

---

# DEGRADÁCIA A STERILIZÁCIA VYBRANÝCH SYNTETICKÝCH POLYMÉROV VPLYVOM NÍZKOTEPLOTNEJ PLAZMY

---

Literárna rešerš



Dominika Smatanová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

2023/2024

APVV-20-0410



# Obsah

Zoznam skratiek a značiek .....	4
Úvod.....	6
1 Degradácia syntetických polymérov a materiálov.....	7
1.1 Degradáčny mechanizmy .....	10
1.1.1 Termická degradácia bez prítomnosti kyslíka (pyrolýza) .....	11
1.1.2 Oxidačná degradácia .....	13
1.1.3 Rozklad hydrolýzou .....	19
1.1.4 Mikrobiálna degradácia.....	19
1.1.5 Vplyv polutantov.....	22
1.2 Sterilizácia syntetických polymérov .....	25
2 Plazma .....	27
2.1 Sterilizácia pomocou NTP .....	27
2.1.1 Faktory vplyvajúce na vlastnosti plazmy a priebeh sterilizácie .....	30
3 Metódy charakterizácie plazmy a jej účinkov na syntetické polyméry .....	41
3.1 Optická emisná spektrometria (OES) .....	41
3.2 Vibračná spektroskopia.....	42
3.2.1 Ramanova spektroskopia .....	44
3.3 Optická a elektrónová mikroskopia .....	45
3.4 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS) .....	46
3.5 Diferenciálna skenovacia kalorimetria.....	47
4 Expozícia vybraných syntetických polymérov NTP .....	49
4.1 Polyvinylchlorid.....	59
4.2 Polyuretány .....	66
4.3 Polyetylén .....	72
5 Záver.....	82

Zoznam použitej literatúry .....	83
----------------------------------	----

## Zoznam skratiek a značiek

AC	striedavý prúd
AFM	mikroskopia atomárnych síl
CI	karbonylový index
D-hodnota	čas potrebný na 90% redukciu mikroorganizmov
DBD	dielektrické bariérové výboje
DC	jednosmerný prúd
DCSBD	difúzny koplanárny povrchovo bariérový výboj
DSC	diferenciálna skenovacia kalorimetria
ESR	elektrónová spinová rezonancia
eV	elektrónvolt
FTIR	infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
	ATR-FTIR s úplným zoslabeným odrazom
GE	germicídna účinnosť
Hz	hertz
ICP	<i>inductively coupled plasma</i>
MW	mikrovlna / mikrovlnný
NTP	nízkoteplotná plazma
OES	optická emisná spektroskopia
OM	optická mikroskopia / optický mikroskop
PC	polykarbonát
PE	polyetylén
	LDPE nízko hustotný PE
	HDPE vysoko hustotný PE
	UHMWPE PE s ultra vysokou molekulovou hmotnosťou
PET	polyetyléntereftalát
PMMA	polymetylmetakrylát
PP	polypropylén
PUR	polyuretán
PVC	polyvinylchlorid
RBS	Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu
RF	rádiofrekvenčný
RIE	<i>reactive ion etching</i>
RNOS	reaktívne druhy/formy kyslíka a dusíka
RNS	reaktívne druhy/formy dusíka
ROS	reaktívne druhy/formy kyslíka
S. aureus	<i>Staphylococcus aureus</i>
SDBD	povrchové dielektrické bariérové výboje
SEM (EDS)	skenovacia elektrónová mikroskopia

T <sub>g</sub>	teplota sklovitého prechodu
T <sub>m</sub>	teplota topenia
μ	micro, 10 <sup>-6</sup>
UV	ultrafialové žiarenie
V	volt, základná jednotka napätia v sústave SI
VIS	viditeľné žiarenie
VOC	prchavé organické zložky
VUV	vákuové ultrafialové žiarenie
W	Watt, jednotka výkon
XRD	Röntgenová difrakčná analýza
XPS	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

# Úvod

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 dnešné moderné zbierky čelia problémom ochrany súvisiacimi so širokou škálou syntetických polymérov, ktoré sú v nich použité. Ide o rôzne umelecko-remeselné predmety, ako sú časti nábytku, šperky, čelenky vychádzkových palíc a rámy okuliarov. Najčastejšie sa plast používal na napodobňovanie drahších materiálov prírodného pôvodu, ako sú korytnačí pancier, jantár, slonovina a koraly. Problematika ochrany plastov v umeleckých zbierkach sa donedávna ignorovala, pretože plasty sa dlho v dôsledku rozšírených mylných predstáv považovali za trvanlivé materiály. Nakoniec sa však ukázalo, že predmety z plastov nie sú veľmi odolné a ľahko podliehajú vplyvom prostredia. Dlhodobé správanie sa týchto materiálov však nebolo v čase ich prvého uvedenia na trh dostatočne známe. V dôsledku vnútornej nestálosti materiálov a neoptimálnej prípravy má veľa umeleckých diel vytvorených z plastov tendenciu kaziť sa znepokojujúcou rýchlosťou. To sa prejavilo pozorovaním rýchlej degradácie niektorých z prvých plastov, ako sú napríklad nitráty a acetáty celulózy, polyvinylchlorid (PVC) a prvé polyuretány (PUR), ktoré boli identifikované ako problémové materiály v zbierkach umenia. 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. (Curran & Strlič, 2015; Elsässer et al., 2023; Klisińska-Kopacz et al., 2022; La Nasa et al., 2018; Picollo et al., 2014; Shashoua, 2016)

Pri ochrane kultúrneho dedičstva sa zohľadňujú tieto kritériá: (Jiao et al., 2023)

- 1) Rešpektovanie pôvodného predmetu: zásahy by nemali meniť materiál a lesk pôvodného artefaktu.
- 2) Dlhodobá ochrana navrhovaných inovatívnych riešení sa musí posúdiť v reálnych podmienkach.

# 1 Degradácia syntetických polymérov a materiálov

Degradácie polymérov zvyčajne začína na povrchu materiálu a postupne preniká do jeho objemu. (Blaga, 1980) Degradácia je výsledok nezvratných neakceptovateľných zmien, ktoré nakoniec vedú k zlyhaniu (rozpadu) polyméru, pričom vychádzajú z mechanických, elektrických a estetických vlastností. (Hawkins, 1984) V závislosti od ich štruktúry a podmienok, ktorým sú vystavené, polyméry degradujú niekoľkými rôznymi mechanizmami. Najčastejšie je degradácia zapríčinená chemickými reakciami, avšak fyzikálne zmeny nemožno zanedbať; existujú aj prípady degradácie spôsobenej iba fyzikálnymi zmenami vychádzajúcimi z narušenia morfológie polyméru, napr. praskanie pod vplyvom stresu z prostredia alebo termickou krehkosťou. (Hawkins, 1984; Heiss & Lanza, 1958; Howard, 1964) Pre polyméry však nie je podstatná len strata hlavných vlastností (fyzikálnych a chemických), ale aj strata aditív ako sú zmäkčovadlá, blednutie pigmentu, rozbitie matrice v polymérnych kompozitoch a zmeny v makroštruktúre. (Sereda, 1980)

Syntetické polymérne materiály sa skladajú predovšetkým z makromolekúl s prímiesou menších molekúl, ako sú vosk, zmäkčovadlá, pomocné látky, lapače radikálov, plnidlá a iné aditíva. Ich morfológia a chemické zloženie sa časom v dôsledku starnutia menia, pričom sa rozlišuje chemické a fyzikálne starnutie. (Blümich, 2018)

Spočiatku, počas dlhého obdobia, ktoré môže trvať aj desiatky rokov, môžu byť degradačné procesy takmer nepostrehnuteľné. Zvyčajne však po tomto pomalšom procese dochádza k rýchlemu prechodu na oveľa rýchlejšiu degradáciu, ktorá niekedy vedie až k úplnému zničeniu predmetov. V najhoršom prípade sú produkty degradácie určitých materiálov škodlivé nielen pre ne samotné, ale rovnako aj pre iné predmety uložené v ich okolí. (Klisińska-Kopacz et al., 2022) Pri degradácii rôznych polymérov totiž vznikajú určité emisie (napr. prchavé organické zložky VOC), v niektorých prípadoch sa ukázalo, že úrovne týchto emisií sa menia so zvyšujúcou sa degradáciou. (Curran & Strlič, 2015) Degradácia predmetov vyrobených zo syntetických polymérov sa vo všeobecnosti pozoruje podľa vzhľadu, zápachu alebo pocitu v rozsahu 5 až 25 rokov v zbierke. (Damjanović et al., 2023)

Degradačné faktory (a následne typ degradácie/starnutia) možno klasifikovať na **fyzikálne** (mechanické používanie plastov, fyzikálna interakcia s okolím, migrácia a strata aditív), ktoré súvisia s reorganizáciou existujúcich molekúl a závisia od vnútorných faktorov – hmotnosť molekúl, molekulová štruktúra a forma, medzimolekulové sily, prítomnosť zmäkčovadiel a vonkajších faktorov – zmeny teploty a mechanické namáhanie, ďalej na **chemické** faktory (chemické reakcie polymérov s vodou, kyslíkom, ozónom, žiarením – viditeľné svetlo, ultrafialové žiarenie a teplo, s kovmi, s chemickými činidlami počas používania, vystavovania, skladovania



a konzervátorsko-reštaurátorských zásahov) a na **biologické** faktory, zahŕňajúce činnosť mikroorganizmov (tvorba biofilmu, produkcia kyselín a enzýmov). V dôsledku týchto faktorov môže dôjsť k fotodegradácii, termickej degradácii, k oxidačným procesom (fotooxidácia, termooxidácia), k štiepeniu reťazca, sieťovaniu, vzniku chromofórov a polárnych skupín, k vylúhovaniu zložiek atď. (Damjanović et al., 2023)

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

Tieto fyzikálne faktory, ako spomínaná migrácia aditív, a interakcia s okolím – najmä svetlom, a kyslíkom, prípadne urýchlená degradácia spôsobená mechanickým namáhaním v dôsledku manipulácie alebo špecifického použitia, sú obzvlášť dôležité v zbierkach kultúrneho dedičstva. Starnutie oxidáciou, urýchlené pôsobením svetla, tepla, mechanického namáhania alebo sekundárnych zložiek, je všadeprítomné a vyskytuje sa vo všetkých organických materiáloch, ako aj v miernych a kontrolovaných podmienkach, ktoré sa nachádzajú v múzeách a umeleckých zbierkach. Problém migrácie aditív je mimoriadne dôležitý v prípade predmetov/umeleckých diel vyrobených z, alebo obsahujúcich niektoré špecifické typy polymérov, napr. zmäkčené PVC, kde môže byť relevantný obsah plastifikátora. Pri štruktúrach, ako sú PVC alebo polyvinylacetáty sa sleduje dlhodobý proces eliminácie malých molekúl z polymérnych štruktúr dehydrochloráciou a deacetyláciou, resp. tvorbou chromofórov, prebieha spontánne aj pri izbovej teplote, ale je veľmi štruktúrne špecifický. (Lazzari & Reggio, 2021)

Chemické starnutie predstavuje chemické premeny molekúl jednotlivých zložiek kyslíkom alebo radikálmi (prípadne inými látkami), ktoré difundujú do materiálu z povrchu alebo vznikajú pôsobením svetla. (Blümich, 2018) Degradčné reakcie spôsobujúce redukciu veľkosti molekúl alebo vedúce k sieťovaniu medzi polymérnymi reťazcami za tvorby tuhej trojrozsomernej štruktúry zapríčiňujú zmeny mechanických vlastností, kým akumulácia polárnych skupín pozdĺž hlavného reťazca alebo na bočných skupinách za malých zmien v molekulovej hmotnosti vedie k zmenám elektrických vlastností. Estetické zmeny ako praskliny sa spočiatku prejavujú na povrchu a môžu postupovať do objemu materiálu až napokon vytvoriť lom. Iným príkladom podstatných estetických zmien je zmena farby. (Hawkins, 1984)

Syntetické polyméry (využívané napr. v sochárstve) tak často čelia závažným problémom s degradáciou, ktorá sa prejavuje vo farebných zmenách, v zvýšení krehkosti alebo v závažnejších štruktúrnych 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 v priemysle, napr. materiály na balenie a predmety na jedno použitie (živice, kompozitné materiály, peny na polstrovanie), pri nevhodnej manipulácii alebo vo výrobe samotného polyméru. (Rodriguez-

Mella et al., 2014).

