
- Elektroporácia – pre elektrické pole indukované plazmou, hlavne v priamom móde (vzorky sú v blízkosti generovaného elektrického poľa, mechanizmus NTP môže byť podobný mechanizmu pulzného elektrického poľa. (Liao et al., 2017)



Obr. č. 2: Pôsobenie reaktívnych a nabitých častíc na bunku mikroorganizmu

2.3 Faktory ovplyvňujúce vlastnosti plazmy a mechanizmy sterilizácie

V tejto časti práce budú stručne opísané rôzne parametre, ktorými sa dajú meniť vlastnosti plazmy, čo následne vplýva na mechanizmus sterilizácie (a tým aj interakciu s povrchom materiálu).

2.3.1 Vplyv tlaku

Tlak je parameter, ktorý mení rýchlosť leptačích reakcií a vo všeobecnosti nárast tlaku vedie k produkcii konkurenčných efektov v plazme. Životnosť reaktívnych druhov plazmy v atmosférických podmienkach je oveľa kratšia ako pri nízkotlakovej plazme. V dôsledku toho väčšina aktívnych druhov plazmy, s výnimkou metastabilných (elektronicky excitovaných atómov s dlhou životnosťou), dramaticky stráca svoju reaktivitu vo vzdialenej polohe.

Navyše, objem plazmy sa môže narastajúcim tlakom znížiť a teplota zase zvýšiť pre zvyšujúce sa zrážky častíc. Avšak pri niektorých aplikáciách nie je možné použiť sterilizáciu v hlbokom vákuu. (Wrobel et al., 1988) (Shintani et al., 2010b)

2.3.2 Vplyv plazmového plynu

V prípade plazmovej úpravy materiálov, ako aj plazmovej polymerizácie na substráte možno plazmu rozdeliť do týchto troch kategórií [c]: chemicky nereaktívnu plazmu – plazma generovaná ionizáciou inertných plynov ako argón, hélium, atď., chemicky reaktívnu plazmu – plazma generovaná cez anorganické a organické molekulárne plyny ako kyslík, dusík, tetrafluórmétán, atď. a plazma tvoriaca polyméry, t. j. plazma vznikajúca z organických alebo anorganických pár. Povaha plazmového plynu je dôležitá, keďže ovplyvňuje teplotu plazmy. Teplota sa nemení, ak plynom je argón, argón/kyslík, dusík, kyslík, argón/hélium pretože ionizačné energie sú veľmi priblížené hodnotám medzi 13,5 a 16 eV). Na druhej strane pri héliovej plazme je ionizačná energia omnoho vyššia (24 eV), čo vedie k teplote plynu 4000 alebo 5000 K [T].

Kyslík

Najobľúbenejším doteraz skúmaným plynom na plazmovú sterilizáciu je kyslík (O₂). O₂ produkuje O, OH, OOH a zmes ďalších radikálov, ktoré prispievajú k sterilizačným účinkom. Spomedzi nich sa radikál OH často považuje za najúčinnější na mikrobiálnu deaktiváciu, a to napriek jeho extrémne krátkej životnosti. (Shintani et al., 2010b)

Medzi hlavné reaktívne častice produkované plazmovými výbojmi patrí atómový kyslík, hydroxylový radikál, a superoxid, resp. peroxid vodíka. (Kaushik et al., 2023) Samostatne sa budeme venovať ozónu.

Ozón

Ozón je alotrop kyslíka, ktorý má silnú oxidačnú aktivitu s výrazným zápachom. V okolitých podmienkach je O₃ nestabilný a ľahko sa rozkladá na molekulárny kyslík. Považuje sa za nebezpečný plyn pre ľudské zdravie. V plazme za atmosférického tlaku môže byť O₃ generovaný zrážkou tretieho telesa medzi O a O₂ v prítomnosti molekuly tretieho telesa (M') (Gaens & Bogaerts, 2013).



Aj pri nízkej stabilite môže O₃ existovať niekoľko minút až hodín v okolitom prostredí; preto je potrebná kontrola generovanej koncentrácie O₃ zdrojmi plazmy v rámci bezpečnostných podmienok. O₃ však vykazuje nízku rozpustnosť vo vode, čo ho robí menej dôležitým ako iné ROS pri interakciách plazma-kvapalina. (Kaushik et al., 2023)

Dusík

Shintani a kol. (2010) uviedli, že prienik kyslíkovej plazmy desaťkrát hlbší ako dusíkovej plazmy. Ukázalo sa, že N₂ plazma mala nedostatočnú schopnosť znižovať bakteriálne endospory, čo naznačuje iný mechanizmus účinku ako pri kyslíku. V súčasnosti neexistujú žiadne špecifické teórie, prečo je to tak, ale môže to byť spôsobené náročnosťou ionizácie N₂. Z chemického hľadiska je N₂ molekula s trojitou väzbou, takže jeho disociačná energia je vysoká - približne 9,91 eV - čo naznačuje, že je odolná voči ionizácii. Z toho možno

usudzovať, že ióny N^+ alebo N^- sú v porovnaní s kyslíkom ťažko prakticky dosiahnuteľné. (Shintani et al., 2010b)

Atmosférický vzduch

Pri reakcii primárnych druhov s molekulami okolitého vzduchu vznikajú aj reaktívne druhy obsahujúce kyslík a dusík, ako napríklad oxid dusnatý (NO), NO_2 , O_3 , HO_2 , HNO_2 , HNO_3 a H_2O_2 . Prítomnosť takýchto reaktívnych foriem radikálov O, N a OH vyvoláva elektroporačný účinok, ktorý uľahčuje prienik do cieľových bunkových membrán. (Bose et al., 2022)

Argón a hélium

Plazma tvorená vzácnymi plynmi sa taktiež berie za menej reaktívnu plazmu, keďže vzácne plyny sa pomerne ťažko ionizujú, a je teda nepravdepodobné, že by rôzne ióny, elektróny, radikály alebo dokonca UV žiarenie významne prispievali ako aktívne druhy pri expozíciách sterilizácie plynovou plazmou- (Shintani et al., 2010b)

(Táto časť bude ešte doplnená o reakcie a mechanizmy reaktívnych plynov a iných zložiek plazmy)

2.3.3 Vplyv prietoku

Prietok je dôležitý parameter, udáva sa najčastejšie ako v štandardných centimetroch kubických za minútu (sccm). Výrazne ovplyvňuje rýchlosť tvorby reaktívnych druhov. Možno však očakávať efekt plató (alebo dokonca ich zníženie s rastúcou rýchlosťou prietoku (keď je čas ich pobytu v ošetrovacej komore, $\tau = V/F$ (V je objem komory, F rýchlosť prietoku) príliš krátky. (Lerouge et al., 2001)

2.3.4 Vplyv geometrie reaktora a vzdialenosti vzorky od výbojov

Typ konštrukcie reaktora môže tiež výrazne ovplyvniť koncentrácie aktívnych druhov. Napríklad vzorky, ktoré sa majú sterilizovať, môžu byť umiestnené v priamom kontakte s plazmou alebo v takzvanom "dosvite" alebo doznievajúcej oblasti. (Lerouge et al., 2001)

(Táto časť bude doplnená o zastúpenie zložiek interagujúcich s materiálom v závislosti od vzdialenosti od výbojov)

2.3.5 Vplyv času

Čas, ktorému je vzorka vystavená, je podstatný parameter pre účinnosť sterilizácie, ale aj pre degradačné reakcie, ako bude zobrazené pri skúmaní vybraných materiálov (PVC, PUR, PE).

(Táto časť bude tiež podrobnejšie rozvítať)

2.3.6 Vplyv výkonu a energie

Zvyšovanie výkonu vedie k zvyšovaniu elektrónovej hustoty a teda k zvýšeniu koncentrácie aktívnych druhov v plazme. Avšak pri príliš vysokom výkone môže dôjsť k zahrievaniu vzorky. (Lerouge et al., 2001) Problémové je stanovenie výkonu, Kim a kol. (2023) počítali výkon DBD reaktora Q-V Lissajousovej krivky:

$$P = Ef = f \oint C_p V_a(t) dV_a = \oint Q(t) dV_a \quad (2)$$

kde P označuje výkon reaktora (konkrétne DBD) [W], E označuje energiu reaktora DBD [J], f označuje frekvenciu [Hz], C_p označuje kondenzátor sondy [nF], V_a označuje použité napätie [kV] a Q označuje náboj [μC]. (Kim et al., 2023)

2.3.7 Vplyv frekvencie zdroja

Pri porovnaní sterilizačného účinku MW a RF plazmy sa MW plazma javí ako účinnejšia. MW plazma má tendenciu byť „Maxwellovská“, čo zvyšuje počet vysoko energetických elektrónov, ktoré sú zodpovedné za vytváranie reaktívnych častíc plazmy. RF plazma je "nemaxwellovská" a má nižšiu hustotu týchto „horúcich“ elektrónov. (Lerouge et al., 2001)

2.3.8 Vplyv ďalších parametrov

Okrem spomenutých parametrov plazmy a reaktora ovplyvňuje účinnosť sterilizácie aj vzorka samotná – teplota povrchu, zloženie materiálu, povrchový náboj a vlastnosti mikroorganizmov. (Lerouge et al., 2001)

3 Sterilizácia a úprava vybraných druhov plastových materiálov pomocou NTP

V tabuľkách 1 – 3 sú uvedené rôzne podmienky dekontaminácie, sterilizácie a úpravy PVC, PUR a PE materiálov pomocou nízko-teplotnej plazmy za použitia rôznych zdrojov plazmy a plazmových plynov. Zmeny sa skúmali hlavne nasledovnými metódami: SEM (EDS), AFM, FTIR – ATR a XPS. Prítomnosť radikálov sa sledovala pomocou emisného spektra. Najproblémovejšie nežiaduce efekty boli zvýšenie obsahu kyslíka (oxidácia), štiepenie väzieb v reťazci a zníženie obsahu chlóru (dechlorácia, resp. dehydrogenchlorácia).

3.1 Sterilizácia a úprava polyvinylchloridu

S celosvetovou ročnou výrobnou kapacitou približne viac ako 30 miliónov je polyvinylchlorid (PVC) druhým najrozšírenejším termoplastom hneď po polyetyléne. Hlavným faktorom všestranného využitia PVC je jeho schopnosť byť kombinovaný s mnohými aditívami za vzniku rôzno-rodeej palety pružných a pevných výrobkov. Vďaka nízkym nákladom a spracovateľnosti širokou škálou techník (napr. kalandrovanie, vytlačanie, vstrekovanie) v kombinácii s dobrými fyzikálnymi, chemickými a poveternostnými vlastnosťami sa PVC stal univerzálnym polymérom s mnohými aplikáciami, napr. na rúry, profily, podlahové krytiny, izoláciu káblov, strešné krytiny, obalové fólie, fľaše a zdravotnícke výrobky. (Braun, 2002) Práve oblasť medicíny prináša nové výskumy týkajúce sa sterilizácie PVC.

Klasické sterilizačné procesy v medicíne nie sú vždy najvhodnejšou voľbou pre čistenie termolabilných plastov, preto práve táto oblasť sa najaktívnejšie venuje skúmaniu plazmy ako vhodného sterilizačného procesu pre PVC. A hoci je sterilizačná účinnosť plazmy dokázaná, problémom zostáva možná degradácia materiálu a iné nepriaznivé reakcie, ktoré tento proces môžu sprevádzať.