Degradačné javy syntetických a semisyntetických polymérov sú taktiež spôsobené vplyvom prostredia a chemickou reaktivitou týchto materiálov. Príčinami degradácie plastových predmetov môžu byť:

(1) ich zloženie, najmä ak migrácia zmäkčovadiel a iných plnív môže spôsobiť nezvratné javy lepenia a deformácie

(2) starnutie, t. j. mnohé chemické prísady používané v minulosti sú časom nestabilné

(3) faktory prostredia, ako sú znečisťujúce látky, svetlo, teplota a relatívna vlhkosť, ktoré môžu urýchliť proces degradácie

(4) nesprávna manipulácia a čistenie predmetov.

Mnohé degradačné javy na plastoch používaných v dizajne a v súčasnom umení už boli pozorované a zaznamenané. (Manfredi et al., 2016)

V prípade degradácie syntetických a semisyntetických materiálov je v niektorých aplikáciách možné predpokladať, ktorý environmentálny faktor má rozhodujúci vplyv na celkové správanie sa materiálu, avšak pri dlhodobom skladovaní alebo vystavení umenia a dedičstva pri miernych podmienkach, je náročné *a priori* predpokladať kontrolu faktoru, ktorá by bola najviac benefičná pre konzerváciu. V bežnom prostredí múzea sú premennými, ktoré sú oblasťou záujmu: teplota, vlhkosť, viditeľné svetlo, polutanty, hlavne polutanty generované v exteriéri ako sú oxidy dusíka, síry (primárne polutanty) alebo sekundárne polutanty ako ozón. (De Santis et al., 1992) Polymérne objekty dedičstva a umenie sú známe svojou náchylnosťou na degradáciu, čo limituje ich vystavenie. (Berrebi et al., 2012; Quye & Williamson, 1999) Navyše je náročné štúdium degradácie takýchto artefaktov kvôli rozsiahlej variabilite polymérnych materiálov a kvôli skutočnosti, že materiály obsahujúce rovnaké základné materiály môžu reagovať rozdielnym spôsobom. (Shashoua et al., 2008) Do úvahy treba brať aj potenciálne synergické alebo antagonistické efekty vonkajších vplyvov. Pre všetky materiály platí, že zvýšená teplota a osvetlenie urýchľujú starnutie. (Allen & Edge, 1992; Grassie & Scott, 1988)

Navyše sa ukázalo, že aj mikroorganizmy môžu poškodiť štruktúru a funkciu syntetických polymérov. (Francesca & Claudia, 2008) Medzi hlavné typy poškodenia mikroorganizmami patria:

- tvorba biologického povlaku maskujúceho povrchové vlastnosti,
- zvýšené vyplavovanie prísad a monomérov, slúžiacie mikroorganizmom ako živiny,
- produkcia metabolitov (napr. kyselín),
- enzymatický atak,
- fyzikálne prenikanie a narušenie,
- akumulácia vody a vylučovanie pigmentov. (Flemming, 1998)

Význam poškodenia vplyvom mikroorganizmov preto nie je možné zanedbať.

Preto sa v rámci tejto literárnej rešerše budeme venovať spôsobom ochrany plastových materiálov voči nepriaznivým účinkom mikroorganizmov a ich odstráneniu, teda sterilizačným a dekontaminačným procesom za podmienok, aby nedošlo k degradácii chráneného polymérneho materiálu. Predtým však ešte budú predstavené jednotlivé typy a mechanizmy degradácie (z chemického a biologického hľadiska)

## 1.1 Degradáčny mechanizmy

Bežne používané plasty spravidla pri bežných podmienkach prirodzene degradujú veľmi pomaly. (Bonhomme et al., 2003; Marqués-Calvo et al., 2006; Yamada-Onodera et al., 2001; Zheng et al., 2005) Existujú štyri mechanizmy, ktorými plasty degradujú:

- fotodegradácia,
- termooxidácia,
- hydrolytická degradácia a
- biodegradácia mikroorganizmami. (Andrady, 2011; Cai et al., 2023)

Iné spôsoby rozdelenia používa Hawkins (Hawkins, 1984), ktorý rozdeľuje termickú degradáciu, oxidačnú degradáciu (fotooxidácia, termooxidácia) a degradácie ako sú ozónolýza, hydrolýza a degradácia pod vysokoenergetickým žiarením.

Všeobecne povedané, prirodzená degradácia plastov začína fotodegradáciou, ktorá vedie k termooxidácii degradácii. Ultrafialové svetlo zo slnka poskytuje dostatočnú aktivačnú energiu potrebnú na spustenie inkorporácie atómov kyslíka do polyméru. (Andrady 2011, Raquez et al., 2011) To spôsobuje, že plast krehne a láme sa na menšie a menšie fragmenty, až kým polymérne reťazce nedosiahnu dostatočne nízku molekulovú hmotnosť, aby boli metabolizované mikroorganizmami. (Zheng 2005, Andrady 2011). Tieto mikroby buď premieňajú uhlík v polymérnych reťazcoch na oxid uhličitý, alebo ho začleňujú do biomolekúl. (Yamada-Onodera 2001, Andrady 2011)

Mikrobiálna kolonizácia na povrchu plastov prostredníctvom adhézie alebo expozície je počiatočným krokom mikrobiálnej degradácie plastov, ktorá je predpokladom pre ich enzymatickú degradáciu. Druhým krokom je hydrolýza, ktorá zahŕňa kombináciu enzýmu a polymérnej matrice a potom katalytickú hydrolýzu a praskanie. Viazaným enzýmom je hydroláza, ktorá katalyzuje hydrolýzu organickej hmoty. (Tokiwa et al., 2009) Extracelulárne a intracelulárne enzýmy z mikroorganizmov spúšťajú dva dôležité procesy. Extracelulárne enzýmy, ako sú depolymerázy a hydrolázy, indukujú hydrolytické štiepenie polymérneho reťazca. (Yuan et al., 2020) Endoenzýmy ako lipázy taktiež môžu degradovať esterové väzby. (Lim et al., 2005) Polymérny reťazec po napadnutí enzýmom sa fragmentuje na oligomérené alebo monomérené jednotky, ktoré môžu baktérie integrovať do bunky. Okrem toho môžu byť malé oligoméry alebo monoméry absorbované v bunke po ich metabolizme enzýmami v bunke. (Yuan 2020) V porovnaní s oxidačnou degradáciou pre veľké plasty alebo plastové fragmenty možno enzymatickú degradáciu

merat' stratou hmotnosti a pridaním funkčných skupín, keďže táto hmota sa stáva potravou (živnou pôdou) pre mikroorganizmy. Celý tento proces je však veľmi pomalý a môže trvať 50 alebo viac rokov, kým sa plast úplne rozloží. (Müller et al., 2001) Treba však zobrať do úvahy aj fakt, že v dôsledku nižšej teploty a dostupnosti kyslíka je rýchlosť hydrolýzy väčšiny polymérov výrazne spomaľovaná. (Andrady 2011). To je dobrým východiskom pre ochranu plastov a objektov z nich vyrobených, ktoré sa nachádzajú v zbierkach kultúrneho dedičstva.

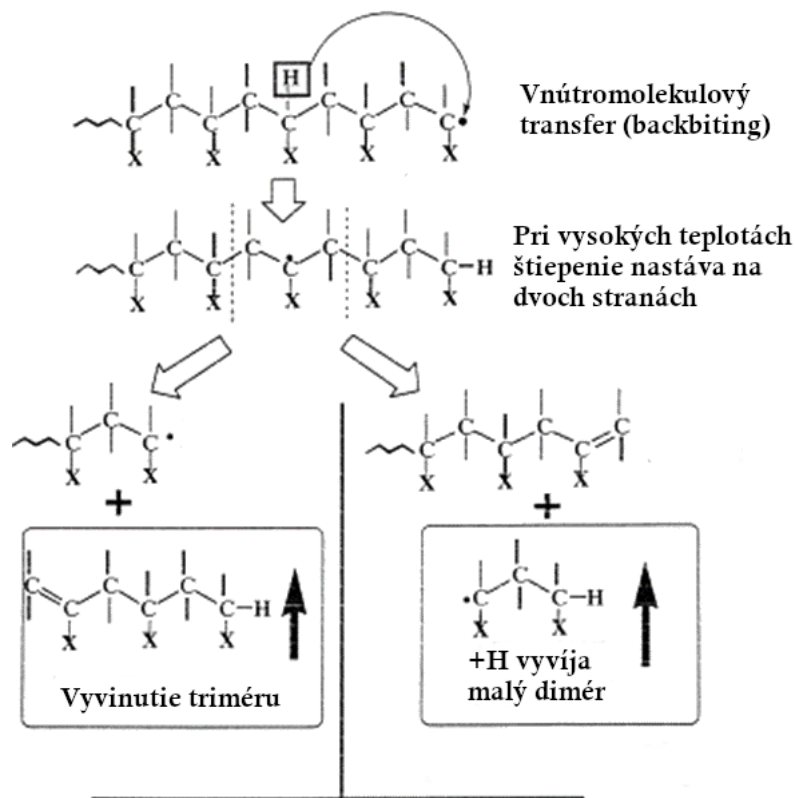
### 1.1.1 Termická degradácia bez prítomnosti kyslíka (pyrolýza)

Podľa definície sa pod pojmom pyrolýza uvádza termická degradácia v úplnej neprítomnosti externých reaktantov. Avšak termická degradácia ako taká je zvyčajne výsledok kombinovaných efektov pyrolýzy a termooxidácie, keďže je náročné úplne zamedziť prístupu kyslíka, a pri polyméroch pripravených polykondenzáciou môžu pre stopové množstvá vlhkosti prebiehať aj hydrolytické reakcie. V tejto časti sa budú opísané mechanizmy považovať za pyrolytické. Pyrolytická degradácia (podobne ako iné typy degradácie, napr. fotooxidácia) môže byť iniciovaná na „slabých miestach“ molekuly – ide o nepravidelnosti v štruktúre s väzbami s nižšou disociačnou energiou než iné väzby v polyméri. (Hawkins, 1984)

Polyméry podliehajú pyrolytickým reakciám na základne jedného z uvedených základných mechanizmov alebo ich kombinácii, pričom významnosť týchto mechanizmov závisí aj od štruktúry polyméru (Hawkins, 1984; Lehrle & Pattenden, 1999; Levine & Broadbelt, 2009):

1. *Štatistické štiepenie* – prevláda u polyolefínov, pozoruje sa náhodné štiepenie pozdĺž hlavného reťazca, molekuly polyméru sú štiepené na veľké makroradikály, pozoruje sa rapidný pokles molekulovej hmotnosti, v počiatočných štádiách degradácie nevzniká takmer žiaden monomér, náhodné štiepenie zahŕňa medzimolekulárny prenos vodíka, po ktorom nasleduje beta-štiepenie v strede reťazca, čím vzniká rôzna škála produktov, ktoré sa často označujú ako štatistické pre rovnakú pravdepodobnosť svojho vzniku, pretože každý abstrahovateľný vodík daného typu je rovnako dostupný cieľ pre medzimolekulový prenos
2. *Depolymerizácia* (referované aj ako *unzipping*) – typická pre polyacetály a polymetylmetakrylát, zvyčajne je iniciovaná na konci polymérneho reťazca a dochádza k postupnému odlupovaniu monomérnych jednotiek, v počiatočnom štádiu degradácie sa pozoruje iba malá zmena molekulovej hmotnosti, po iniciácii reakcia pokračuje do úplnej depolymerizácie polyméru, príspevok náhodného štiepenia a depolymerizácie (častá kombinácia degradácie) závisí podstatne od štruktúry polyméru ako je veľkosť substitučných skupín (náhradou vodíka za objemnejšie skupiny na alfa-uhlíku polystyrénu sa posúva degradačná reakcia na stranu depolymerizácie), postupným beta-štiepením koncového reťazca sa získava monomér, reakciu možno považovať za opačný postup ideálnej voľnoradikálovej polymerizácie

3. *Eliminácia nízkomolekulových fragmentov* iných ako sú monoméry – typická pre PVC (dehydrochlorácia PVC za uvoľňovanie HCl), nedochádza k štiepeniu hlavného reťazca, nesleduje sa výrazný pokles molekulovej hmotnosti, dochádza k uvoľňovaniu prchavých látok, pre vytvorenie konjugovaných väzieb môže dôjsť k zmene farby.
4. *Intermolekulový prenos vodíka* – „backbiting“ reakcie – špecifické vnútromolekulové reakcie prenosu vodíka, po ktorých nasleduje beta-štiepenie v strede reťazca za získavania špecifických nízkomolekulových produktov, pričom vznik niektorých týchto produktov sa uprednostňuje pred vznikom iných typov na základe jednoduchosti rôznych reakcií vnútromolekulového prenosu vodíka. Cez intramolekulový transfer vodíka je možné sledovať mechanizmus, v ktorom voľný radikál na konci reťazca si zoberie atóm vodíka z blízko jeho konca a zanechá aktivitu voľného radikálu na mieste pôvodného atómu vodíka. Štiepenie na príľahlých väzbách na oboch stranách tohto voľného radikálu dáva vzniku oligomérov. Príklad je uvedený na Obr. 1.1, kde dochádza k prechodnému stavu v podobe 6-členného kruhu (vrátane atómu vodíka, ktorý migruje)



Obr. 1.1 Vnútromolekulový prenos vodíka (*backbiting*)

## 1.1.2 Oxidačná degradácia

Nevratné reakcie s kyslíkom sú základom pre najbežnejšie degradácie polymérov. Bez výnimky, všetky komerčne dôležité polyméry podstupujú reakcie s kyslíkom (prípadne singletovým kyslíkom alebo ozónom). (Hawkins, 1984) To vedie nakoniec k zmenám v molekulovej štruktúre alebo v morfológii. (Hawkins, 1972; Winslow, 1963) Starnutie väčšiny umeleckých diel úplne alebo čiastočne vyrobených z plastov je v podstate spôsobené oxidáciou prostredníctvom mechanizmu zrýchľovanej autooxidácie, keď sa po určitom indukčnom období bez výrazných zmien rýchlosť degradácie rýchlo zvyšuje. (Bolland, 1949)

Podobne ako pri termickej degradácii, aj pri oxidačnej degradácii sa uvažuje o tzv. slabých miestach. Počas životnosti polyméru oxidácia ďalej postupuje tým, ako polymér absorbuje energiu z jedného alebo väčšieho počtu zdrojov (tepelná energia, UV žiarenie, vysokoenergetická radiácia, mechanická energia), ktoré urýchľujú oxidačnú degradáciu, pričom každý zdroj energie spôsobuje oxidáciu iným mechanizmom. (Hawkins, 1984)

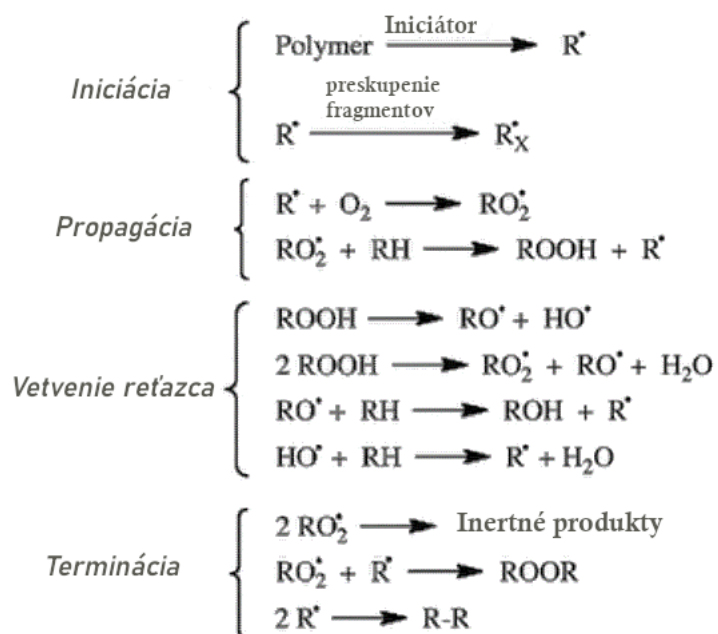
Hoci sa oxidačná degradácia môže uskutočniť pri bežnej teplote a v neprítomnosti UV svetla, najbežnejšie sa sleduje efekt kombinovanej činnosti oxidácie a termálnej degradácie alebo fotodegradácie. Oxidačný reťazový mechanizmus je veľmi dôležitý vždy, keď je prítomný zdroj voľných radikálov. (Feldman, 2002) Iniciačný krok (Bolland, 1949; Gryn'ova et al., 2012) pozostáva z abstrakcie časti extrémne labilného vodíka, po ktorej nasleduje adícia kyslíka za vzniku reaktívnych peroxy radikálov. Počiatočné radikálové formy vznikajú aj v podmienkach vnútorného prostredia fototransformáciou alebo tepelným rozkladom fotochrómových alebo iných nestabilných nečistôt alebo štrukturálnych defektov. Po abstrakcii labilných vodíkov z chrbtice polyméru vznikajú nestabilné hydroperoxy, ktoré sa ďalej vyvíjajú v sekundárnom cykle, pričom vzniknuté polymérne radikály napájajú cyklus šírenia. Pre reťazovú povahu reakcie aj malá koncentrácia voľných radikálov môže viesť k výraznej oxidačnej degradácii. Primárny produkt oxidácie, hydroperoxid, je termicky a fotolyticky nestabilný a rozpadá sa na dva radikály, ktoré sa môžu zapojiť do reťazového procesu. (Feldman, 2002) Vývojom hydroperoxidov na alkoxy radikály a ďalšími reakciami vetvenia reťazca vzniká rad foriem obsahujúcich kyslík, ako sú ketóny, aldehydy, kyseliny, estery a alkoholy. Takéto produkty degradácie majú funkčné skupiny, ktoré neboli prítomné v pôvodnom materiáli; môžu to byť chromofóry a nakoniec majú molekulové hmotnosti značne odlišné od pôvodných v dôsledku sekundárneho zosieťovania alebo štiepných reakcií. Fragmenty môžu mať molekulovú hmotnosť až niekoľko tisíc Da (t. j. tzv. nízkomolekulové produkty degradácie) alebo môžu byť dokonca prchavé (zvyčajne známe ako prchavé organické zlúčeniny). (Lazzari & Reggio, 2021) Druhý typ degradácie spôsobený kyslíkom nastáva, keď v prítomnosti vhodného fotocitlivého materiálu schopného efektívne absorbovať UV žiarenie, nastáva transfer energie na excitovaný stav kyslíkovej molekuly – singletového kyslík ( $^1O_2$ ). (Fritscher, 1994; Rånby, 1993)

Oxidácia je obzvlášť dôležitá pre vinylové polyméry. Vznik nových funkčných skupín ako dôsledok oxidácie alebo hydrolyzy je obmedzený difúziou kyslíka, resp. vody na povrch umeleckých diel a možno ho ľahko zistiť priamymi metódami, ako sú rôzne techniky vibračnej spektroskopie, alebo nepriamo, napr. prostredníctvom farebnej detekcie, UV-vis alebo fluorescenčnej spektroskopie. (Nevin et al., 2014)

### 1.1.2.1 Termooxidácia

Kombinácia kyslíka ako reaktantu a tepla ako zdroja energie je z hľadiska degradácie polymérov veľmi podstatná. (Shelton, 1972) Tejto kombinácii podliehajú aj najodolnejšie (najstabilnejšie) polyméry. Pri štúdiu termooxidácie sa kladie dôraz hlavne na autooxidáciu, čiže reakciám pri miernych termálnych podmienkach – od teploty okolia po teplotu okolo 200 °C.

Za primárny zdroj radikálov iniciujúcich oxidáciu polymérov sa považujú hydroperoxydy, no do tohto deja sa môžu zapojiť rôzne aditíva vrátane stabilizátorov alebo labilné/citlivé skupiny, ktoré vznikli počas predchádzajúceho spracovania. Po iniciácii nasleduje propagácia, reťazová reakcia, v ktorej jedna iniciačná udalosť môže viesť k ďalším reakciám v stovkách iných molekúl. Reťazová reakcia propagácie a oxidačné reťazové vetvenie sú zodpovedné za rýchlu degradáciu počas autooxidácie. Pri akumulácii hydroperoxidov dochádza k nárastu vetvenia, čo vedie k autokatalytickému stupňu autooxidácie. Nakoniec nastane autoterminácia buď rekombináciou alebo disproportionáciou propagačných radikálov, ale čo sa týka praktického hľadiska, indukované terminačné reakcie stabilizátormi sú omnoho väčšej komerčnej dôležitosti. (Hawkins, 1984)



Obr. 1.2 Zjednodušená schéma autooxidácie

Autooxidáciu ovplyvňuje hneď niekoľko faktorov, vrátane štruktúrnych a fyzikálnych faktorov:

1. Vetvenie (terciárny uhlík a labilný vodík, resp. prítomnosť labilného vodíka): napr. rozdiel v rýchlosti oxidácie lineárne a vetveného polyetylénu a polypropylénu pre rozdielne disociačné energie väzieb medzi uhlíkom a vodíkom v mieste vetvenia vodíkmi a uhlíkmi v metylénových skupinách v hlavnom reťazci. Polypropylén je navyše vetvený na každom druhom uhlíku. Stabilita voči autooxidácii klesá PE > vetvený PE > PP. Táto selektivita napadnutého vodíka v mieste vetvenia sa však nepozoruje pri príliš vysokých teplotách, kedy reakcie sú rýchle. (Hawkins, 1984)
2. Stérická ochrana labilných vodíkov: napr. objemné aromatické jadro a strata rezonančnej energie pre nepriaznivú orientáciu fenylovej skupiny stabilizujú polystyrén voči autooxidácii napriek prítomnosti labilného vodíka. (Hansen et al., 1963; Wall et al., 1956)
3. Stupeň kryštalinity: do objemu semikryštalických polymérov s kompaktnou kryštalickou štruktúrou nepenetruje, resp. ťažko preniká kyslík a oxidácia je obmedzená na amorfné a nepravidelné štruktúry a pomalú povrchovú oxidáciu kryštalinitov.

Pri oxidácii semikryštalických polymérov ako PE sa môže degradácia prejavovať nárastom kryštalického podielu nasledovným mechanizmom: V kryštalickom regióne PE individuálne kryštalinity sú spojené „zväzkami“ viazaných molekúl, ktoré tvoria neusporiadanú oblasť. (Keith & Padden, 1971) Maximálny stupeň kryštalinity je obmedzený týmito zväzkami. Reakcia s malým množstvom kyslíka môže spôsobiť limitované štiepenie viazaných molekúl a kryštalinita môže narásť. (Winslow, 1963)

### 1.1.2.2 Fotooxidácia

Fotodegradácia v užšom zmysle znamená fotolytický rozklad prebiehajúci za neprítomnosti kyslíka. Napriek tomu je vo väčšine prípadov kyslík prítomný, takže bežnou fotodegradačnou reakciou je oxidácia (často označovaná ako „fotooxidačná degradácia“). Pojem „fotodegradácia“ sa používa na označenie fotoindukovanej degradácie v širšom zmysle, ktorá zahŕňa fotolytickú degradáciu aj fotooxidačnú degradáciu. (Xie et al., 2019)

Za fotodegradáciu polymérov je zodpovedné ultrafialové žiarenie. Niektoré polyméry absorbujú UV žiarenie prostredníctvom skupín vo svojej normálnej štruktúre (štruktúry dvojité), ale pomerne často je to prítomnosť štruktúrnych nepravidelností alebo súvisiacich nečistôt, ktoré sú primárnymi absorbérmi UV žiarenia. Preto fotooxidácii podliehajú aj polyméry, ktoré by podľa svojej štruktúry nemali absorbovať UV žiarenie. (Hawkins, 1984) Jednotlivé polyméry absorbujú UV žiarenie v špecifických oblastiach vlnových dĺžok (tabuľka 1), pričom vykazujú aktivačné spektrálne maximá, pri ktorých je každý z nich najzraniteľnejší voči fotooxidácii. (Hirt, 1961) Fotochemické premeny prebiehajú v polyméroch nielen pri UV ( $180 < \lambda < 400$  nm), ale aj viditeľnom ( $400 < \lambda < 800$  nm) žiarení. Po absorpcii fotónov sa chromoforové skupiny menia na excitované stavy, ktorých energia



môže prekročiť disociačnú energiu chemickej väzby. V takom prípade väzby disociujú za vzniku radikálov, čo vyvoláva sekundárne, tzv. tmavé fotochemické reakcie rozpadu, depolymerizácie, izomerizácie, prenosu reťazca atď. (Kosyanchuk et al., 2018)

Z hľadiska fotostability, polyméry môžu byť rozdelené nasledovným spôsobom (Rånby, 1993):

1. *Vysoko fotostabilné polyméry*, používané bežne bez pridaných fotostabilizátorov, napr. polytetrafluoroetylén a polymetylmetakrylát (PMA),
2. *Stredne fotostabilné polyméry*, môžu sa taktiež použiť bez fotostabilizátorov, ale majú kratšiu životnosť vo vonkajšom prostredí, príkladom sú polyetylentereftalát (PET), polykarbonát, polyvinylfluorid, polyvinylidénfluorid,
3. *Slabo fotostabilné polyméry*, ktoré potrebujú rozsiahlu fotostabilizáciu pri vonkajších aplikáciách ako sú polyolefíny, PVC, polystyrén (PS), alifatické a aromatické polyamidy, polyuretány, diénové kaučuky a polymérne nátery (bez stabilizátorov majú životnosť menšiu ako rok).