Pons a kol. (2008) sa zaoberali pôsobením atmosférickej vzdušnej plazmy na PVC a polymetylmakrylát (PMMA), pričom porovnávali degradáciu týchto dvoch materiálov optickým mikroskopom. Pri PVC sa pozorovala neuniformná zmena farby, viac zoskupená (v porovnaní s PMMA), s najviac spálenými miestami od plochy elektródy k ploche plazmy. Mrad a kol. (2013) zase skúmali pôsobenie nízkotlakovej SF₆ plazmy na PVC, PU a PET s cieľom sterilizácie týchto materiálov citlivých na vysoké teploty. Takýto typ plazmy spôsobil inhibíciu testovaných baktérií (*E. coli*, *Klitsella pneumonia*, *Proteus spp.*, *Enterobacter spp.*, *Listeria monocytogene*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus spp.* a *Bacillus cereus*) do troch minút. Pri optimálnych podmienkach (uvedených v tabuľke) teplota nepresiahla 40 °C. FTIR – ATR analýza potvrdila, že takáto plazma nemá vplyv na aromatické jadro pri PET vzorke, merania boli potvrdené aj pre PE a PVC. Tieto výsledky reflektujú modifikáciou plazmy už v objeme vzorky (1 – 2 mikrometre), čo môžeme považovať už za zásah do objemu vzorky. XPS analýza (rozlíšenie do hĺbky 10 nm) ukázala prítomnosť fluórových funkčných skupín po úprave plazmou. Sledovala sa aj zmena zmačavosti povrchu. Pri všetkých vzorkách – PE, PET a PVC došlo k nárastu kontaktného uhla, čo značí zvýšenie hydrofóbnosti, čo koreluje s nárastom nepolárnych funkčných skupín nanosených na povrch cez SF₆ plazmu. Sledovalo sa aj starnutie vzoriek (zmena kontaktného uhla počas 7 mesiacoch), u ktorej sa ukázala závislosť od sledovaného polyméru. Pre PE sa táto hodnota mierne znížila, pre PET sa táto hodnota prudko znížila počas prvých 40 dní a po dlhšom čase sa opäť mierne zvýšila, kým u PVC zmačavosť povrchu ostala takmer nezmenená (veľmi pomalý pokles). Celkovo však

výsledky preukázali, že podmienky takejto sterilizácie plazmou (najjemnejšie, aké sa dali, aby sterilizácia bola úspešná), sú pre spomenuté polyméry deštruktívny a neodporúčajú sa.

V článku od Zhang a spol. (2006) modifikovali medicínsky PVC za cieľom zvýšiť jeho antibakteriálne účinky. Najprv bol povrch aktivovaný kyslíkovou plazmou na zvýšenie hydrofilnosti PVC, aby na povrch PVC mohli byť nanosené látky – triklosán a bronopol, a následne bol upravený argónovou plazmou na zlepšenie antibakteriálnych vlastností pripravených vzoriek. V tejto štúdií sa nevenovali pevnostným, štruktúrnym a optickým zmenám aktivovaného PVC.

Suganya a spol. (2016) sa venovali štruktúrnym, morfológickým a termickým vlastnostiam PVC po modifikácii vzdušnou, argónovou a kyslíkovou plazmou pri DC výbojoch a rôznych časoch (0, 15, 10, 15 a 20 minút). Pri meraniach zistili, že elektrónová teplota vzdušnej plazmy bola 1,30 eV, argónovej plazmy 3,41 eV a kyslíkovej plazmy 3,31 eV, pričom práve elektrónová teplota je jeden z dôležitých parametrov pre iniciovanie chemickej reakcie a vedie k leptacím mechanizmom na polymérnom povrchu. Vyššia elektrónová teplota zvyšuje chemickú reakciu a povrchovú drsnosť a znižuje kontaktný uhol. Ďalej pri týchto meraniach bolo pozorované, že kontaktný uhol pri pôvodne hydrofóbnom PVC klesol po 5 minútach vystaveniam spomínaných typov plaziem a to v poradí $O_2 > Ar >$ vzdušná plazma. Keď sa čas zvýšil na 15 minút, kontaktný uhol sa drasticky znížil pre všetky typy plazmy (najväčšia redukcia nastala pri kyslíkovej plazme), pri čase 20 minút zasa opäť mierne vzrástol. To môže byť zapríčinené dosiahnutím nasýteného stavu inkorporáciou funkčných skupín, ktoré sa môžu potom rekombinovať alebo degradovať. Chemické zmeny sa skúmali pomocou FTIR – ATR analýzy (pre úpravy 15 min). Po úprave plazmou sa objavili na spektrách nové píky na 1731 cm^{-1} a $3100\text{ po }3600\text{ cm}^{-1}$, ktoré korešponujú s väzbami C = O a -OH. Pôvodnej vzorke neboli pozorované žiadne píky charakteristické pre kyslík. Kyslíková plazma indukuje väčšie pôsobenie na povrch PVC pre väčší stupeň reaktívnych častíc. Inertný plyn, argón, nemá chemicky reaktívne častice, takže indukuje sieťovacie reakcie s chemickými zlúčeninami, abláciu, voľné radikály, leptanie a nakoniec vytvára nanoštruktúrne materiály, a tieto reakcie robia materiál hydrofilným. Pri vzdušnej plazme, voľné radikály prítomné na povrchu sa môžu rekombinovať s atmosférickým kyslíkom, čo inkorporuje kyslík na polymér. Podľa výsledkov, najväčšia inkorporácia kyslíka na PVC nastala pri kyslíkovej plazme, najmenšia pri vzdušnej plazme. Znížil sa podiel uhlíka a chlóru, avšak detegovalo sa aj malé množstvo dusíka. Čo sa týka povrchovej drsnosti, priemerná drsnosť sa zvýšila pri úprave plazmou, najmenší vplyv mala vzdušná plazma, najvyšší kyslíková plazma. Taktiež sa po modifikácii plazmou menila T-pevnosť, ktorá s rastúcim časom rástla. Kyslíková plazma ponúkala najlepšiu odlupovaciu pevnosť v porovnaní s neupraveným materiálom. Nové funkčné skupiny (O-C=O, C-O-C=O, -OH, C=O, C-O, COOH, N-C=O) generujú slabé Van der Waalove sily medzi polymérov a adhéznymi materiálmi. Úprava plazmou zvyšuje aj stupeň kryštalinity a súvisí s celkovým množstvom polárnych funkčných skupín. Boli vykonané aj DSC merania za cieľom vyhodnotiť pôsobenie plazmy na objemové vlastnosti PVC filmov (pre čas 15 min). Teplota sklovitého prechodu a teplota topenia sa pre PVC nemenila, tieto teploty mierne narástli po úprave kyslíkovou plazmou.

Za cieľom predísť degradačným reakciám, vystavovali v práci od Kregara s kol. (2012) vzorky PVC fólie jemne doznievajúcej plazmy, ktorá bola vytvorená pomocou RF výbojov bez elektródy za použitia argónu, vodíka a kyslíka. Pri štúdiu možných degradácií sa sledovalo aj tvorenie radikálov pomocou optického spektrometra a merala sa aj teplota na detekciu intenzity exotermických reakcií. Podľa výsledkov argónová plazma nespôsobila veľké

zahrievanie, pričom koncentrácia metastabilných častíc bola celkom vysoká. Keďže jediným identifikovaným radikálom bol OH radikál, nepredpokladá sa chemická modifikácia ako erózia materiálu. Naopak, vodíková doznievajúca plazma sa ukázala ako skvelý zdroj UV žiarenia pochádzajúceho buď z excitovaných molekúl vytvorených rekombináciou pôvodných atómov alebo z molekúl excitovaných nárazom elektrónov. Keďže práve pri tejto plazme nebolo pozorované leptanie, vodíkovú plazmu autori vyhodnotili ako vhodnú pre sterilizačné procesy. Kyslíková plazma však spôsobila intenzívnu oxidáciu polyméru a z dôvodu degradácie materiálu nie je vhodná pre sterilizáciu PVC (napriek účinnosti sterilizácie).

Zhou a kol. (2020) zase skúmali starnutie mikroplastov pod vplyvom plazmy, pričom ako vzorku použili práškový PVC. Použil sa DBD systém, kde 400 mg prášku bolo uložených na uzemňovacu elektródu. Prietok vzduchu bol 1 L/min, aplikované napätie 18 kV. Výsledky z FTIR analýzy preukázali, že povrch mikroplastového PVC bol oxidovaný plazmovými výbojmi a boli zavedené funkčné skupiny obsahujúce kyslík, čo bolo sprevádzané aj miernou dechloráciou. Generované ROS častice a silnú UV žiarenie v plazme indukovali disociáciu C-C a C-H väzieb v reťazci.

V štúdií od Janíka a spol. (2022) skúmali zmeny na PVC povrchoch po DCSBD plazmovej úprave (difúzny koplánny povrchovo bariérový výboj), pri ktorej zmena/modifikácia môže byť iniciovaná takto generovanými výbojmi priamo na skúmaný povrch alebo nepriamo na odvrátenom povrchu, prípadne podporovaná efektmi v generovanom DCSBD výboji, ako sú UV žiarenie, generovaný ozón a generované výboje. Po úprave takouto plazmou sa na povrchu polymérnych filmov objavili nové matné oblasti. Použitý PVC polymérny film bol štandardná použitá kancelárska fólia s hrúbkou 0,11 +/- 0,02 mm. DCSBD bol generovaná pri 350 W s časom vystavenia 60 s. Tento modifikačný čas bol netradične dlhý, ale bol nastavený tak, aby sa mohli sledovať nové javy pri zmenách alebo očakávanej degradácii. V kombinácii s dlhým časom sa výbojmi podarilo vytvoriť charakteristické biele oblasti na PVC filmoch. Výsledná vzorka mala zvýšenú plochu povrchu a drsnosť na oboch stranách. Pri SEM snímkach sa referenčný materiál javil homogénny – monotónna morfológia povrchu so vzácnym výskytom škrabancov alebo nečistôt. Podľa výsledkov vystavenie PVC plazme spôsobilo tvorenie niekoľkých formácií na povrchu materiálu v rôznych veľkostiach a tvaroch (filamentárne a difúzne). Tvorba týchto formácií sa odohráva iniciovaním izolovaných segmentov, ktoré sú spájané do skupín, z ktorých sa spájajú do oválnych formácií a rovnakým mechanizmom do väčších agregátov. Rastový mechanizmus nie je aplikovaný cez celý povrch, ale selektívne, akoby na náhodné miesta. Výsledok povrchovej modifikácie je tak ovplyvnený:

- a. Nastavením experimentu: (pozícia a lokácia materiálu podľa vinutia elektródy v keramickom dielektriku, čas expozície plazmou, výkonom reaktora, vzdialenosťou materiálu od keramického dielektriku generujúceho plazmu)
- b. Procesom plazmovo-chemickej úpravy, ktorej výsledok závisí od: (pomeru difúznej filamentárnej plazmy interagujúcej s materiálom, prítomnosti ozónu generovaného počas modifikácie plazmou a jeho koncentrácie (reakcia s dvojitými väzbami, intenzitou UV žiarenia (UV – B) generovaného plazmou, ktorá ovplyvňuje materiál počas jeho vystavenia plazme)

Ďalej XPS analýza zaznamenala rozklad C - Cl väzieb. Statický test pevnosti v ťahu preukázal minimálne zníženie tejto pevnosti u modifikovaného polyméru. Povrchová modifikácia môže však jemne ovplyvňovať teplotu sklovitého prechodu. Meniace sa

viskoelastické vlastnosti môžu byť zapríčinené kontextom povrchovej modifikácie pre vedľajšie efekty generovania plazmy.