**Tab. 1.1** Vlnová dĺžka UV žiarenia (energia fotónu), pri ktorej majú uvedené polyméry maximálnu citlivosť (Hirt et al., 1961; Kelen, 1983):

Polymér	Vlnová dĺžka (nm)	Polymér	Vlnová dĺžka (nm)
Kopolymér styrén-akrylonitril	290, 325	Polypropylén	370
Polykarbonát	295, 345	Polyestery	325
Polyetylén	300	Polypropylén (nestabilizovaný)	310
Polystyrén	318	Polyvinylacetát	280
Polyvinylchlorid	320	Polymetylmetakrylát	290 – 315
Polyester	325	Polyoxymetylén	300 - 320
Kopolymér vinylchlorid – vinylacetát	327, 364	Butyrát acetátcelulózy	295 - 298

Nasýtené zlúčeniny, ktoré majú väzby ako C-C, C-H, O-H a C-Cl, absorbujú svetlo pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 200$  nm. Karbonylové skupiny a konjugované dvojité väzby majú absorpčné maximá medzi 200 a 300 nm. Iba malý počet polymérov je schopný absorbovať slnečné žiarenie. Plasty však pomerne často obsahujú prímеси alebo prísady, ktoré môžu absorbovať slnečné žiarenie. Šanca absorbovaného fotónu vyvolať chemickú zmenu v molekule závisí najmä od foto-fyzikálnych procesov nasledujúcich po absorpcii. Fyzikálne procesy, ktoré sa podieľajú na fotodegradácii, zahŕňajú absorpciu svetla materiálom; elektrickú excitáciu molekúl; a deaktiváciu žiarivými alebo bezžiarivými energetickými prechodmi alebo prenosom energie na nejaký akceptor. (Feldman, 2002) Okrem toho,

počas fotodegradácie, zmena fyzikálnych vlastností ovplyvňuje chemickú cestu degradácie a naopak. (Makki et al., 2014)

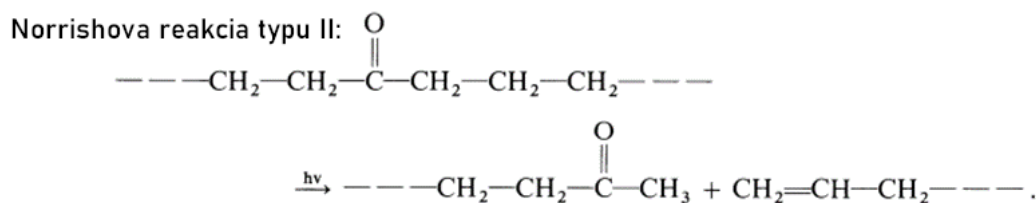
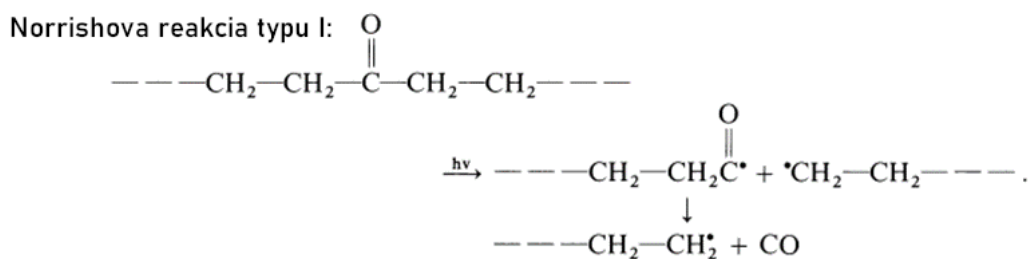
Fotooxidačná degradácia polymérov zahŕňa také procesy ako fotooxidácia, štiepenie reťazca, sieťovanie a sekundárne reakcie, prebieha mechanizmami voľných radikálov, ktoré sú v mnohých aspektoch podobné autoxidácii, ku ktorej dochádza pri termooxidácii. (Xie, 2019)

Pri fotodegradácii dochádza k fotodisociácii chemických väzieb (zo singletových alebo tripletových excitovaných stavov), keď prijatá fotoenergia prekročí energiu disociácie väzby, čo vedie k fotoiniciácii. Tepelná aj fotodegradácia môže byť iniciovaná aj prítomnosťou vonkajších voľných radikálov (R-), ktoré vznikajú termolýzou a/alebo fotolýzou nečistôt, prísad alebo fotoiniciátorov (často zvyškových hydroperoxidov vznikajúcich počas spracovania polymérov). (Dobashi & Ohkatsu, 2008; Rabek & Rabek, 1996; Roy et al., 2007) Napríklad dĺžka oxidačných reťazcov v propagačnej fáze je oveľa kratšia ako pri tepelnej oxidácii a iniciačné reakcie sú zložitejšie. Takisto fotooxidácia je predovšetkým povrchová reakcia, čo naznačuje, že účinok UV žiarenia sa nemusí vo významnej miere rozšíriť do objemu polyméru. Určitá neistota stále pretrváva v súvislosti s iniciačnou reakciou pri fotooxidácii, čo nie je prekvapujúce, pretože je veľmi ťažké presne identifikovať úplne prvé reakčné produkty alebo tie miesta v molekulách polymérov, kde dochádza k počiatočným reakciám. Podobne ako pri tepelnej oxidácii bolo potrebné použiť modelové zlúčeniny na skúmanie jednotlivých chemických zoskupení, o ktorých sa predpokladá, že existujú v komplexných molekulách polymérov. (Hawkins, 1984)

Fotooxidácia zavádza do polyméru karbonylové, karboxylové, hydroxylové alebo peroxidové skupiny, pričom rýchlosť reakcie rastie so stúpajúcou teplotou a pod mechanickým stresom. Prítomnosť karbonylových skupín robí materiál náchylnejším na ďalšie poškodenie, pretože zavedené skupiny ako karbonyly sú fotolabilné. (Fernando et al., 2007)

Koncentrácia oxidačných produktov, ako sú hydroxylové a karbonylové skupiny, sa preto mení s hĺbkou v závislosti od difúzie kyslíka a stupňa prenikania UV žiarenia. (Cui et al., 2013)

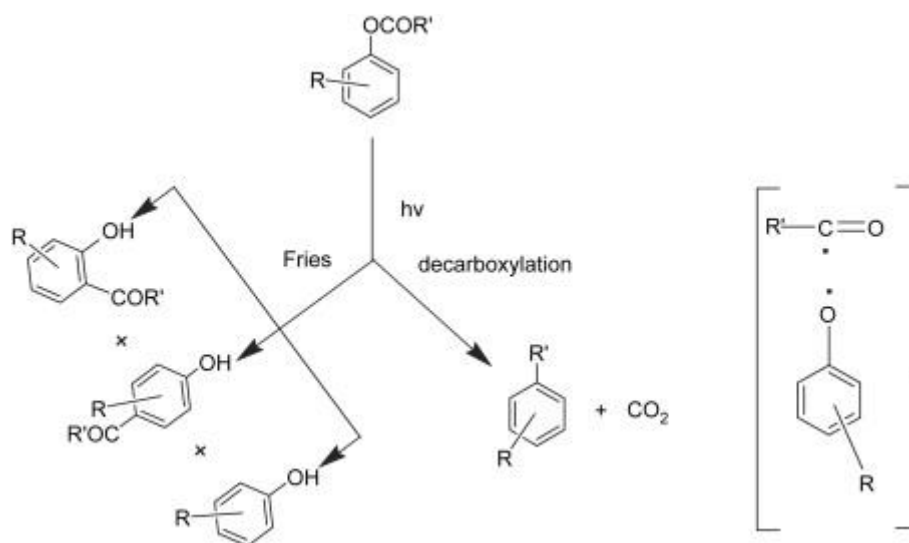
Vo fotochémií karbonylových zlúčenín dominujú Norrishova a foto-Friesova reakcia, ktoré predstavujú dve najdôležitejšie reakcie pri fotodegradácii polymérov. Norrishove reakcie opisujú fotochémiu ketónov a aldehydov a delia sa na reakcie typu I a II. Norrishova reakcia typu I je fotoiniciované štiepenie väzby uhlík-uhlík, ktoré prebieha medzi  $\alpha$ -uhlíkmi a karbonylom ketónu alebo aldehydu za vzniku alkylového a acylového radikálového páru. Z tejto reakcie môžu vzniknúť rôzne produkty vrátane alkánov, alkénov, cyklických acetálov, dikarbonylových zlúčenín a oxetánov. Norrishova reakcia typu II je fotoiniciovaná intramolekulárna abstrakcia  $\delta$ -vodíka excitovaného ketónu alebo aldehydu za vzniku 1,4-biradikálu, z ktorého môžu vzniknúť rôzne produkty. Medzi tieto produkty patria alkény, alkenoly a cyklobutanol. Oba typy Norrishových reakcií sú ovplyvnené environmentálnymi a štrukturálnymi faktormi. (Wang, 2010a) V štruktúrach, kde je vodík prítomný na  $\gamma$ -uhlíku je uprednostňovaná reakcia typu II. (Hartley & Guillet, 1968)



Obr. 1.3 Norrishove reakcie typu I a II (Burgess, 1953)

Ďalší typ reakcií, foto-Friesove, reakcie opisujú fotoiniciovanú intramolekulárnu prestavbu fenylových alebo arylových esterov na izoméne acylfenoly alebo iné acylhydroxyaromatické látky prostredníctvom acylových a fenoxyl alebo aryloxy radikálových párov. (Wang, 2010b) Arylové estery karboxylových kyselín podstupujú fotolytické reakcie pri ožiarení UV svetlom (200 – 250 nm). Foto-Friesove reakcie premieňajú aryl estery na hydroxyketóny. (Anderson & Reese, 1960; Bellus, 1971) Tieto fotoreakcie produkujú zmes orto- a para- hydroxyketónov. Fenoly a dekarboxylačné produkty sa získavajú v bočných reakciách. Obr. 1.4 prezentuje prehľad aryloxyesterových produktov. (Höfler et al., 2007)

Je známe, že foto-Friesova prestavba prebieha cez prvý excitovaný singletový stav. Táto reakcia je ovplyvnená elektrickou povahou substrátu, ako aj reakčným prostredím. Hoci môžu vznikať orto- alebo para-acylfenoly, foto-Friesova prestavba produkuje orto-acylfenoly ako hlavné produkty. (Wang, 2010b)

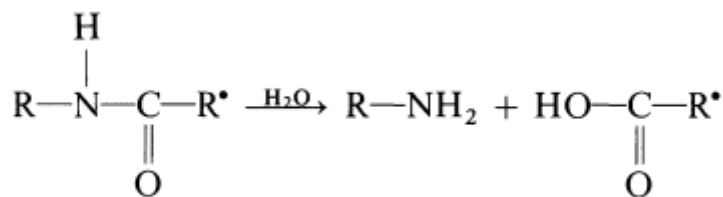


Obr. 1.4 Produkty získane z foto-Friesových reakcií

Teplota môže meniť kinetiku fotodegradácie prostredníctvom svojho vplyvu na schopnosť separácie vzniknutých voľných radikálov, ktorá výrazne závisí od ich mobility v polymérnej matici alebo roztoku. Reakcie, ktoré možno považovať za reakcie spojené s klieťkovými radikálmi, ako napríklad foto-Friesova reakcia, si vyžadujú veľmi malý voľný objem a možno očakávať, že budú pomerne účinné v pevných polyméroch pod  $T_g$ , zatiaľ čo fotochemické procesy, ako napríklad Norrishov proces typu II, sú vo všeobecnosti podstatne obmedzené v sklovitých polyméroch pod  $T_g$ . (Rabek & Rabek, 1990)

### 1.1.3 Rozklad hydrolýzou

Špecifické štrukturálne vlastnosti kondenzačných polymérov ich tiež robia vhodnými na hydrolýzu, zvyčajne ako prvý degradačný krok. Hydrolytická degradácia spočíva v reakcii polymérov s vodou, čo vedie k štiepeniu citlivých funkčných skupín, obvyčajne na chemické zlúčeniny, ktoré sa podobajú monomérom použitým pri syntéze. (Lazzari & Reggio, 2021) Polyméry syntetizované kondenzačnými reakciami sú obzvlášť náchylné na degradáciu hydrolýzou. Môže dôjsť k náhodnému štiepeniu väzieb pozdĺž hlavného reťazca, ako napr. na Obr. 1.5



Obr. 1.5 Hydrolýza polyméru – štiepenie reťazca

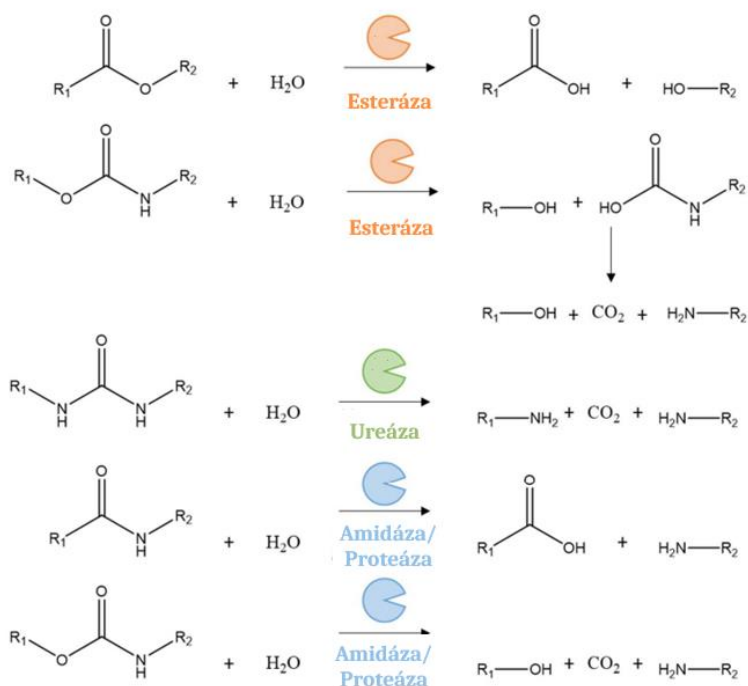
Na druhej strane existujú polyméry ako PMMA, ktoré podliehajú hydrolytickej degradácii bez štiepenia reťazca, pričom reakcia prebieha na esterových väzbách substitučných skupín. Hydrolýzu môžu katalyzovať buď kyseliny, alebo zásady a v dôsledku sprievodnej tepelnej oxidácie môžu v polyméri vzniknúť ďalšie katalyzátory. (Hawkins, 1984) K hydrolytickej nestabilite prispieva aj pružnosť polymérnych reťazcov (Goldberg et al., 1991) tým, že otvára štruktúru prenikaniu vlhkosti. Predpokladá sa, že hydrolýza prebieha predovšetkým v amorfných oblastiach (Ravens & Sisley, 1964), do ktorých ľahšie prenikajú molekuly vody.

### 1.1.4 Mikrobiálna degradácia

Biodegradácia môže byť spôsobená mikrobiálnou kultúrou/spoločenstvom alebo jednotlivými kmeňmi. Polyméry sú potenciálnymi substrátmi pre heterotrofné mikroorganizmy vrátane baktérií a húb. Biodegradovateľnosť polymérov závisí od molekulovej hmotnosti, kryštalinity a fyzikálnych foriem. Mikroorganizmy môžu vytvárať na polyméri biofilmy adhéziou. Pri biodegradácii polymérov na báze fosílnych látok sa poukazuje na významný vplyv abiotického účinku biodegradácie hubami. Tvorba vlákien pôsobí fyzikálnym tlakom, ktorý spôsobeniu vyvolávajú

trhliny. (J.-G. Gu & Gu, 2005; Lucas et al., 2008; Magnin et al., 2019; Sivan, 2011)

Mikrobiálne spoločenstvo je skupina mikroorganizmov, ktoré zdieľajú spoločné miesto života. Tieto mikroorganizmy na seba vzájomne pôsobia rôznymi spôsobmi, ako je napríklad mutualizmus, predácia alebo konkurencia. (Faust et al., 2012) Mutualizmus, nazývaný aj symbióza, sa môže vyskytnúť počas mikrobiálnej degradácie xenobiótík, ako sú syntetické polyméry, čo vedie k zlepšeniu degradácie. (Tsoi et al., 2019; Vaclavkova et al., 2007)



**Obr. 1.6** Hlavné mechanizmy enzymatickej degradácie PUR. V poradí od hora dole: hydrolýza esterovej väzby. Hydrolýza uretánovej väzby, hydrolýza ureovej väzby, hydrolýza amidovej väzby a hydrolýza uretánovej väzby.

Rozklad polymérov mikroorganizmami prebieha v niekoľkých krokoch. Najskôr sa materiály fragmentujú na kúsky vďaka abiotickým a biotickým faktorom, ako sú UV žiarenie, hydrolýza, abrazia alebo tlak, ktoré vyvíjajú vláknité mikroorganizmy. Rast vlákien do pórov polyméru vyvoláva trhliny. Potom sa makromolekuly štiepia enzymatickou hydrolýzou a/alebo oxidáciou, čo vedie k uvoľneniu molekúl s nízkou molárnou hmotnosťou, ako sú oligoméry a monoméry. Tieto molekuly sú nakoniec asimilované a mineralizované mikroorganizmami na podporu mikrobiálneho rastu. (Lucas et al., 2008; A. A. Shah et al., 2008) V prírode existuje nespočetné množstvo mineralizačných ciest. Krok enzymatickej depolymerizácie alebo enzymatickej degradácie možno reprodukovat' alebo napodobniť in vitro, nezávisle od mikrobiálnej degradácie. Zaujímavé je, že uvoľnené molekuly, ktoré sú výsledkom enzymatickej depolymerizácie polymérov, by sa mohli premeniť na stavebné bloky a produkty s vysokou hodnotou pre chemický trh. (Wierckx et al., 2015)

Enzýmy zodpovedné za degradáciu polymérov sú rozdelené do dvoch skupín, t. j. extracelulárne a intracelulárne depolymerázy. (J.-D. Gu, 2003)

Povaha chemických väzieb, kryštalinita a molárna hmotnosť sú kľúčové parametre ovplyvňujúce náchylnosť polymérov na biologické útoky. (Zeng et al., 2016)

**Tab. 1.2** Organizmy atakujúce vybrané syntetické polyméry, prevzatá od Zmeu a Bosch-Roig (2022)

Syntetický materiál	Atakujúce baktérie	Atakujúce huby	Zdroj
Vinylový polyetylén	<i>Pseudomas</i> sp., <i>Pseudomas aeruginosa</i> , <i>Bacillus</i> sp. aktinomycecy	<i>Aspergillus (flavus, clavatus, fumigatus)</i> <i>Pleurotus ostreatus</i>	(Farzi et al., 2019; Gajendiran et al., 2016; Gómez-Méndez et al., 2018; Gupta & Devi, 2020; Muhonja et al., 2018; Novotný et al., 2018; Peng et al., 2020; J. Zhang et al., 2020)
PVC	<i>Streptomyces rubrieticuli</i>	<i>Aspergillus flavus</i> , <i>Cochliobolus</i> sp.	(Allsopp et al., 2008; Amobonye et al., 2021; Sumathi et al., 2016)
Polypropylén	<i>Stenotrophomonas panacihumi</i>	<i>Phanerochete chryso sporium</i> , <i>Aspergillus niger</i>	(Jeon & Kim, 2016; Jeyakumar et al., 2013; Usman et al., 2020)
Polyesterový PUR	<i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas (Pseudomonas fluorescens, P. chlororaphis)</i> , <i>Micrococcus Comamonas acidovorans</i>	<i>Apergillus fumigatus</i>	(Allsopp et al, 2008, Osman et al., 2018)

Zmeu a Bosch-Roig rozdelili vplyvy na degradáciu mikroorganizmami nasledovne:

- a) Materiálový a biologický vplyv – závisí od zloženia, povahy a štruktúry objektu, pri umeleckých dielach je rozhodujúci ich fyzický stav:
  - prítomnosť prasklín, dutín, pórov a nerovností,
  - hromadenie prachu,
  - spôsob konštrukcie diela,
  - kombinácia materiálov
  - povaha predmetov (anorganický – organický materiál).
- b) Environmentálne vplyvy: abiotické činitele prostredia (voda a relatívna vlhkosť, teplota,

svetlo – vplyv na heliofilné, sciofilné, lucifúgne alebo heliofóbne druhy, zloženie okolitého vzduchu).

Biologická prítomnosť a/alebo aktivita sa môže prejavovať viacerými typmi zmien, pričom môžu byť zjavné alebo sa ešte nemusia prejavovať na estetickú bázu. Rozlišujú sa dva typy zmien materiálu: fyzikálne a/alebo mechanické a biochemické.

- a. Fyzikálne a/alebo mechanické zmeny – sú viditeľné, narúšajú vzhľad samotného materiálu, rast živých organizmov, vytvárajú trhliny, strata súdržnosti, praskliny a deformácie atď., na druhej strane sú to zmeny súvisiace so zafarbením a vzhľadom predmetu, ktoré v zásade nerozkladajú povrch.
- b. Biochemické zmeny – zmeny materiálu v dôsledku chemických interakcií medzi organizmom a substrátom, čo spôsobuje rozpad pôvodného chemického zloženia objektu. Rozlišuje sa asimilačné a disimilačné chemické zhoršenie kvality; v prvom prípade substrát slúži ako zdroj výživy a v druhom prípade je zmena spôsobená metabolickým odpadom alebo špecifickými sekrétmi (kyselina močová a alkalické látky). (Zmeu & Bosch-Roig, 2022)

Proces degradácie závisí od dostupnosti kyslíka, podľa čoho sa degradácia delí na aeróbnu a anaeróbnu. Pri degradácii polymérov v anaeróbných podmienkach vzniká voda a plyny ako  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ . Aeróbný proces je účinnejší pre prítomnosť kyslíka, ktorý slúži ako akceptor elektrónov. (J.-D. Gu, 2003)

### 1.1.5 Vplyv polutantov

Polymérne materiály sú počas svojho života ovplyvnené environmentálnymi faktormi, ktoré môžu pochádzať z prírodných zdrojov alebo ľudskej činnosti. (Reichert, 1995) Látky zastúpené v okolitej atmosfére majú nepredvídateľné špecifické účinky, a to dokonca aj v stopových množstvách. Za hlavné atmosférické degradačné činitele sa považujú slnečné žiarenie, kyslík a atmosféru znečisťujúce látky – polutanty. Spolu s okolitou teplotou a vlhkosťou zodpovedajú za zníženie trvanlivosti stabilizovaných polymérov, obzvlášť vo vonkajšom prostredí. (Pospíšil et al., 2006) Na materiál pôsobia súčasne buď nezávisle, alebo synergicky. Hlavným degradačným mechanizmom je štiepenie reťazca sprevádzané so stratou molekulovej hmotnosti a oxidáciou, po ktorých nasleduje strata farby, lesku a mechanických vlastností. (Reichert, 1995) Mnohé polutanty výrazne zrýchľujú znehodnotenie materiálov, čím zvyšujú potrebu ich opráv alebo vytvárania náhrad. Degradáčny procesy zapríčinené polutantmi sú väčšinou nezvratné. (Cook, 1976) Ako hlavné polutanty sa uvádzajú hmotné častice, oxidy síry a dusíka, uhľovodíky a fotochemické oxidanty ako ozón, atómový kyslík, singletový kyslík a peroxyacetylitrát. (Garner & Stahl, 1983)

Cook (1976) zosumarizoval 4 mechanizmy súvisiace s polutantmi a degradáciou polymérov:

1. Abrázia: mechanické poškodenie indukované tuhými časticami rôznej veľkosti.

2. Ich nanosenie alebo odstránenie z povrchu: tuhé a kvapalné častice nanosené na povrch môžu a nemusia poškodiť materiál, ale ich odstránenie môže viesť k poškodeniu, hlavne pri častom čistení.
3. Priame chemické pôsobenie: niektoré polutanty reagujú nevratne z materiálom a spôsobujú jeho degradáciu.
4. Nepriame chemické pôsobenie: niektoré materiály absorbujú polutanty a sú degradované, keď sa polutanty chemicky zmenia na sekundárne produkty. (Cook, 1976)

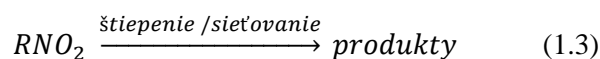
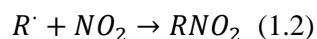
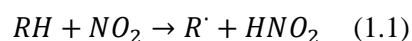
Ozón a oxidy dusíka ( $\text{NO}_x$ ) pôsobia spolu so slnečným žiarením (Pospíšil & Nešpurek, 2000), pričom sa práve ozónu pripisuje najsilnejší degradačný účinok (Cass, 1989; Izzo et al., 2014; Reichert, 1995). Oxidy dusíka a ozón spolu súvisia – oxid dusičitý má silnú afinitu pre absorpciu slnečného žiarenia, čo spôsobuje iniciáciu chemických reakcií, pri ktorých sa uvoľňuje atómový kyslík. Ten reaguje s molekulovým kyslíkom za vzniku ozónu. (Cook, 1976) Pre dôležitosť vplyvu ozónu bude samostatne bude na konci podkapitoly opísaná ozónolýza.