Zhang a Chen (2009) skúmali zase účinok plazmy v troch oblastiach: plazma v reakčnej komore bola rozdelená do troch oblastí vrátane oblasti výboja (0 - 40 cm), oblasti po žiarení (40 - 60 cm) a vzdialenej oblasti (60 - 80 cm). Taktiež sledovali účinok UV žiarenia (opakovanie pokusov cez LiF filter). Bolo preukázané, že koncentrácia elektrónov a iónov sa rýchlo znižuje s rastúcou vzdialenosťou od indukčnej cievky pri rovnakom RF výkone (pri 40 cm sa blíži k 0), zatiaľ čo koncentrácia radikálov sa znižuje pomaly, pričom do 40 cm klesá o 20 % v prípade kyslíkových radikálov a o 10 % v prípade dusíkových radikálov. Taktiež podľa výsledkov sa ukázalo, že UV žiarenie vzdialenej kyslíkovej a dusíkovej plazmy má malý vplyv na inhibíciu *S. aureus*. Pri experimentoch sa nepreukázala významná zmena teploty, ktorá slúžila na stanovenie degradácie.

Song a kol. (2023) skúmali ciele degradáciu PVC. Dusíková NTP (150 W, 20 min) sa ukázala efektívnejšia pre odstraňovanie chlóru a rozklad PVC ako termálna pyrolýza. Pri čase 20 minút (zvolený, ako optimálny, hoci najvyšší výťažok bol pri čase 40 minút) sa ukázalo, že minimálne dechloračná reakcia bola pri výkone 60 W, a podľa výsledkov sa predpokladá, že prah tejto reakcia je niekde medzi výkonom 60 a 90 W. Podľa analýz častice zohrávajúce aktívnu úlohu v rozklade PVC v tejto plazme boli hlavne elektróny, N_2^+ , a *druhá pozitívna dusíková väzba*.

S výsledkami naznačujúcimi, že práve kyslík ako plazmový plyn, spôsobuje oxidáciu a dechloráciu a to až v objeme vzorky (FTIR – ATR analýza), súhlasí sčasti aj s prácou od Nobuya a spol. (2018)., v ktorej sa uvádza, že kyslíková plazma je vhodná na sterilizáciu, hlavne s PET, silikónovou gumou a Teflónom, ale spôsobuje významnú degradáciu u PMMA, PVC a prírodnej gummy penetráciou aktívnych druhov kyslíka, ktorá sa prejavila po hodine úpravy plazmou. Táto štúdia sledovala extrémne dlhé vystavenie polymérov plazme, a to až 100 hodín. Zaujímavosťou je, že hlavne zastúpené boli NO radikály, ktorých antimikrobiálna účinnosť sa nakoniec skúmala. Prítomnosť radikálov bola určená pomocou svetelného emisného spektra.

Okrem toho, že emisné spektrum slúži na identifikáciu radikálov a častíc prítomných v plazme a reagujúcich so vzorkou (jej povrchom, objemom či nečistotami), v práci Moreira a spol. (2004), kde skúmali sterilizáciu kyslíkovou plazmou, navrhli, že sledovaním línie atómového kyslíka v emisnom spektre je možné detegovať koncový bod sterilizačného procesu. Toto meranie malo dobrú reprodukovateľnosť, navyše sa potvrdilo, že kyslíková plazma bez aktívnych spór v reaktore preukazovala úplne iné správanie sa zobrazené na spektrách. Takéto meranie by potenciálne mohlo slúžiť na lepšiu optimalizáciu podmienok ošetrovania plazmou, hlavne čo sa týka času procesu, a pomôcť nájsť ideálne podmienky pre dostatočnú sterilizáciu a vyčistenie materiálu a zabráneniu jeho poškodenia.

Detekcia priebehu reakcie zložiek plazmy s nečistotami a materiálom je veľmi podstatná. Laroussi a Leipold (2003) identifikovali pri nízkotlakovej vzdušnej plazme ako kľúčové zložky pre deštrukciu mikroorganizmov práve vysoko reaktívne častice ako sú O, OH a NO₂, na rozdiel od UV žiarenia, ktoré môže zohrávať sekundárnu úlohu, no s minimálnym alebo nepriamym efektom. V práci od Yang a spol. (2009) taktiež skúmali kyslíkovú RF plazmu a jej sterilizačný efekt. Zistili, že koncentrácia elektrónov a iónov sa znižuje rapídne s nárastom vzdialenosti (pri rovnakom výkone) a blíži sa k 0 pri vzdialenosti 30 cm. Koncentrácia kyslíkových radikálov sa však redukovala pomaly, pri rovnakej vzdialenosti to bolo o 21 %. Pri rôznych vzdialenosťou vieme teda oddeliť elektróny, ióny a radikály – v oblastiach výboja a doznievania plazmy sú prítomné nabité a neutrálne častice,

ktoré sa zúčastňovali sterilizácie, vo vzdialenej oblasti boli hlavne prítomné neutrálne atómy alebo voľné radikály. V aktívnej výbojovej oblasti teda leptacia (etching) aktivita elektrónov na bunkovú membránu vyvolala bunkovú smrť, kým činnosť kyslíkový radikálov a UV žiarenia bola mierna, v doznievajúcej a vzdialenej oblasti boli aktívnymi zložkami zase kyslíkové radikály napádajúce polynenasýtené mastné kyseliny v bunkovej membráne, pričom UV žiarenie nebolo významné pri sterilizácii.

Tabuľka č. 1: Tabuľka rôznych podmienok a účinkov sterilizácie, úpravy a degradácie polyvinylchloridu pomocou plynovej plazmy a plazmy s parami peroxidu vodíka

Vzorka	Charakterizácia plazmy	Pozorovaná zmena na materiály	Pozn.	Zdroj
0,4 mm hrubá fólia, komerčný (Goodfellow)	Doznievajúca argónová plazma (vzdialenosť 12 cm) Prietok 300 mL/min Aplikovaný P 200 – 225 W Čas 6 m	nie	Nárast teploty na 37 °C, vznik OH radikálov, nežiadúce reakcie neboli zaznamenané, resp. zanedbateľné	(Kregar et al., 2012)
0,4 mm hrubá fólia, komerčný (Goodfellow)	Doznievajúca vodíková plazma (vzdialenosť 12 cm) Prietok 300 mL/min Aplikovaný P 200 – 225 W Čas 6	nie	Vzrast teploty na 67 °C, veľmi intenzívne H ₂ kontinuum v UV časti spektra,	(Kregar et al., 2012)
0,4 mm hrubá fólia, komerčný (Goodfellow)	Doznievajúca kyslíková plazma (vzdialenosť 12 cm) Prietok 300 mL/min Aplikovaný P 200 – 225 W Čas 6	Áno	Vzrast teploty na takmer 100 °C Degradácia aj pri izbovej teplote, Oxidácia, CO ako produkt oxidácie spôsobenej kyslíkovými radikálmi	(Kregar et al., 2012)
4 mm plátky	SDBD (povrchová DBD) 18 kV, 10 min, frekvencia 1 kHz Atmsférický tlak, vzduch	Áno	Neuniformná zmena farby	(Pons et al., 2008)
Forma prášku, 0,50 g, rozmiestnený vo výbojov priestore	AC generátor vysokého napätia 180 W Časy: 5, 10, 20, 40 min Dusík 100 mL/min	Áno	Rozklad a dechlorácia PVC, zvyšovanie teploty, detekcia C=C väzieb (5 minút), odstránenie H a Cl z funkčných skupín (10 min), cyklizácia reťazca. S rastúcim časom rástol rozklad PVC – zvyšoval sa plynný a kvapalný výťažok, dechloračná účinnosť 97,28 %	(Song et al., 2023)

<p>Forma prášku, 0,50 g, rozmiestnený vo výbojov priestore</p>	<p>AC generátor vysokého napätia 60, 90, 120, 150, 180 W Čas: 20 min Dusík 100 mL/min</p>	<p>Áno</p>	<p>Zvýšené napätie – vyšší plynný výťažok Štiepenie C-Cl väzieb Minimálna dechloračná reakcia pri 60 W, prahová hodnota dechlorácie medzi 60 W a 90W, 120 W dostatočne na odstránenie väčšiny Cl</p>	<p>(Song et al., 2023)</p>
<p>PVC film 0,3 mm hrúbka</p>	<p>DC žiarivá výbojová plazma (0 – 1000 W) 100 W, napätie 300 V Vzduch Časy 5, 10, 15, 20 min Tlak 2 Pa Vzdialenosť od elektródy 6 cm</p>	<p>Povrchové zmeny, termická analýza nepreukázala zmeny v objeme, zvýšenie stupňa kryštalinity</p>	<p>Zvýšenie obsahu kyslíka z 10,89 % na 21,72 %, zníženie obsahu uhlíka a chlóru, zvýšenie obsahu pomeru C/O z 0,15 na 0,36, zníženie atómového pomeru C/Cl z 0,21 na 0,9 -Výsledky naznačujú, že veľké množstvo kyslíka je inkorporovaného na PVC, prebieha dechlorácia čo prispieva k hydrofilite</p>	<p>(Suganya et al., 2016)</p>
<p>PVC film 0,3 mm hrúbka</p>	<p>DC žiarivá výbojová plazma (0 – 1000 W) 100 W, napätie 300 V Kyslík Časy 5, 10, 15, 20 min Tlak 2 Pa Vzdialenosť od elektródy 6 cm</p>	<p>Maximálne povrchové zmeny (oproti vzduchu a Ar), termická analýza nepreukázala zmeny v objeme (malý nárast v T_g a T_m, náznak nárastu termálnej stability), zvýšenie stupňa kryštalinity</p>	<p>Zvýšenie obsahu kyslíka z 10,89 % na 36,27 %, zníženie obsahu uhlíka a chlóru, zvýšenie atómového pomeru C/O z 0,15 na 0,58, zníženie atómového pomeru C/Cl z 0,21 na 0,7**</p>	<p>(Suganya et al., 2016)</p>
<p>PVC film 0,3 mm hrúbka</p>	<p>DC žiarivá výbojová plazma (0 – 1000 W) 100 W, napätie 300 V Argón Časy 5, 10, 15, 20 min Tlak 2 Pa Vzdialenosť od elektródy 6 cm</p>	<p>Povrchové zmeny, termická analýza nepreukázala zmeny v objeme, zvýšenie stupňa kryštalinity</p>	<p>Zvýšenie obsahu kyslíka z 10,89 % na 28,9 %, zníženie obsahu uhlíka a chlóru, zvýšenie pomeru C/O z 0,15 na 0,38, zníženie atómového pomeru C/Cl z 0,21 na 0,9**</p>	<p>(Suganya et al., 2016)</p>
<p>PVC – mikroplasty, presitované cez 100 mesh 400 mg</p>	<p>DBD Napätie 180 kV Čas 15, 30, 60 min Vzduch 1,0 L/min</p>	<p>Disociácia C – C a C – H väzieb v reťazci PVC, menšie častice, vyšší špecifický povrch, vyššia hydrofilnosť, vyššia kryštalinita</p>		<p>(Zhou et al., 2020)</p>
<p>PVC film</p>	<p>Nízkotlakový systém 0,55 mbar 13,56 MHz Hollow Cathode Discharge 100 W Čas 180 s SF₆ 200 sccm Vzdialenosť 4,5 cm</p>	<p>Áno</p>	<p>Nárast hydrofóbnosti povrchu pre naviazanie F-skupín, zachovanie týchto vlastností po dobu 210 dní s miernou oxidáciou</p>	<p>(Mrad et al., 2013)</p>

PVC 25 × 25 mm plátov (Meranie aj pre PTFE a PET)	RF Indukčná cievka Výkon plazmy 40 W, 30 – 240 s Oblasť výboja (0 - 40 cm), oblasť po žiarení (40 - 60 cm) a vzdialená oblasť (60 - 80 cm) Kyslík Dusík	-	Skúmala sa sterilizačná účinnosť, z degradácie sa sledovala len teplota	(Z. Zhang & Chen, 2009)
PVC (medicínsky) 5 cm x 5cm x 0,2 cm	RF Power 1000 W Čas 30 min Bias voltage= - 12 kV, voltage pulse width = 20 mikros, pulzná frekvencia = 30 Hz Kyslík Prietok 35 sccm	Áno	Dosiahnutie hydrofilnosti povrchu na ďalšie úpravy (vrstvenie triclosanu a bronopolu na vytvorenie antibakteriálneho PVC)	(W. Zhang et al., 2006)
PVC	RF 2,45 GHz Plasma torch priemer 5 mm Vzdialenosť 20 cm 300 W100 hodín Kyslík	Áno	Pokles mechanických vlastností (stress- train krivky) o menej ako 10%, zmeny po FTIR a optickej analýze viac ako 10 %	(Hayashi et al., 2018)

Mechanizmus dechlorácie a dehydrogenchlorácie

Song a kol. (2023) navrhli nasledovný možný mechanizmus dechlorácie. Počas procesu vystavenia PVC nízkoteplotnej plazme aktívne zložky ako elektróny, N_2^+ , a druhé kladné pásmo N_2 rozkladajú PVC polymér na paletu medziproduktov vrátane reťazových uhl'ovodíkov a chlórovaných uhl'ovodíkových fragmentov, rovnako ako aj na radikály. Vodíkové radikály sa môžu ďalej spájať za vzniku vodíka alebo reagovať s Cl za vzniku kyseliny chlorovodíkovej. Alénové a alkánové medziprodukty môžu ďalej podstúpiť hydrogenačné a dehydrogenačné reakcie a konvertovať na seba navzájom, kým aromatizačné reakcie generujú aromáty. Navyše, chlorizácia alkénov a aromátov môžu produkovať chlórované uhl'ovodíky a aromáty.

Suganya a kol. (2016), sa taktiež venovali reakčnému mechanizmu indukovaným plazmou za prítomnosti vzduchu, argónu alebo kyslíka. Kyslíková plazma zavádza O-atóm do C-H väzieb PVC, čo vedie k tvorbe hydroxylových aduktov. Keď bol povrch vystavený argónu, prítomný vzduch (a následne z neho vzniknutá vzdušná plazma) mohol produkovať radikály PVC, ktoré podstupovali sekundárnu reakciu s atmosférickým kyslíkom. Činnosť týchto častíc sa môže prejaviť nasledovne: dôjde k strate vody (dehydrogenácia, vodík z -OH skupiny sa skombinuje s inou -OH skupinou za vzniku molekuly vody) zanechajúc karbonylovú skupinu, alebo dôjde k rearanžovacej reakcii, ktorá vedie k štiepeniu reťazca za tvorby COOH skupiny. Preto sa na PVC formujú karbonylové karboxylové a hydroxylové skupiny. V závislosti od plynov tvoriacich plazmu sa líši hustota indukovaných funkčných skupín. Vplyv plazmy sa skúmal aj z hľadiska vplyvu na stupeň kryštalinity a zmenu objemových vlastností. Úprava plazmou zvyšovala stupeň kryštalinity, pričom účinkom vynikla kyslíková plazma. Stupeň kryštalinity korelovaný s povrchovou E bol konzistentný s koreláciou s celkovým množstvom polárnych funkčných skupín prítomných na povrchu polyméru – vyššie koncentrácie polárnych skupín regulujú kryštalinitu cez silné intramolekulové väzby. Čo sa termických vlastností objemu vzorky, úprava plazmou mala

zanedbateľný vplyv na T_g a T_m, iba pri kyslíkovej plazme došlo k malému nárastu hodnôt týchto teplôt. Keďže práve kyslíková plazma zavádza vyšší podiel -OH, C=O, C-O, COOH, N-C=O, O-C=O a C-O-C=O funkčných skupín, ktoré degradujú pri vysokej teplote, zvyšuje sa termická stabilita materiálu .

3.2 Sterilizácia a úprava polyuretánu

Jeden z najvýznamnejších a najstarších syntetických polymérov vyskytujúcich sa v umeleckých dielach je polyuretán, umelci ho začali používať od 60. rokov 20. storočia, kedy sa bol rozšírený v priemyselnej výrobe každodennej potreby. Polyuretány sa stali atraktívne pre ich zvláštne a inovatívne vlastnosti ako ľahkosť a mäkkosť, a možno ich nájsť v umeleckých dielach ako tuhé a pružné peny v sochách. Problémom je však obmedzená trvanlivosť PUR pién, prvé polyuretány začali degradovať už niekoľko desaťročí po ich výrobe, obmedzené poznatky o ich degradácii spolu so širokou škálou ich možného zloženia situáciu /konzerváciu ešte viac komplikujú. Jedným z prejavom je žltnutie. Konzervačné problémy, ktoré sa v súčasnosti týkajú týchto artefaktov, súvisia najmä so stratou ich mechanických vlastností.(Pellizzi et al., 2014)(La Nasa et al., 2018)

Najviac poznatkov o sterilizácii PUR pochádza z oblasti medicíny, pre využitie PUR ako biomateriálu (implantáty). Preto jedna z najčastejších vlastností, ktoré sa sledujú je biokompatibilita a priľnavosť k bunkám. Pri PUR sa veľa prác zameriavalo na použitie procesu komerčného Sterrad®, ktorého súčasťou je sterilizačné činidlo H₂O₂, pričom sa striedajú 45 minútové cykly na odparenie 2 mg/l H₂O₂ v komore a 15 minútové pôsobenie plazmy, ktorá odnáša činidlo a nečistoty. (Simmons et al., 2006)

Tabuľka č. 2: Tabuľka rôznych podmienok a účinkov sterilizácie, úpravy a degradácie polyuretánu pomocou plynovej plazmy a plazmy s parami peroxidu vodíka

Materiál	Plazma	Pozn.	Degradácia	Zdroj
Polyuretány na báze siloxánu (hrúbka: 0,5 mm) P804 – polyéter 0,5 mm	Sterrad®	H ₂ O ₂ produkuje deštruktívne hydroxylové voľné radikály, ktoré môžu napádať membránové lipidy, DNA a iné dôležité bunkové zložky	SEM: Zvýšená drsnosť a výskyt jamiek Youngov modul: výrazné stuhnutie ATR-FTIR: pokles absorpcie pri 1110 cm ⁻¹ - náznak degradácie mäkkého segmentu (éterová -C-O-C- väzba) GPC: Zvýšenie Mw a Mn (náznak sieťovania)	(Simmons et al., 2006)
Polyuretány na báze siloxánu (hrúbka 0,5 mm): Elast-Eon™ 2A (E2A, AorTech Biomaterials, Australia): segmenty 4,4'-metyldifenyl diizokyanátu (MDI) a 1,4-butándiolu (BDO) a zmiešané mäkké segmenty PDMS a PHMO 0,5 mm	Sterrad®	H ₂ O ₂ produkuje deštruktívne hydroxylové voľné radikály, ktoré môžu napádať membránové lipidy, DNA a iné dôležité bunkové zložky	SEM: Zvýšená drsnosť a výskyt jamiek Youngov modul: výrazné stuhnutie ATR-FTIR: Žiadna výrazná zmena v spektre GPC: Zníženie Mw	(Simmons et al., 2006)

Elastické krúžky z polyuretánu (Ormco's original power chains I, 639-0010, Ormco Corporation, Orange, CA)	Sterrad®,		V štúdií, v ktorej sa použila parná (nie plazmová) fáza peroxidu vodíka, sa u polyuretánu vyvinula silná cytotoxicita zo zvyškového peroxidu vodíka	(Terheyden et al., 2000)
PUR (8 chemických odrôd)	Peroxid vodíka s plazmou	PUR absorbuje peroxid	Určitá zmena farby alebo strata lesku po 100 cykloch	(Rogers, 2012)
PUR filmy MDI – PUR TDI - PUR	Kyslíková plazma Podmienky: 50 W a 3 min 50 W a 6 min 100 W a 3 min	Len sledovanie hydrofililty	Nasýtená aktivácia pre MDI – PUR sa sledovala už pri 50 W a 3 min	(Komez et al., 2018)
PUR na báze polyéтеру (elektrospunovaný)	RF kyslíková plazma 30 sccm 100 w 15 s – 7 min 13 a 0,1 Pa		Zmenšenie priemeru vlákna Do času 3 min žiadne výrazné morfológické zmeny (SEM) Nárast drsnosti Po čase 7 min znehodnotenie hornej vrstvy siete Nemení sa výrazne pórovitosť Zvýšenie celkového obsahu kyslíka a dusíka	(Zandén et al., 2012)
PUR pena (hrúbka 4 mm)	Sterrad®		Zmena separácie fáz Žiadne zmeny fyzikálno–morfológických a mechanických vlastnostiach	(Bertoldi et al., 2015)
PUMA (polyuretánmetakrylát)	RF argónová a dusíková plazma 10 sccm Tlak 1,5 Pa Výkon plazmy 20 W Čas 60 s		Oxidácia Zavedenie dusíkatých skupín (aj pre Ar plazmu) Leptanie na rozhraní fáz Stárnutie – pokles hydrofilnosti, zastavenie poklese pre zosieťovanie aktivovanými druhmi inertného plynu Ošetrovanie N ₂ – pomalšie stárnutia	(Chen et al., 2017)
PUR kompozit	Argónová plazma Tlak 0,00005 Torr Urýchľovacie napätie - 100 V Prúd výboja – 1 A Čas od 30 do 300 s	Teplota neprekročila 30 °C	Žiadny kvalitatívny vplyv na vonkajší povrch (6 nm) Zmena podpovrchovej štruktúry – čiastočné zachovanie fibrilárnych fragmentov Zvýšenie drsnosti podpovrchovej vrstvy (nehomogénny leptanie mäkkých/tvrдых oblastí materiálu) Pokles hrúbky mäkkej vrstvy zo 6 nm na 4 nm po 30 s Na 2 nm po 60 s	(Morozov et al., 2021)
PUR 70x70x0,3 mm Rôzne typy vzoriek (hydrofóbne a hydrofilne materiály) Biodegradovateľné PUR	RF 30 min 200 W Kyslík, CO ₂ , amoniak	Nedosiahla sa sterilita	Bez siet'ovania a významného ovplyvnenia mechanických a termických vlastností	(Gorna & Gogolewski, 2003)
PUR 70x70x0,3 mm	Sterrad®	Dosiahla sa sterilita	Bez siet'ovania a významného ovplyvnenia mechanických a termických vlastností okrem hydrofilného polyméru – výrazne zhoršenie mechanických vlastností	(Gorna & Gogolewski, 2003)