Na porovnanie oxid siričitý a oxidy dusíka zasa spolu vytvárajú kyslé dažde.  $\text{SO}_2$  sa uvoľňuje zo spaľovania fosílnych palív a z procesu rafinácie kovov, čím vzniká jeden z najdôležitejších znečisťujúcich plynov prítomných v atmosfére, zatiaľ čo  $\text{NO}_x$  vzniká z prírodných aj antropogénnych zdrojov, ale aj zo spaľovacích procesov. (Tidblad et al., 2012)

$\text{SO}_2$  spôsobuje blednutie určitých farieb a poškodenie niektorých polymérov, avšak najväčšiu hrozbu predstavuje jeho konverzia na kyselinu sírovú, relatívne neprchavú kyselinu, ktorá pre túto vlastnosť je škodlivejšia pre povrch polymérov než iné kyseliny. Takto môže spustiť hydrolytickú degradáciu u polykondenzovaných polymérov. (Cook, 1976)

Oxid dusičitý je taktiež známy spôsobovaním zmeny farieb farieb a aditív. (Jellinek & Flajsman, 1969) Citlivosť polymérov konkrétne na  $\text{NO}_2$  môže byť dôsledkom interakcie medzi touto znečisťujúcou látkou a slabými väzbami C-H a C=C v polymérnych systémoch, čím sa iniciujú chemické reakcie. Nitrácia navyše vedie k tvorbe intenzívne sfarbených produktov, ktoré sa následne môžu premeniť na stabilné radikály obsahujúce dusík aj pod vplyvom svetla, čo podporuje autoxidáciu polymérov. (Zaikov et al., 2008)

$\text{NO}_2$  reaguje s vhodnými uhlíkovodíkmi odstránením terciárneho atómu vodíka nasledovne:

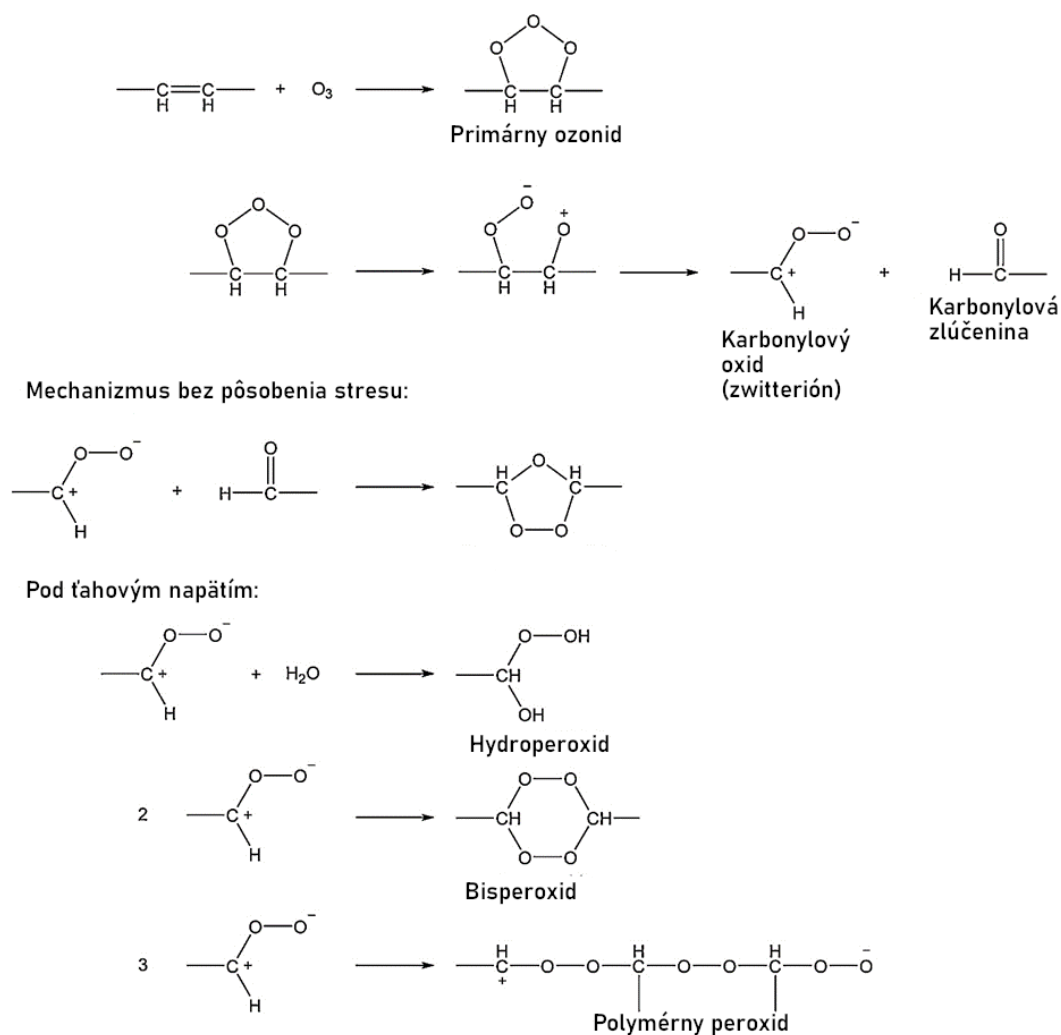


Za prítomnosti kyslíka môže nastať komplexnejšia séria reakcií.  $\text{NO}_2$  môže degradovať nasýtené aj nenasýtené polyméry za prítomnosti vzduchu a UV svetla. Napr. polyamid nylón 66 rapídne degraduje v prítomnosti tohto polutantu. (Cook, 1976)



### 1.1.5.1 Ozónolýza

Reakcia je obmedzená na povrch, čo je pravdepodobne dôsledkom vysokej reaktivity ozónu, ktorý sa rozkladá pri kontakte s väčšinou povrchov. Vzhľadom na jeho vysokú reaktivitu sa tiež predpokladá, že ozón reaguje katalyticky pri oxidačnom rozklade. Ako katalyzátory pri oxidácii boli navrhnuté aj atmosférické kontaminanty ako oxidy síry a dusíka, ako aj organické peroxidy emitované vo výfukových plynoch automobilov. (Hawkins, 1984)



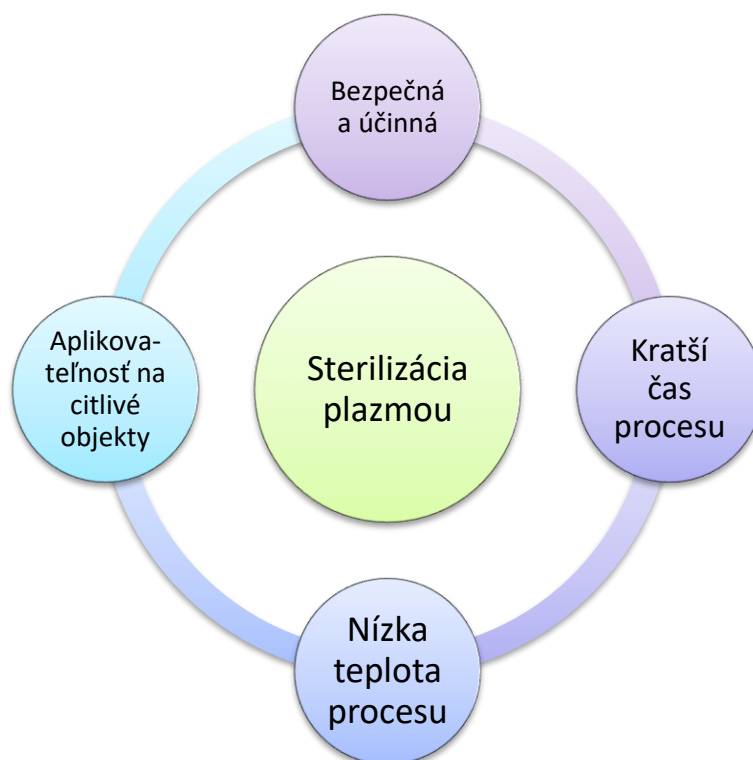
**Obr. 1.7** Ozonolýza diénových polymérov (Cataldo, 2001)

Ozón poškodzuje polyméry štiepením polymérnych reťazcov na dvojitej C=C väzbám čo vedie k tvorbe nestabilných primárnych ozonidov (molozonid). Ozonidy sa potom môžu štiepiť na karbonylové zlúčeniny ako aldehydy a oxidy karbonylov (zwitterióny). Tie sa následne rekombinujú za tvorby trioxolánových kruhov, sekundárnych ozonidov. Takto sa ozonidové skupiny môžu tvoriť spolu s polymérnymi ozonidmi. (Anachkov et al., 1986, 1987) Ozonidy sú stabilné v neutrálnom prostredí, ale rýchlo sa rozložia pod vplyvom tepla alebo redukujúcich činidiel za vzniku aldehydov, ketónov, kyselín a alkoholov. Ozón reaguje so všetkými povrchovými dvojitými väzbami

za produkcie nereaktívnych povlakov bariér zabráňujúcim ďalšiemu pôsobeniu ozónu (Lattimer et al., 1993; Layer & Lattimer, 1990), čo poskytuje bariéru proti ďalším útokom plynného ozónu. (Tucker, 1959) Pri pôsobení strese externé sily spôsobujú, že rekombinácia dvoch koncových skupín reťazcov za vzniku sekundárnym ozonolidov náročná a vedie k viacerým cestám ozónolýzy. (Cataldo, 2001)

## 1.2 Sterilizácia syntetických polymérov

Sterilizácia je fyzikálny alebo chemický proces, ktorý vyhubí alebo inaktivuje mikroorganizmy. Súčasné metódy 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 – zanechávanie toxických zvyškov). Pri „nových“ typoch sterilizačných metód, ako je sterilizácia žiarením, napr.  $\gamma$ -žiarením, si ich používanie vyžaduje ochranu obsluhy a špeciálne miesto na jej vykonávanie, ale dochádza aj k zmenám v chemických a mechanických vlastnostiach, napr. u polyetylénu s ultravysokou molekulovou hmotnosťou (UHMWPE). (Affatato et al., 2002; Moisan et al., 2013; Rutala et al., 1999; Sureshkumar et al., 2010)



**Obr. 1.8** Výhody sterilizácie nízkoteplotnou plazmou

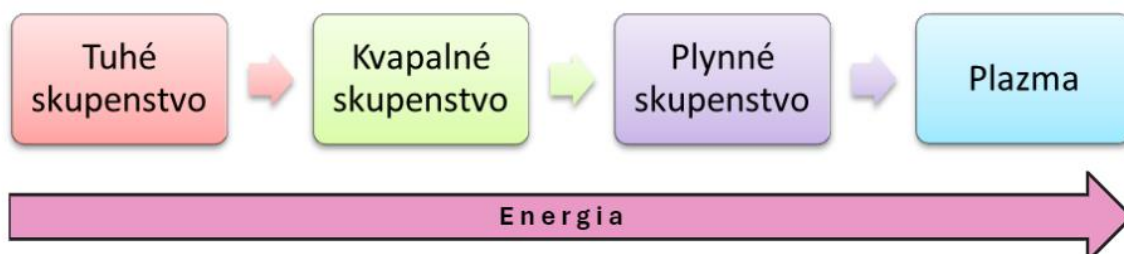
Vhodnou sterilizačnou metódou by mohlo byť práve využitie plynovej plazmy. Sterilizácia plazmou pravdepodobne nenahradí zaužívané systémy ako sú autoklávy alebo elektrónový lúč, avšak existujú oblasti, kde plazma predstavuje lepšie, alebo dokonca jediné riešenie pre sterilizáciu. Takým príkladom sú plasty – biodegradovateľné aj nedegradovateľné. Sterilizácia plazmou

(konkrétne nízkotlakovou plazmou) je v porovnaní s inými metódami vhodnejšia pre špecifické zameranie, čiže sterilizáciu jedného alebo pár produktov alebo deaktiváciu extrémne odolných biologických systémov. (Fiebrandt et al., 2018) Plazme samotnej a jej sterilizačným účinkom je venovaná nasledujúca kapitola.