V článku od (Simmons et al., 2006) skúmali sterilizáciu stabilnejších polyuretánov na báze siloxánu pomocou plynovej plazmy – Sterrad®, pričom skúmali zmeny ich chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností. Tieto výsledky boli porovnané s degradáciou po

vystavení EtO či γ -žiareníu. Vo všeobecnosti sa polymér E2A javil ako stabilnejší voči sterilizačným procesom. Pri polyméry na báze polyéteri FTIR analýza naznačovala degradáciu mäkkého segmentu, ďalšie analýzy naznačovali sieťovacie reakcie. Autori označili proces Sterrad® ako mimoriadne agresívnu formou sterilizácie z hľadiska degradácie materiálu. Použitie peroxidu vodíka v spojení s výrobou plazmy zavádza celý rad podmienok podporujúcich degradáciu biomedicínskych polymérov. V prípade testovaných polyuretánov bol P80A ovplyvnený viac ako E2A. E2A bol tiež nepriaznivo ovplyvnený procesom Sterrad®, ale v menšej miere ako materiál na báze polyéteri. Povrchové jamky, stuhnutie a účinky na molekulovú hmotnosť naznačujú, že dochádza k štiepeniu reťazca. Autori porovnávali svoje výsledky s inými prácami, kde neboli tieto nepriaznivé procesy sledované, a prišli k záveru, že rozdiely boli zapríčinené veľkosťou skúmanej vzorky (malá vzorka vs. katétre). V iných štúdiách (Meijs et al., 1993; Tanzi et al., 1997), kde polyuretán bol vystavený len peroxidu vodíka bez plazmového procesu tiež sledujú degradáciu polyéteri. Pri porovnaní s inými sterilizačnými metódami sa ukázalo, že všetky nepriaznivo ovplyvňujú PUR na báze polyéteri, pre E2A vzorku sa zase ako najvhodnejší proces javilo použitie EtO. (Simmons et al., 2006) Therheyden a kol. (2000) došli k podobným záverom. Pomocou procesu Sterrad® sterilizovali ligatúry z prírodného kaučuku, silikónu a polyuretánu. Výsledky preukázali, že pri vzájomnom porovnaní najodolnejší voči sterilizácii bol polyuretán, pri pôsobení plazmou s peroxidom vodíka najviac degradoval silikón, a pri porovnaní metód (EtO, γ -žiarenie, Sterrad®) zvolili ako najvhodnejšiu sterilizáciu EtO (hlavne pre polyuretán). (Terheyden et al., 2000)

V diele opisujúcom sterilizačné metódy polymérov a ich kompatibilitu s jednotlivými procesmi (Rogers, 2012) sa však uvádza, že pri procese s peroxidom vodíka a plazmou PUR stráca lesk alebo dochádza k zmene farby po 100 cykloch. Bertoldi a kolektív (2015) Zasa pozorovali pri procese Sterrad® iba zmenu separácie fáz (mäkký a tuhý segment PUR) bez žiadnych alebo výrazných zmien fyzikálno-morfologických či mechanických vlastností. Naopak pri sterilizovaní biodegradovateľných PUR materiálov s rôznymi vlastnosťami (hydrofilny a hydrofóbny) (Gorna a Goggolewski, 2003) sa ukázalo, že Sterrad® proces nepriaznivo ovplyvňuje práve hydrofilny typ PUR materiálu – došlo k výraznému zhoršeniu mechanických vlastností. Pri iných typoch PUR nebolo pozorované sieťovanie ani ovplyvnenie mechanických a termických vlastností. Toto platí aj pre všetky skúmané typy biodegradovateľných PUR sterilizovaných RF kyslíkovou, amoniakovou a CO₂ plazmou. Je nutné však podotknúť, že pri takýchto podmienkach (30 minút, 200 W) nebola sterilizácia účinná. Zaujímavá je práca (Morozov a kol., 2021), v ktorej vystavujú PUR argónovej plazme pri nízkom tlaku a čase od 30 do 300 sekúnd. Ide o materiál pozostávajúci z mäkkého (horná vrstva) a tvrdého segmentu (podpovrchová vrstva). Tu sa nepozoroval žiadny kvalitatívny vplyv na vonkajší povrch, dochádzalo iba k jeho leptaniu – po 30-tich sekundách klesla jeho hrúbka zo 6 nm na 4 nm, po 60-tich sekundách na 2 nm. Došlo však k zmenám u podpovrchovej štruktúry, len čiastočne sa zachovali fibrilárne fragmenty a zvýšila sa drsnosť tejto vrstvy. Chen a kolektív (2017) zase skúmali vplyv RF argónovej a dusíkovej plazmy na polyuretánmetakrylát, pričom sa pri oboch typoch plazmy pozorovala oxidácia a zavedie dusíkových funkčných skupín. Pri argónovej plazme tento jav nastáva pre zvýšnú prítomnosť dusíka zo vzduchu v komore. Aj tu dochádzalo k leptaniu, bolo pozorované konkrétne na rozhraní fáz. Zaujímavosťou, že pri pozorovaní starnutia (sledovania zmien po aktivácii povrchu s časom) vzorky ošetrené dusíkovou plazmou starli pomalšie. U vzoriek ošetrených argónovou plazmou sa taktiež pozorovalo starnutie, avšak iba do určitého času, kde došlo k zastaveniu poklesu hydrofilnosti pre možné zosieťovanie polyméru aktivovanými

druhmi inertného plynu. Zandén a kol. (2012) a Komez a kol. (2018) upravovali PUR materiály kyslíkovou plazmou, pričom v prvom prípade išlo o elektrospunovaný PUR na báze polyéteru. Tu sa nesledovali žiadne výrazne morfológické zmeny vlákna do času úpravy 3 minúty, po 7 minútach nastalo znehodnotenie hornej vrstvy siete vlákien. Stanovili sa rýchlosti leptania: rýchlosť leptania 300 nm/ min počas prvých 30 sekúnd, 50 nm / m v čase od 1 do 3 minút a 70 nm/min po 3 minútach. Pozoroval sa nárast drsnosti, avšak nedošlo k významnej zmene pórovitosti. Aj tu sa sledovala oxidácia – analýza XPS ukázala nárast celkového obsahu kyslíka a dusíka, pričom sa predpokladá naviazanie kyslíka na mäkkých segmentoch a aromatických miestach medzi nimi. V druhej spomínanej práci (Komez a kolektív, 2018) skúmali rôzne podmienky pre kyslíkovú plazmu (kombinácie času a výkonu sú uvedené v tabuľke), pričom sledovali len hydrofilne vlastnosti pre ďalšie využitie v biomedicíne. Ukázalo sa, že došlo k nasýteniu aktivácie pre MDI už pri najmiernejších podmienkach – 50 W a 3 minúty.

3.3 Sterilizácia a úprava polyetylénu (PE)

Na úpravu nízko hustotného (LDPE) a vysokohustotného (HDPE) polyetylénu sa najčastejšie používali kyslíková a argónová plazma s cieľom opraviť hydrofilnosť, reps. zmäčavosť povrchu pre ďalšie technologické aplikácie. Kyslíková plazma spôsobovala vyššiu oxidáciu, pri argónovej plazme sa zas pozorovali vyššie leptacie a abrazívne účinky. Pozorovala sa závislosť týchto efektov od času vystavenia vzoriek plazme: s narastajúcim časom sa prejavovali degradačné efekty, tie boli pozorované aj pri zvýšení prietokov plynov (zvyšovanie prietoku kyslíka v argónovej plazme). Je však dôležité poznamenať, že porovnanie rôznych analýz potvrdilo, že mnohokrát ide len o povrchové modifikácie, ktoré nesiahajú do objemu vzorky, hoci bola potvrdená aj zmena kryštalinity. Podrobnejšie efekty plazmy na PE materiály sú opísané nižšie, v tabuľke číslo 3. sú zase sumarizované podmienky a degradačné účinky rôznych typov plazmy na LDPE a HDPE.

Goldman a Pruizz v práci z roku 1997 skúmali efekt nízko teplotnej sterilizácie plazmou s parami peroxidu vodíka (Sterrad ®) na UHMWPE (ultra-high-molecular-weight PE) v porovnaní so sterilizáciou gamma žiarením. Podľa výsledkov pri sterilizácii plazmovým procesom sa objemové vlastnosti nelíšili od pôvodnej vzorky, zlepšila sa odolnosť voči šíreniu trhlin a prasklín spôsobených únavou materiálu a odolnosť voči opotrebovaniu. (Goldman & Pruitt, 1998)

Gumond a Wertheimer (2004) sa venovali povrchovej degradácii polyolefínov a tvorbe nízkomolekulové oxidovaných materiálov, ktoré boli vystavené koronovej vzdušnej plazme a žiarivým výbojom pri atmosférickom tlaku, pričom použili LDPE film bez aditív. Frekvencie výbojov 1 kHz pre koronové a 4 kHz pre žiarivé výboje, pri dusíkovej plazme takejto konfigurácie sa ukázalo, že výsledky sú nezávislé od frekvencie výboja pre 1 až 6 kHz. Vzorky boli analyzované pomocou AFM a XPS a údaje sa interpretovali ako závislosť od hustoty energie. Podľa výsledkov N₂ APGD úprava povrchu LDPE bola sprevádzaná s výrazne menšou degradáciou a produkciou nízkomolekulových produktov ako koronové výboje. To je zapríčinené rozdielnymi mechanizmami interakcie s povrchmi. (Guimond & Wertheimer, 2004)

Tabuľka č. 3: Tabuľka rôznych podmienok a účinkov sterilizácie, úpravy a degradácie polyetylénu pomocou plynovej plazmy a plazmy s parami peroxidu vodíka

Materiál	Plazma	Zmeny a degradácia	Pozn.	Zdroj
UHMWPE	Sterrad®	Žiadna zmena objemových vlastností		(Goldman & Pruitt, 1998)
LDPE film 35 µm bez aditív	Koronová vzdušná plazma Prietok 9 slm Aplikované napätie 3,7 kV Frekvencia výbojov 1 kHz	Pozorovaná degradácia		(Guimond & Wertheimer, 2004)
LDPE film 35 µm bez aditív	Žiarivé výboje pri atmosférickom tlaku Plazmový plyn dusík Prietok 9 slm Aplikované napätie 3,7 kV Frekvencia 4 kHz	Menšia degradácia ako u koronovej vzdušnej plazmy	Výsledky nezávisle od zmeny frekvencie výbojov v rozsahu 1 až 6 kHz	(Guimond & Wertheimer, 2004)
LDPE 100 µm	DC výboj Tlak 30- 300 Pa Lin. Rýchlosť prietoku 30 cm/s	Formovanie vinylových, vinylidénových a <i>trans</i> -vinylenových dvojitéch väzieb Zväčšenie intenzity a detekcia kyslíkových funkčných skupín (FTIR – ATR)		(Shikova et al., 2005)
LDPE fólie (2x2 cm ²)	RF plazma Argón (30 l/min) Argón + kyslík (0 – 25 ml/min) Vzdialenosť 2 – 30 mm	Vzdialenosť mala vplyv na inkorporáciu kyslíka Vzdialenosť pod 5 mm výrazna degradácie v dôsledku účinkov tepla Pri 2 mm konc. kyslíka 25,0 % a 29,5 % pre Ar a Ar-O ₂ plazmu Väčší leptací efekt pre Ar – O ₂ plazmu Lin. Nárast hmotnostného úbytku s prietokom O ₂ a časom pôsobenia		(Rich et al., 2014)
LDPE mikroplasty 0,05 g	DBD výboj Napätie 12 – 15 kV Frekvencia 50 – 100 Hz Max 120 minút	Sledovanie karbonylového indexi – rýchly nárast počas prvých 40 minút Zvýšenie pri zvýšení napätia na 14 a 15 kV Porovnanie FTIR a alementárnej analýzy naznačuje, že degradácia	Výpočet Q-V Lissajousových kriviek Cieľom práce bolo dosiahnuť degradáciu	(Kim et al., 2023)

		prebieha hlavne na povrchu Účinnosť klesá s rastúcim časom ošetrenia pri nízkom napätí, pri 15 kV rastie až do času 80 minút		
HDPE hrúbka 1,5 mm	DBD plazma (filamentárny režim) Argónová a kyslíková plazma Napätie 20 kV Frekvencia 820 Hz Šírka impulzu rádovo 200 μ s Atmosférický tlak Čas 600 s	Porovnanie XPS a FTIR analýzy naznačuje len povrchové zmeny (inkorporácia kyslíka) Zvýšenie drsnosti (silnejší efekt pri Ar)	Priemerná energia získaná počas liečby bola 16,31 (v argónovej plazme) a 15,04 eV (v kyslíkovej plazme)	(Neto et al., 2020)
HDPE a LDPE	Argónová plazma Morfologické zmeny Výbojový výkon 1,7 W Čas O – 400 s	LDPE je odolnejší voči pôsobeniu plazmy ako HDPE (hladší povrch) – degradácia amorfných oblastí, väčšia oxidácia HDPE Zabudovanie kyslíka pozorované do hĺbky 120 nm (max. koncentrácia 25 nm)		(Švorčík et al., 2006)
LDPE film 50 μ m	RF nízkotlaková kyslíková plazma Tlak 31 – 32 Pa Objem 64 l Výkon 300 W Časy 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 a 30 min Prietok 100 cm ³ /min	FTIR spektrá potvrdili prítomnosť kyslíkových funkčných skupín Kalorimetrická analýza – žiadne zmeny v kryštalinitě pre krátky čas, čas dlhší ako 10 min vznik nového písku (mierne zvýšenie kryštalinity) Topografické zmeny (leptanie, abrázia)		(Sanchis et al., 2006)

Shikova a kolektív (2004) sa venovali modifikácii a degradácii polyetylénu za použitia kyslíkovej plazmy generovanej iniciovaním DC výboja, pričom sa tlak plynu menil od 30 Pa do 300 Pa, lineárna rýchlosť prietoku plynu bola 30 cm/s. V experimente boli stanovené následné parametre plazmy: sila elektrického poľa udržiavajúceho plazmu, teplota plynu, intenzity čiar a pásiem zložiek plazmového žiarenia. Sila elektrického poľa (E) bola získaná z napätia požadovaného na kompenzáciu prúdu v okruhu dvoch cylindrických sond. Koncentrácia aktívnych plazmových častíc, rýchlosť generovania týchto častíc a ich tok na povrch ošetrených materiálov boli získané kombinovaným riešením Boltzmanovej rovnice pre elektrónový plyn, vibračných kinetických rovníc pre molekuly kyslíka v základnom elektrickom stave, a rovnice chemických rýchlostí pre plazmové zložky v rôznych kvantových stavoch. Činnosť plazmy mala za dôsledok formovanie vinylových ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), vinylidénových ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$) a trans-vinylénových ($-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$) dvojitých väzieb v PE. Intenzity všetkých pásiem obsahujúcich kyslík sa zväčšili a objavili sa pásma pre novo sformované funičné skupiny alebo skupiny, ktoré sa nepreukázali predtým pre nízke

koncentrácie. Podľa kalkulácie výsledkov tokové hustoty UV fotónov, pozitívnych iónov a elektrónov v kyslíkovej plazme sa znižujú s tlakom, kým výťažok vodíka v podobe H_2 a H_2O narastá. V doznievajúcej plazme sa už dvojité väzby a vodík formujú v menšej časte pre neprítomnosť UV fotónov a nabitých častíc. (Shikova et al., 2005)

Rich a kolektív (2014) skúmali procesy leptania pomocou RF plazmy na LDPE povrchu, pričom sa použil argón pri atmosférickom tlaku (s alebo bez pridania reaktívneho plynu - kyslíka). Vzhľadom na možné tepelné škodlivé účinky sa vzdialenosť medzi povrchom LDPE a plazmovým horákom nastavila v rozmedzí od 2 do 30 mm, aby exponované povrchy neinteragovali s plazmou. Počas pôsobenia plazmy prebiehali súčasne dva konkurenčné procesy: leptanie a aktivácia povrchu. Na filmoch upravených pre vzdialenosti väčšie ako 15 mm zistilo malé množstvo kyslíka, zatiaľ čo na menších vzdialenostiach sa inkorporovalo viac kyslíka, pri vzdialenosti nižšej ako 5 mm dochádzalo k výraznej degradácii fólii v dôsledku tepelných účinkov. Pri vzdialenosti menšej ako 15 mm zase vysoké hodnoty drsnosti naznačujú výrazné leptanie povrchu vyvolané plazmovým spracovaním. Na základe hodnôt drsnosti povrchu a hmotnostného úbytku sa naznačuje zosilnenie leptania povrchu vyvolané zmenšením vzdialenosti. Sledovalo sa aj zvýšenie prietoku O_2 z 0 na 25 ml/min: so zvýšením sa prejavuje vyššia inkorporácia kyslíka z 21 % na 26 % a malé zvýšenie koncentrácie dusíka z 0,5 % (bez kyslíka) na 2,5 % (25 ml/min kyslíka). Bez ohľadu na rýchlosť prietoku O_2 sú hodnoty drsnosti vždy oveľa vyššie ako drsnosť pôvodného povrchu. Hmotnostný úbytok plazmou upraveného povrchu sleduje lineárny nárast s prietokom O_2 a menil sa lineárne s časom pôsobenia plazmy. Povrch LDPE sa po ošetrení plazmou Ar alebo Ar- O_2 stáva oveľa drsnejším. (Rich et al., 2014)

Kim a kolektív, 2023, skúmali degradáciu LDPE mikroplastov za použitia plazmy, pričom sa použil DBD výboj. Na výpočet účinnosti odstraňovania sa použilo striedavé napätie maximálne 120 minút, pričom hmotnosť LDPE sa vážila každých 20 minút. Na výpočet požiadaviek na energiu sa každých 20 minút merali aj Q-V Lissajousove krivky. Rozsah napätia a frekvencie aplikovaný pomocou vysokonapäťového zdroja bol 12–15 kV a 50–100 Hz. FTIR analýza sa použila na skúmanie zmien vo funkčných skupinách LDPE v priebehu času. Podľa výsledkov s časom narastá karbonylový index. Počas počiatočného ošetrenia 0 až 40 min sa CI rýchlo zvyšuje, potom je jeho hodnota úmerná dobe liečby, hoci nárast nie je veľký. Výsledkom liečby počas 120 minút pri každom napätí je CI približne 1,2, keď sa použije napätie 12,13 kV. Je to spôsobené tým, že DBD sa vyskytuje pri nízkom napätí približne 11 kV, ale nevyskytuje sa silne pri 12 a 13 kV. Výsledky tiež ukazujú, že CI sa zvyšuje, keď sa aplikované napätie zvyšuje na 14 a 15 kV. Výsledok elementárnej však nesúhlasí s FTIR analýzou LDPE. Predpokladá sa, že tento rozdiel je spôsobený relatívne nízkym stupňom rozkladu v časticiach LDPE v porovnaní s ich povrchom. (Kim et al., 2023)

Neto a kolektív (2020) sa venovali štúdiu vysoko hustotného polyetylénu upraveného argónovou a kyslíkovou plazmou, konkrétne kinetike modifikácii. Pozorované správanie pochádzalo z plazmy vo vláknitom (filamentárnom) režime s vysokoenergetickými elektrónmi počas vrcholov. Energetické hodnoty namerané touto technikou sa ukázali ako dostatočné na zmenu chemických väzieb prítomných v HDPE reťazci. Je tak možné podporiť štiepenie povrchových väzieb, ako aj inkorporáciu druhov, čo vedie k novým funkčným skupinám. V XPS sú energetické pásy vo väzbe zahŕňajúcej kyslík oveľa zreteľnejšie ako v FTIR, čo ukazuje, že modifikácia je minimálna v štruktúre materiálu, je len v povrchovom prahu. Plazmové spracovanie zvýšilo drsnosť, čo bolo evidentnejšie pri argóne. Leptanie je spôsobené prevažne druhmi s vysokou kinetickou energiou, potvrdenou elektronickou teplotou, ktorá koluduje s povrchom HDPE a vytvára eróziu materiálu. Pozoruje sa, že

najvýznamnejšia drsnosť bola pre argónovú plazmu, čo ešte viac odhaľuje inertný charakter tohto mechanizmu. Okrem toho je pozoruhodné, že keďže ide o DBD plazmu vo filamentárnom režime, koncentrácia plazmy v niektorých oblastiach vzorky prispieva k zosilneniu tohto účinku. S tým súvisí disperzná súradnica so zvýšením drsnosti. (Neto et al., 2020)

Švorčík a kolektív (2006) študovali štrukturálne a kompozičné zmeny v orientovaných HDPE a LDPE po vystavení plazmovým argónovým výbojom. Analýza SEM potvrdila morfologické zmeny u oboch polymérov a naznačovala zmenu drsnosti. AFM analýza toto potvrdila, navyše sa po maximálnom čase ukázalo, že povrchové morfológie vzoriek LDPE a HDPE výrazne líšia. Modifikovaný LDPE má hladší povrch (iba mierne zvýšená drsnosť) v porovnaní s HDPE – autori naznačujú, počas spracovania plazmou sa prednostne degradujú amorfné oblasti PE, po ktorých nasledujú kryštalické. Okrem toho ako výsledok úpravy plazmou sa na povrchu polymérov objavujú laménarna štruktúry makromolekulových reťazcov (HDPE) a štruktúry so sfériolytickým usporiadaním (LDPE). Pomocou gravimetrie sa stanovovala ablácia, avšak tieto merania boli sprevádzané veľkou chybou. Merateľná ablácia nastala po expozícii 50 s, po dobe 400 s bola odstránená povrchová vrstva s hrúbkou asi 0,6 a 1 μm pre LDPE a HDPE. Pri FTIR analýza sa pri nízkych časoch pozorujú len malé zmeny, výraznejšie zmeny nastávajú po 400 s. Tu platí, že u HDPE sa vytvára viac oxidovaných štruktúr na polymérnom reťazci v porovnaní s LDPE. U LDPE sa zasa pozorovala tvorba konjugovaných dvojitych väzieb. RBS analýza skúmajúca hĺbkové pôsobenie kyslíka ukázala, že celkové množstvo kyslíka zabudovaného do povrchovej vrstvy polyméru narastá s časom expozície, pričom vyšší obsah kyslíka sa vždy nachádzal v HDPE. (Švorčík et al., 2006)