## 2 Plazma

Plazma je ekologická a šetrná k životnému prostrediu a možno ju 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, preto sa označuje aj ako kvázi neutrálny 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.  $O^\bullet$ ,  $O_2^\bullet$ ).

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 účinok iónov plazmy. (Bol'shakov et al., 2004; Ioanid, 2020; Shintani et al., 2010b) Chemické reaktívne častice plazmy (ako  $O^\bullet$  a  $HO^\bullet$ ) a neutrály dosahujú odovzdávané energie vysoké až 10 eV, čo vedie k rozpadu molekulárnych väzieb a usmrčovaniu mikroorganizmov. (de Oliveira et al., 2018)



Obr. 2.1 Skupenstvá hmoty a zmeny skupenstiev v závislosti od energie

### 2.1 Sterilizácia pomocou NTP

Plazmová modifikácia povrchu zahŕňa najmä: plazmové ošetrovanie, plazmové leptanie (*etching* – odstránenie vrchných vrstiev materiálu) a plazmovú polymerizáciu.

V oblasti kultúrneho dedičstva predstavuje ošetrovanie plazmou novú techniku v porovnaní s tradičnými konzervačnými metódami. Jiao a kol. (2023) vytvorili stručný prehľad o používaní plazmy na takéto účely, ktoré sú nasledovné: chemická redukcia kovových artefaktov pomocou plazmy, konzervácia bariérových filmov (vytvorenie polymérnych, diamantu podobných karbónových vrstiev, nanosenie ochranných  $SiO_2$  vrstiev pre kovové artefakty, syntéza ochranných vrstiev na papieri), dekontaminácia plazmou a iné účely ako deacidifikácia papiera či ošetrovanie

malieb plazmou. (Jiao et al., 2023) Monetta et al. (2021) preukázal, že titánové zliatiny ošetrené netermálnou kyslíkovou plazmou získali antimikrobiálnu aktivitu, ktorej efekt trval 16 dní. (Monetta et al., 2011)

Plazmová sterilizácia a dekontaminácia povrchov a kvapalín sú pravdepodobne jedny z najslubnejších, ale nanešťastie najmenej rozvinutých aplikácií NTP. (Adamovich et al., 2017) Pri skúmaní literatúry o sterilizácii väčšina pracovníkov opisuje účinnosť sterilizačného procesu z hľadiska mikrobiocídnej aktivity. Vplyv sterilizačných procesov na vlastnosti materiálov (napr. 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 hydrolyze, oxidácii, zmäkčeniu, roztaveniu, štiepeniu reťazca a depolymerizácii. (Simmons et al., 2006)

Sterilizačný proces pomocou netepelnej plazmy sa študoval už pred polstoročím, preto existujú výskumy, ktoré dokazujú účinnosť a efektívnosť pri deaktivácii mikroorganizmov, avšak všetky tieto výskumy sú založené na rôznych postupoch, ktoré sa líšia v mnohých faktoroch, najmä v systéme vypúšťania (prevádzkový tlak, výkon, čas, prietok plynu), a preto je ich porovnanie veľmi zložitú. (Pellizzi et al., 2014) 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) Bombardovanie mikroorganizmov (baktérií) reaktívnymi zložkami v plazme spôsobuje leptanie povrchu buniek. Toto leptanie rozleptáva bunkový materiál, napríklad lipoproteín a vnútornú tukovú amylázu bunkovej membrány. Výsledkom je prasknutie bunkovej membrány a vytečenie obsahu, čo nakoniec vedie k smrti baktérií. (Miao & Jierong, 2009a)

Keďže sú mikroorganizmy vystavené elektrickým výbojom v plyne pri izbovej teplote, môže sa táto metóda použiť aj pri materiáloch citlivých na teplo, ako sú polyméry. Spolu s výhodami, ako je environmentálna kompatibilita a neprodukovanie chemických zvyškov, ide o efektívnu sterilizačnú metódu. (Adler et al., 1998)

Účinnosť sterilizácie pomocou NTP je najčastejšie pripísaná reaktívnym druhom kyslíka ROS, reaktívnym druhom dusíka RNS (pozn. spoločné označenie pre reaktívne druhy kyslíka a dusíka je RNOS), ultrafialovému žiareniu UV a nabitým časticiam. (Doria et al., 2018) Medzi bežné ROS patria peroxid vodíka ( $H_2O_2$ ), ozón ( $O_3$ ), superoxidový anión ( $O_2^{\bullet-}$ ), hydroperoxyl ( $HO_2^{\bullet}$ ), alkoxy ( $RO^{\bullet}$ ), peroxy ( $ROO^{\bullet}$ ), singletový kyslík ( $^1O_2$ ), hydroxylový radikál ( $^{\bullet}OH$ ) a radikál uhličitanového aniónu ( $CO_3^{\bullet-}$ ). Medzi RNS patrí oxid dusnatý ( $^{\bullet}NO$ ), radikál oxidu dusičitého ( $^{\bullet}NO_2$ ), peroxyinitrit ( $ONOO^{\bullet}$ ), kyselina peroxodusičná ( $ONOOH$ ) a alkylperoxyinitrit ( $ROONO$ ). ROS a RNS sú vzájomne prepojené a spôsobujú poškodenie DNA v biologických procesoch. (A A Kuznetsova et al., 2009) Adesina a kol. (2024) taktiež určili, že zodpovedné za deaktiváciu pri dielektrickej bariérovej výbojovej plazme sú RONS, ozón, nabité častice (elektróny a ióny), UV žiarenie, ale aj elektrické pole a teplo, za ktorých prebieha mechanizmus

sterilizácie. (Adesina et al., 2024)

Hoci exaktný mechanizmus nie je úplne známy, vyzdvihuje sa práve dôležitosť RNOS pri vitálnych fyziologických procesoch mikroorganizmov. Pri nízkych dávkach zlepšujú prežitie bunky, proliferáciu a migráciu. Pri vysokých dávkach spôsobujú oxidačný stres, spojený so starnutím bunky, iniciáciou a vykonaním apoptózy. (Arjunan et al., 2015)

**Tab. 2.1** Rôzne druhy reaktívnych častíc (Arjunan et al., 2015)

	Voľné radikály	Neradikály
ROS	$O_2^{\bullet-}$ $\bullet OH$ $HO_2^{\bullet}$ $CO_3^{\bullet-}$ $RO^{\bullet}$ $RO_2^{\bullet}$ $CO_2^{\bullet-}$	$H_2O_2$ $O_3$ $^1O_2$ $ROOH$ $ONOO^-$ $ONOOCO_2$
RNS	$\bullet NO$ $\bullet NO_2$	$HNO_2$ $ONOO^-$ $ONOOH$ $ROONO$ $RO_2ONO$

Fiebrandt a kol. (2018) určili VUV žiarenie ako jeden z hlavných faktorov sterilizácie nízkotlakovou plazmou. Za použitia správnych zmesí plynov plazma môže slúžiť ako 3D UV lampa – plazma ponúka možnosť nastaviť emitované vlnové dĺžky na absorpčné maximum DNA (260 nm). Rovnako vyzdvihli, že aj emisia NO bola identifikovaná ako najefektívnejšia zložka. Problémom však môže byť vrstviaci efekt – keď spóry ležia na sebe vo vrstvách alebo v dutinách, alebo sú v podobe biofilmov. V takom prípade navrhovali dvojkrokový postup – predúpravu, alebo prvotné čistenie konvenčnou metódou, a následne plazmovú sterilizáciu. (Fiebrandt et al., 2018)

Liao a kol. (2017) rozdelili podľa rôznych dostupných štúdií hlavné mechanizmy sterilizácie na biologické a fyzikálne.

Biologické mechanizmy sú:

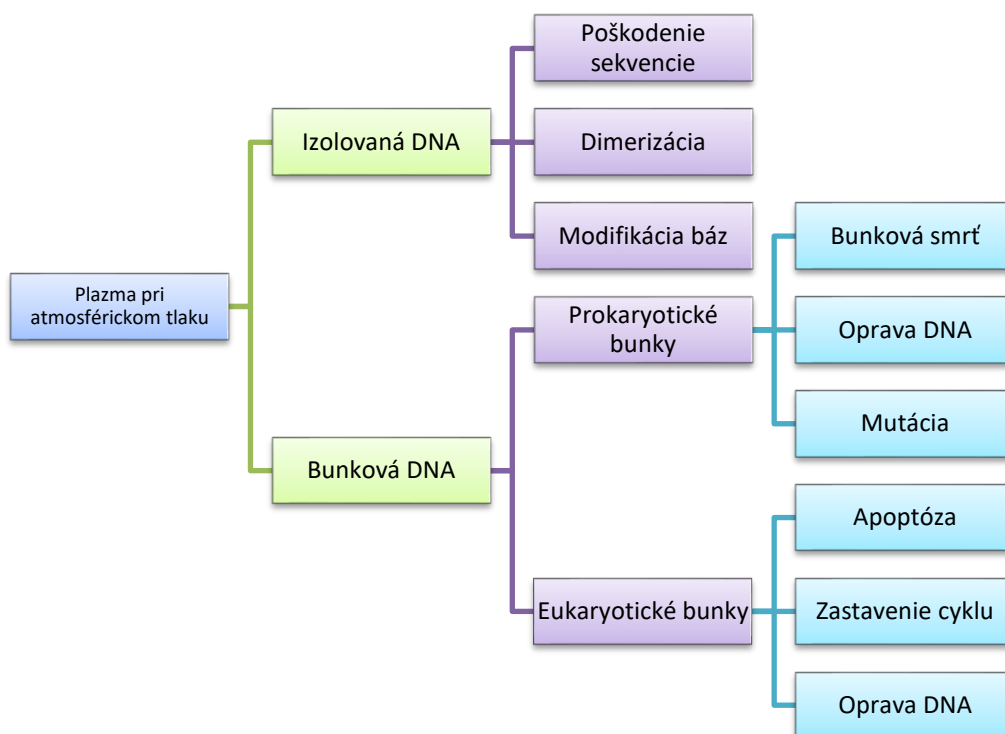
- poškodenie DNA UV radiáciou,
- peroxidácia lipidov,
- modulácia proteínov,
- indukovanie apoptózy.