Sanchis a kolektív (2006) využívali RF nízkotlakovú kyslíkovú plazmu na zlepšenie vnútornej nízkej zrnitosti LDPE používaného na technické aplikácie vo forme filmu. V prvom stupni procesu sa na povrchu PE tvoria hydroperoxydy (táto fáza nebola pozorovaná pre použitie plazmy pre použitie krátkych expozičných časov), v ďalšom stupni rozklad hydroperoxidov podporuje tvorbu hydroxylových a alkylových radikálov, ktoré sa vyznačujú vysokou reaktivitou. Nakoniec sa na povrchu polyetylénu vytvoria niektoré polárne skupiny v dôsledku odstránenia niektorých atómov vodíka z polymérneho reťazca. FTIR-ATR spektrá vzoriek ošetrených LDPE plazmou pri rôznych expozičných časoch jasne ukazujú vývoj polárnych skupín na pevnom povrchu ktoré sú výsledkom interakcie medzi povrchom LDPE a O_2 plazmou. Pozoroval sa zvyšujúci sa príspevok skupín obsahujúcich kyslík k FTIR spektrám so zvyšujúcim sa časom expozície. Plazmová úprava spôsobuje mierne zvýšenie drsnosti povrchu, čo môže ovplyvniť FTIR spektrá, ale hlavný príspevok sa pripisuje funkcionalizácii povrchu. Plazmové spracovanie podporuje rôzne javy interakcie medzi upravovaným plynom a povrchom polyméru. Rozbitie niektorých polymérnych reťazcov spôsobuje preusporiadanie polymérnych reťazcov prítomných na povrchu polyméru (sledovanie kalorimetrickou analýzou). Neošetrené vzorky a vzorky krátkodobo ošetrené plazmou vykazujú veľkú podobnosť v tvare ich kalorimetrickej krivky a nepozorujú sa žiadne dôležité zmeny v kryštalinite. Avšak so zvyšujúcim sa časom expozície O_2 plazme sa tvar kalorimetrickej krivky dvírazne mení – pri čase viac ako 10 minút pribúda na krivke nový pík, ktorého vznik môže byť spôsobený zmenami v kryštalickej štruktúre polyetylénu a tento jav je zodpovedný za mierne zvýšenie kryštalinity. Aj v tejto práci sa sledoval leptací účinok pomocou sledovania straty hmotnosti – tá sa prejavila ako funkcia času expozície materiálu v O_2 plazme. AFM analýza taktiež ukazuje, že drsnosť povrchu sa s časom expozície mierne zvyšuje. (Sanchis et al., 2006)

Na základe načrtnutých výsledkov môžeme teda predpokladať, že PE je odolný na degradáciu voči plazme, tá nastáva prevažne na povrchu materiálu a modifikácie nezasahujú do objemu vzorky. Je potrebné však poznamenať, že sterilizácia ako taká sa pri PE skúmala minimálne, preto je náročné vyhodnotiť, či podmienky používané v týchto prácach budú dostatočné na čistenie PE.

4 Diskusia a záver

Zo zatiaľ spracovaných štúdií, pričom ďalšie sa stále spracovávajú a porovnávajú, možno vyvodit' nasledovné: Je málo prác, kde sa pri sterilizácii kompletne stanovujú aj možné sprievodné degradačné javy, degradácia sa často skúma samostatne, a to buď cieľená alebo ako sprievodný jav pri úprave povrchov (aktivácia povrchu). Navyše, dostupné výsledky sú ťažko porovnateľné pre rôzne možnosti nastavenie parametrov plazmy (zdroj, geometria, plyn, prietok, výkon, čas, frekvencia), respektíve informácie sú neúplné (napr. chýbajúce údaje o prietokoch plynov, objeme reaktora). Čo sa týka vybraných skúmaných polymérov (PVC, PUR a PE), výsledky naznačujú, že je možné tieto polyméry upravovať pomocou plazmy bez degradácie (zmien v objeme vzorky), avšak nie je záruka, že pri takých podmienkach bude sterilizácia účinná. Ako sa ukázalo, PVC je náchylné na dechloráciu, resp. dehydrogenchloráciu, preto je potrebné odsledovať, aby dodaná energia nepresiahla energiu na sputenie neželanej reakcie. Pri polyuretáne sa stretávame s rozdielnymi výsledkami pre procesy s využitím plazmy s parami peroxidu vodíka a samostatnej plazmy. Na tieto výsledky vplýva samotná štruktúra PUR – polyéterový typ je náchylnejší na degradáciu ako polyesterový, inak sa správajú aj jednotlivé fázy PUR (mäkký a tvrdý segment) a rozhranie fáz. Posledný je PE, ako zástupca polyolefínov. Aj tu vplyv plazmy závidí od typu PE – LDPE sa správa inak ako HDPE za rovnakých podmienok. Súvisí to aj s prítomnosťou amorfných a kryštalických fáz. Každopádne, aj tu ako pri PUR je možné pozorovať leptacie efekty, zmeny drsnosti či oxidáciu. Vo všeobecnosti sa však PE javí ako odolný polymér voči degradácii plazmou pri jeho úprave.

5 Plán experimentu

Plán experimentu by pozostával zo skriningových meraní za použitia plynov s miernejším efektom (argón, vzduch, prípadne kyslík, ak by sterilizácia nebola účinná, alebo zmes týchto plynov), pričom čas by sa pohyboval od 1 do 10 minút pre PVC a do 20 minút pre PUR a PE. Aplikovaný výkon by sa pohyboval od 60 do 120 W, pričom sa však literatúre často udáva výkon na elektróde a ten nezodpovedá energii dopadajúcej na vzorku, preto sa tento parameter bude prispôsobovať konkrétnemu zariadeniu na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU. Vplyv frekvencie sa bude skúmať v intervale od 1 kHz do 2 kHz. Podľa výsledkov sa tieto intervaly upravia a hraničné hodnoty najvýznamnejších parametrov sa použijú do plánovaného experimentu.

Vzorky vystavené plazme sa budú skúmať gravimetricky (sledovanie zmeny hmotnosti pre abrazívne a leptacie účinky), pomocou FTIR – ATR a XPS analýzy, kde sa bude sledovať inkorporácia funkčných skupín a rušenie väzieb v reťazci, pričom porovnanie intenzity spektier prezradí, či tieto zmeny sú povrchové, alebo zasahujú do objemu materiálu (1 μm). Mikroskopickými metódami sa bude skúmať účinnosť sterilizácie a zároveň morfológické zmeny povrchu (drsnosť, leptanie, abrázia), kolorimetriou sa budú skúmať farebné zmeny.

6 Zoznam použitej literatúry

- Adamovich, I., Baalrud, S. D., Bogaerts, A., Bruggeman, P. J., Cappelli, M., Colombo, V., Czarnetzki, U., Ebert, U., Eden, J. G., Favia, P., Graves, D. B., Hamaguchi, S., Hieftje, G., Hori, M., Kaganovich, I. D., Kortshagen, U., Kushner, M. J., Mason, N. J., Mazouffre, S., ... Vardelle, A. (2017). The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. In *Journal of Physics D: Applied Physics* (Vol. 50, Issue 32). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa76f5>
- Adesina, K., Lin, T.-C., Huang, Y.-W., Locmelis, M., & Han, D. (2024). A Review of Dielectric Barrier Discharge Cold Atmospheric Plasma for Surface Sterilization and Decontamination. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 1. <https://doi.org/10.1109/TRPMS.2024.3349571>
- Bertoldi, S., Farè, S., Haugen, H. J., & Tanzi, M. C. (2015). Exploiting novel sterilization techniques for porous polyurethane scaffolds. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26(5). <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5509-0>
- Blümich, B. (2018). Aging of polymeric materials by stray-field NMR relaxometry with the NMR-MOUSE. *Concepts in Magnetic Resonance Part A: Bridging Education and Research*, 47A(2). <https://doi.org/10.1002/cmr.a.21464>
- Bol'shakov, A. A., Cruden, B. A., Mogul, R., Rao, M. V. V. S., Sharma, S. P., Khare, B. N., & Meyyappan, M. (2004). Radio-Frequency Oxygen Plasma as a Sterilization Source. *AIAA Journal*, 42(4), 823–832. <https://doi.org/10.2514/1.9562>
- Bose, A. K., Beaver, C. L., Maddipatla, D., Rossbach, S., & Atashbar, M. Z. (2022). In-Vitro Analysis of Thin-Film Microplasma Discharge Devices for Surface Sterilization. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 6(7), 820–828. <https://doi.org/10.1109/TRPMS.2022.3147468>
- Braun, D. (2002). Recycling of PVC. *Progress in Polymer Science*, 27(10), 2171–2195. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00036-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00036-9)
- Chen, T. F., Siow, K. S., Ng, P. Y., & Majlis, B. Y. (2017). Enhancing the biocompatibility of the polyurethane methacrylate and off-stoichiometry thiol-ene polymers by argon and nitrogen plasma treatment. *Materials Science and Engineering: C*, 79, 613–621. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2017.05.091>
- Eden, J. G., Park, S. J., Cho, J. H., Kim, M. H., Houlahan, T. J., Li, B., Kim, E. S., Kim, T. L., Lee, S. K., Kim, K. S., Yoon, J. K., Sung, S. H., Sun, P., Herring, C. M., & Wagner, C. J. (2013). Plasma science and technology in the limit of the small: Microcavity plasmas and emerging applications. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 41(4), 661–675. <https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2253132>
- Elsässer, C., Mayr, V., Montag, P., Angelin, E. M., Hilbig, H., Grosse, C. U., & Pamplona, M. (2023). Mock-Ups in Plastic Conservation Research: Processing and Aging of 3D Celluloid Specimens Simulating Historical Objects. *Polymers*, 15(4). <https://doi.org/10.3390/polym15040852>
- Fauchais, P., & Vardelle, A. (2003). Les applications innovantes des plasmas thermiques dans l'industrie. *Les Quides de l'innovation*, 54.

- Flemming, H. C. (1998). Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials*. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1–3), 309–315.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00189-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00189-4)
- Foest, R., Schmidt, M., & Becker, K. (2006). Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. *International Journal of Mass Spectrometry*, 248(3), 87–102.
<https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2005.11.010>
- Francesca, C., & Claudia, S. (2008). Microorganisms Attack Synthetic Polymers in Items Representing Our Cultural Heritage. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(3), 564–569.
<https://doi.org/10.1128/AEM.01768-07>
- Gaens, W. Van, & Bogaerts, A. (2013). Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(27), 275201.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/27/275201>
- Goldman, M., & Pruitt, L. (1998). Comparison of the effects of gamma radiation and low temperature hydrogen peroxide gas plasma sterilization on the molecular structure, fatigue resistance, and wear behavior of UHMWPE. *Journal of Biomedical Materials Research*, 40(3), 378–384. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19980605\)40:3<378::AID-JBM6>3.0.CO;2-C](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19980605)40:3<378::AID-JBM6>3.0.CO;2-C)
- Gorna, K., & Gogolewski, S. (2003). Molecular stability, mechanical properties, surface characteristics and sterility of biodegradable polyurethanes treated with low-temperature plasma. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3), 475–485. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00363-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00363-4)
- Guimond, S., & Wertheimer, M. R. (2004). Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(3), 1291–1303.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.21134>
- Hayashi, N., Goto, M., Itarashiki, T., Yonesu, A., & Sakudo, A. (2018). Current Plasma Sterilization and Disinfection Studies. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 31(3), 389–398.
<https://doi.org/10.2494/photopolymer.31.389>
- Ioanid, G. E. (2020). Equipments for Treatment in High Frequency Plasma Discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 48(2), 355–358. <https://doi.org/10.1109/TPS.2019.2952663>
- Kaushik, N., Mitra, S., Baek, E. J., Nguyen, L. N., Bhartiya, P., Kim, J. H., Choi, E. H., & Kaushik, N. K. (2023). The inactivation and destruction of viruses by reactive oxygen species generated through physical and cold atmospheric plasma techniques: Current status and perspectives. *Journal of Advanced Research*, 43, 59–71. <https://doi.org/10.1016/J.JARE.2022.03.002>
- Kim, S.-H., Yun, U.-H., & Kim, J.-G. (2023). Low-Density Polyethylene Degradation and Energy Yield Using Dielectric Barrier Discharge under Various Electrical Conditions. In *Energies* (Vol. 16, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/en16052403>
- Komez, A., Buyuksungur, S., Hasirci, V., & Hasirci, N. (2018). Effect of chemical structure on properties of polyurethanes: Temperature responsiveness and biocompatibility. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 33(5), 479–497.
<https://doi.org/10.1177/0883911518783233>

- Koulik, P., Begounov, S., & Goloviatinskii, S. (1999). Atmospheric Plasma Sterilization and Deodorization of Dielectric Surfaces. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19(2), 311–326. <https://doi.org/10.1023/A:1021604027855>
- Kregar, Z., Biščan, M., Milošević, S., Mozetič, M., & Vesel, A. (2012). Interaction of Argon, Hydrogen and Oxygen Plasma Early Afterglow with Polyvinyl Chloride (PVC) Materials. *Plasma Processes and Polymers*, 9(10), 1020–1027. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ppap.201200062>
- La Nasa, J., Biale, G., Ferriani, B., Colombini, M. P., & Modugno, F. (2018). A pyrolysis approach for characterizing and assessing degradation of polyurethane foam in cultural heritage objects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 562–572. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.004>
- la Nasa, J., Biale, G., Ferriani, B., Trevisan, R., Colombini, M. P., & Modugno, F. (2020). Plastics in heritage science: Analytical pyrolysis techniques applied to objects of design. *Molecules*, 25(7). <https://doi.org/10.3390/molecules25071705>
- Lerouge, S., Wertheimer, M. R., & Yahia, L. (2001). Plasma sterilization: A review of parameters, mechanisms, and limitations. *Plasmas and Polymers*, 6(3), 175–188. <https://doi.org/10.1023/A:1013196629791>
- Liao, X., Liu, D., Xiang, Q., Ahn, J., Chen, S., Ye, X., & Ding, T. (2017). Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review. *Food Control*, 75, 83–91. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2016.12.021>
- Meijs, G. F., McCarthy, S. J., Rizzardo, E., Chen, Y.-C., Chatelier, R. C., Brandwood, A., & Schindhelm, K. (1993). Degradation of medical-grade polyurethane elastomers: The effect of hydrogen peroxide in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research*, 27(3), 345–356. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jbm.820270308>
- Moisan, M., Barbeau, J., Boudama, K., Carignana, D., Elmoualij, B., Kéroack, D., Kutasid, K., Levif, P., Séguin, J., Thellin, O., & Zorzi, W. (2013). Sterilization/disinfection of medical devices using plasma: the reduced-pressure flowing-afterglow of the N₂-O₂ discharge as the inactivating medium. *European Physical Journal: Applied Physics*, 63, 10001.
- Moreau, M., Orange, N., & Feuilleley, M. G. J. (2008). Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances*, 26(6), 610–617. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.08.001>
- Morozov, I. A., Kamenetskikh, A. S., Beliaev, A. Y., & Izumov, R. I. (2021). Deformation behavior of polyurethane treated in argon plasma: impact of surface and subsurface properties. *Procedia Structural Integrity*, 32(C), 131–136. <https://doi.org/10.1016/J.PROSTR.2021.09.019>
- Mrad, O., Saloum, S., & Al-Mariri, A. (2013). Effect of a new low pressure SF₆ plasma sterilization system on polymeric devices. *Vacuum*, 88(1), 11–16. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2012.08.002>
- Neto, J. F. de M., Souza, I. A. de, Feitor, M. C., Targino, T. G., Diniz, G. F., Libório, M. S., Sousa, R. R. M., & Costa, T. H. de C. (2020). Study of high-density polyethylene (HDPE) kinetics modification treated by dielectric barrier discharge (DBD) plasma. *Polymers*, 12(10), 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym12102422>

- Pai, D. Z., (Ken) Ostrikov, K., Kumar, S., Lacoste, D. A., Levchenko, I., & Laux, C. O. (2013). Energy efficiency in nanoscale synthesis using nanosecond plasmas. *Scientific Reports*, 3(1), 1221. <https://doi.org/10.1038/srep01221>
- Pellizzi, E., Lattuati-Derieux, A., Lavédrine, B., & Cheradame, H. (2014). Degradation of polyurethane ester foam artifacts: Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 255–261. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.12.018>
- Perera, K. Y., Prendeville, J., Jaiswal, A. K., & Jaiswal, S. (2022). Cold Plasma Technology in Food Packaging. *Coatings*, 12(12), 1–19. <https://doi.org/10.3390/coatings12121896>
- Piccolo, M., Bartolozzi, G., Cucci, C., Galeotti, M., Marchiafava, V., & Pizzo, B. (2014). Comparative study of fourier transform infrared spectroscopy in transmission, attenuated total reflection, and total reflection modes for the analysis of plastics in the cultural heritage field. *Applied Spectroscopy*, 68(4), 389–397. <https://doi.org/10.1366/13-07199>
- Pons, J., Oukacine, L., Moreau, E., & Tatibouet, J.-M. (2008). Observation of Dielectric Degradation After Surface Dielectric Barrier Discharge Operation in Air at Atmospheric Pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36(4), 1342–1343. <https://doi.org/10.1109/TPS.2008.926856>
- Rawlins, W. T., Galbally-Kinney, K. L., Davis, S. J., Hoskinson, A. R., Hopwood, J. A., & Heaven, M. C. (2015). Optically pumped microplasma rare gas laser. *Optics Express*, 23(4), 4804–4813. <https://doi.org/10.1364/OE.23.004804>
- Rich, S. A., Dufour, T., Leroy, P., Nittler, L., Pireaux, J. J., & Reniers, F. (2014). Low-density polyethylene films treated by an atmospheric Ar-O₂ post-discharge: Functionalization, etching, degradation and partial recovery of the native wettability state. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(6). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/6/065203>
- Rodriguez-Mella, Y., López-Morán, T., López-Quintela, M. A., & Lazzari, M. (2014). Durability of an industrial epoxy vinyl ester resin used for the fabrication of a contemporary art sculpture. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 277–284. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2014.02.008>
- Rogers, W. J. (2012). Sterilisation techniques for polymers. *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, 151–211. <https://doi.org/10.1533/9780857096265.151>
- Rutala, W. A., Gergen, M. F., & Weber, D. J. (1999). Sporicidal activity of a new low-temperature sterilization technology: the Sterrad 50 sterilizer. *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 20(7), 514–516. <https://doi.org/10.1086/501662>
- Samal, S. (2017). Thermal plasma technology: The prospective future in material processing. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3131–3150. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.10.154>
- Sanchis, M. R., Blanes, V., Blanes, M., Garcia, D., & Balart, R. (2006). Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment. *European Polymer Journal*, 42(7), 1558–1568. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2006.02.001>
- Schoenbach, K. H., & Becker, K. (2016). 20 years of microplasma research: a status report. *The European Physical Journal D*, 70(2), 29. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60618-1>

- Schutze, A., Jeong, J. Y., Babayan, S. E., Park, J., Selwyn, G. S., & Hicks, R. F. (1998). The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*, *26*(6), 1685–1694. <https://doi.org/10.1109/27.747887>
- Shashoua, Y. (2016). Mesocycles in conserving plastics. *Studies in Conservation*, *61*(sup2), 208–213. <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1168074>
- Shikova, T. G., Rybkin, V. V., Titov, V. A., Shutov, D. A., & Kuvaldina, E. V. (2005). Modification and degradation of polyethylene under the action of oxygen plasma. *High Energy Chemistry*, *39*(5), 337–341. <https://doi.org/10.1007/s10733-005-0067-5>
- Shintani, H., Sakudo, A., Burke, P., & McDonnell, G. (2010a). Gas plasma sterilization of microorganisms and mechanisms of action. *Experimental and Therapeutic Medicine*, *1*(5), 731–738. <https://doi.org/10.3892/etm.2010.136>
- Shintani, H., Sakudo, A., Burke, P., & McDonnell, G. (2010b). Gas plasma sterilization of microorganisms and mechanisms of action (Review). *Exp Ther Med*, *1*(5), 731–738. <https://doi.org/10.3892/etm.2010.136>
- Simmons, A., Hyvarinen, J., & Poole-Warren, L. (2006). The effect of sterilisation on a poly(dimethylsiloxane)/poly(hexamethylene oxide) mixed macrodiol-based polyurethane elastomer. *Biomaterials*, *27*(25), 4484–4497. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2006.04.017>
- Song, J., Wang, J., Sima, J., Zhu, Y., Du, X., Williams, P. T., & Huang, Q. (2023). Dechlorination of waste polyvinyl chloride (PVC) through non-thermal plasma. *Chemosphere*, *338*, 139535. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.139535>
- Suganya, A., Shanmugavelayutham, G., & Rodríguez, C. S. (2016). Study on structural, morphological and thermal properties of surface modified polyvinylchloride (PVC) film under air, argon and oxygen discharge plasma. *Materials Research Express*, *3*(9), 95302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/9/095302>
- Sureshkumar, A., Sankar, R., Mandal, M., & Neogi, S. (2010). Effective bacterial inactivation using low temperature radio frequency plasma. *International Journal of Pharmaceutics*, *396*(1–2), 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2010.05.045>
- Švorčík, V., Kolářová, K., Slepíčka, P., Macková, A., Novotná, M., & Hnatowicz, V. (2006). Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge. *Polymer Degradation and Stability*, *91*(6), 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2005.09.007>
- Tanzi, M. C., Mantovani, D., Petrini, P., Guidoin, R., & Laroche, G. (1997). Chemical stability of polyether urethanes versus polycarbonate urethanes. *Journal of Biomedical Materials Research*, *36*(4), 550–559. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(19970915\)36:4<550::aid-jbm14>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(19970915)36:4<550::aid-jbm14>3.0.co;2-e)
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., & Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *61*(1), 2–30. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2005.10.003>

- Terheyden, H., Lee, U., Ludwig, K., Kreusch, T., & Hedderich, J. (2000). Sterilization of elastic ligatures for intraoperative mandibulomaxillary immobilization. *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 38(4), 299–304. <https://doi.org/10.1054/BJOM.1999.0237>
- Wrobel, A. M., Lamontagne, B., & Wertheimer, M. R. (1988). Large-area microwave and radiofrequency plasma etching of polymers. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 8(3), 315–329. <https://doi.org/10.1007/BF01020409>
- Zandén, C., Voinova, M., Gold, J., Mörsdorf, D., Bernhardt, I., & Liu, J. (2012). Surface characterisation of oxygen plasma treated electrospun polyurethane fibres and their interaction with red blood cells. *European Polymer Journal*, 48(3), 472–482. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2012.01.004>
- Zhang, W., Chu, P. K., Ji, J., Zhang, Y., Liu, X., Fu, R. K. Y., Ha, P. C. T., & Yan, Q. (2006). Plasma surface modification of poly vinyl chloride for improvement of antibacterial properties. *Biomaterials*, 27(1), 44–51. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.05.067>
- Zhang, Z., & Chen, J. (2009). Remote Oxygen and Nitrogen Plasma Inactivation of *Staphylococcus aureus*: Effects and Mechanisms. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29(3), 229–240. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9174-2>
- Zhou, L., Wang, T., Qu, G., Jia, H., & Zhu, L. (2020). Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122956. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122956>