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)

Keď plazma pôsobí na mikroorganizmy, zasiahnutý je aj povrch substrátu, polyméru, čo vedie k dvom reakciám na povrchu polyméru:

- zavedenie funkčných skupín,
- degradácie polymérneho reťazca na produkty s nízkomolekulovou hmotnosťou, pričom tieto reakcie sú hlavne iniciované iónmi a elektrónmi. (Miao & Jierong, 2009)



**Obr. 2.2** Pôsobenie plazmy pri atmosférickom tlaku na izolovanú a bunkovú DNA (zjednodušená schéma). Štúdie na izolovanej DNA ukázali, že NTP vyvoláva rozbitie vlákien DNA, dimerizáciu a modifikácie báz. V prokaryotických bunkách NTP indukovala dimerizáciu tymínu a oxidáciu báz DNA. V závislosti od rozsahu poškodenia sa iniciovala oprava poškodenia DNA alebo smrť bunky. V prokaryotických bunkách však boli zaznamenané aj mutácie ako odpoveď na poškodenie DNA. (Arjunan et al., 2015)

### 2.1.1 Faktory vplyvajúce na vlastnosti plazmy a priebeh sterilizácie

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

### 2.1.1.1 Vplyv tlaku

Tlak je parameter, ktorý mení rýchlosť leptacích 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 s narastajúcim tlakom znížiť a teplota zase zvýšiť pre zvyšujúce sa zrážky častíc. Vysoká rýchlosť elektrónov pre veľké voľné cesty u nízkotlakovej plazmy umožňuje vysoko teplotným procesom ako je excitácia, disociácia alebo ionizácia uskutočniť sa pri omnoho nižšej teplote plynu. Pri niektorých aplikáciách však nie je možné použiť sterilizáciu v hlbokom vákuu. (Wrobel et al., 1988; Shintani et al., 2010b; Fiebrandt et al., 2018)

Atmosférická plazma, na ktorú sa výskum začal zameriavať od začiatku tohto tisícročia však s porovnaním nízko tlakovou plazmou nepotrebuje rozsiahle a drahé zariadenia na generovanie a udržanie vákuu. Avšak v porovnaní so sterilizáciou nízko tlakovou plazmou je menej efektívna. (Fiebrandt et al., 2018)

### 2.1.1.2 Vplyv reaktora a typu výbojov

Hlavné typy NTP výbojov sú podľa Hnatiuc a kol., 2012 koronové výboje, luminiscenčné výboje a GlidArc výboje (GlidArc výboje sú charakterizované vyššími hodnotami elektrického prúdu 1 – 2 A). Koronové výboje sa objavujú medzi elektródou s malým lúčom zakrivenia a druhou elektródou s veľkým lúčom zakrivenia pre vysoké hodnoty napájacieho napätia a malé hodnoty prúdu. Tento výboj je známy ako pozitívny alebo negatívny v závislosti od polarizácie elektródy s menším lúčom zakrivenia. Dielektrické bariérové výboje (DBD) sú riešením pre zamedzenie zahrievania plynu a získavame ich oddelením dvoch kovových elektród, ktoré sú napájané na vysoké napätie. Vznikajú cez jednu alebo dve vrstvy dielektrického materiálu (sklo, keramika, kremík atď.), pričom dielektrikum umožňuje vyhnúť sa prechodu výboja na elektrický oblúk (arc). (Hamdan et al., 2018) DBD výboje, ktoré operujú pri vyšších tlakoch (0,1 – 10 bar) sú špeciálnym typom AC alebo RF výbojov. Tieto tiché výbojové ozónizéry sú efektívnymi nástrojmi. Generujú sa medzi dvomi elektródami s dielektrickou bariérou medzi nimi. Výbojová medzera (ktorá sa zaplňa plynom) je malá, zvyčajne niekoľko mm. Na udržanie výbojov je potrebné napätie 1 – 100 kV s frekvenciami 50 Hz až 1 MHz. Mechanizmus rozpadu strímera vedie k tvorbe veľkého množstva filamentov, ktorých životnosť je veľmi krátka (1 – 10 ns). Výhodou DBD nad inými výbojmi je možnosť pracovať s takouto NTP pri atmosférickom tlaku. (Conrads & Schmidt, 2000)

GlidArc výboje sú produkované medzi dvomi kovovými elektródami a udržiavajú si charakter NTP pre privádzaný plyn. V jeho neprítomnosti sa mení charakter tejto plazmy na elektrický oblúk (arc), čo predstavuje termálnu plazmu. (Hnatiuc et al., 2012) Iní autori ku koronovým a DBD



výbojom zaraďujú mikroplazmu a plazmové pištole. Pi plazmových pištoliach sú výhodou vysoké plazmové hustoty a schopnosť úprav aj v povýbojovom prostredí. (Hamdan et al., 2018)

V tejto časti je opísaná aj mikrop plazma. Mikroplazma sa zvyčajne generuje v priestorovo ohraničených mikro dutinách s hrúbkou dielektrika menšou ako 1000  $\mu\text{m}$ . (Schoenbach & Becker, 2016) Štúdie mikroplazmy a plazmy s krátkou časovou škálou, napr. vysokoprechodnej plazmy, nedávno otvorili nové oblasti výskumu 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  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  robia jej vlastnosti mikroplazmu riadenú mikropáskami (*microstrips*) atraktívnu na viaceré účely. (Rawlins et al., 2015)

### 2.1.1.3 Vplyv vzdialenosti vzorky od výbojov

Vzorky, ktoré sa majú sterilizovať, môžu byť umiestnené v priamom kontakte s plazmou alebo v takzvanom dosvite alebo v doznievajúcej oblasti. (Lerouge et al., 2001)

Yang a kol. (2009) 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 vzdialenostiach vieme teda oddeliť elektróny, ióny a radikály – v oblastiach výboju a doznievania plazmy sú prítomné nabité a neutrálne častice, ktoré sa zúčastňovali sterilizácie, kým vo vzdialenej oblasti sú hlavne prítomné neutrálne atómy alebo voľné radikály. V aktívnej výbojovej oblasti teda leptacia 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, naopak, kyslíkové radikály napádajúce polynenasýtené mastné kyseliny v bunkovej membráne, pričom UV žiarenie nebolo významné pri sterilizácii. (Yang et al., 2009) Miao a Jierong stanovili pomocou elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR) vzťah medzi koncentráciou radikálov a vzdialenosťou nasledovne: intenzita EPR spektier klesala s rastúcou vzdialenosťou, v porovnaní s intenzitou pri 0 cm intenzita klesla o 15, 25 a 60 % pri vzdialenostiach 20, 40 a 60 cm. (Miao & Jierong, 2009)

Pozíciou vzorky teda možno ovplyvniť, aké zložky plazmy budú na ňu primárne dopadať, čím je možné zvýšiť sterilizačnú účinnosť alebo predchádzať degradácii.

### 2.1.1.4 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). Spravidla so zvyšujúcim sa časom stúpa účinnosť funkcionalizácie povrchu do istého času, kedy

nastáva plató efekt (nasýtenie povrchu), takisto sa so zvyšujúcim časom zvyšuje aj účinnosť sterilizácie a leptania, avšak aj vplyv degradácie, pričom konkrétne podrobnejšie príklady sú uvedené v kapitole 4.

### 2.1.1.5 Vplyv napätia, výkonu, príkonu a energie

Rozptyl energie alebo jej spotreba v DBD na generovanie plazmy (označované aj ako výkon) je z hľadiska výskumu veľmi zaujímavá, pretože bez poznania tohto parametra nie je možné vykonať experiment správnym spôsobom. (A. K. Shah et al., 2022) 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)

Aj tu, podobne ako pri parametre času, platí, že so zvyšujúcim sa výkonom dochádza k zvyšovaniu funkcionalizačnej a sterilizačnej účinnosti plazmy až napokon k degradovaniu substrátu (konkrétne príklady v kapitole 4).

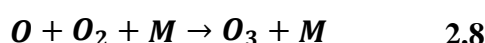
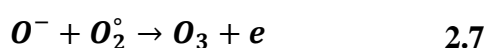
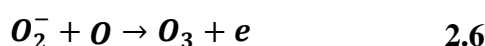
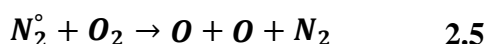
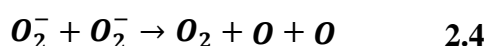
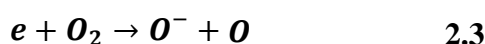
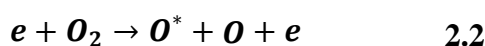
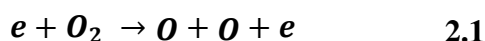
### 2.1.1.6 Vplyv plazmového plynu (atmosféry)

V prípade plazmovej úpravy materiálov, ako aj plazmovej polymerizácie na substráte možno plazmu rozdeliť do týchto troch kategórií (Yasuda, 1985a): **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, tetrafluórmetán 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 veľmi nemení, ak plynom je argón, argón/kyslík, dusík, kyslík, argón/hélium pretože ionizačné energie sú veľmi približené 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. (Fauchais & Coudert, 1996) Napr. Suganya a kol. (2016) namerali rôzne elektrónové teploty pre rôzne typy plazmy (vzdušná plazma 1,30 eV, argónová plazma 3,41 eV a kyslíková plazma 3,31 eV). Tieto údaje sú dôležité, keďže 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. Inertný plyn, argón, naopak nemá chemicky reaktívne častice, takže indukuje sieťovacie reakcie s chemickými zlúčeninami, abláciu, voľné radikály, leptanie a nakoniec vytvára nanoštruktúrne materiály, čo zvyšuje hydrofilnosť materiálu. Pri vzdušnej plazme, voľné radikály prítomné na povrchu sa môžu rekombinovať s atmosférickým kyslíkom, čo inkorporuje kyslík na polymér. (Suganya et al., 2016)

### 2.1.1.6.1 Kyslík a ozón

Kyslík obsahujúca plazma pozostáva z rôznych výbojových plynov ako CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> a vzduch. (Narimisa et al., 2022) Najviac doteraz skúmaným plynom na plazmovú sterilizáciu je kyslík (O<sub>2</sub>). O<sub>2</sub> produkuje atómový kyslík, hydroxylový radikál a superoxid, resp. peroxid vodíka, 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) (P. Kaushik et al., 2013) V plazme za atmosférického tlaku môže byť generovaný ozón zrážkou tretieho telesa medzi O a O<sub>2</sub> v prítomnosti molekuly tretieho telesa (M'). Ozón je silným oxidantom. Ozón je alotrop kyslíka, ktorý má silnú oxidačnú aktivitu s výrazným zápachom. V okolitých podmienkach je O<sub>3</sub> nestabilný a ľahko sa rozkladá na molekulárny kyslík. Považuje sa za nebezpečný plyn pre ľudské zdravie. (Gaens & Bogaerts, 2013, Kogelschatz, 2003).

Reakčná cesta k O<sub>3</sub> (prevzaté od Norberg et al., 2015):



Aj pri nízkej stabilite môže O<sub>3</sub> existovať niekoľko minút až hodín v okolitom prostredí, preto je potrebná kontrola generovanej koncentrácie O<sub>3</sub> zdrojmi plazmy v rámci bezpečnostných podmienok. O<sub>3</sub> však vykazuje nízku rozpustnosť vo vode, čo ho robí menej dôležitým ako iné ROS pri interakciách plazma-kvapalina. (N. Kaushik et al., 2023)

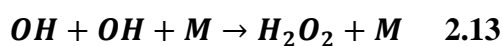
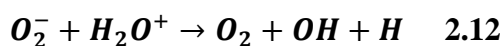
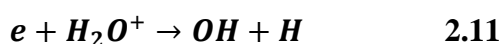
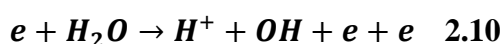
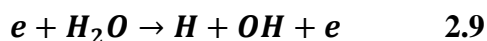
CO<sub>2</sub> a CO plazmy taktiež môžu funkcionalizovať povrch pre prítomnosť ROS. Môže dôjsť k inkorporácii alkoholových, ketónových a karboxylových funkčných skupín, taktiež môže dochádzať k sieťovaniu a degradácii substrátu. (Narimisa et al., 2022)

### 2.1.1.6.2 Vzduch

Hoci je najväčší podiel atmosférického vzduchu tvorený dusíkom, takýto typ NTP produkuje hlavne kyslíkové funkčné skupiny, keďže kyslík je reaktívnejší ako dusík. Navyše, medzi produkty obsahujúce dusík prispievajú k tvorbe atómového kyslíka. (Narimisa et al., 2022) Pri reakcii

primárných druhov s molekulami okolitého vzduchu vznikajú aj reaktívne druhy ako napríklad oxid dusnatý (NO), NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Prítomnosť takýchto reaktívnych foriem radikálov O, N a OH vyvoláva elektroforačný účinok, ktorý uľahčuje prienik do cieľových bunkových membrán. (Bose et al., 2022) Pri vzduchu je tiež dôležité brať do úvahy aj vlhkosť vo forme vodnej pary, ktorá je prirodzenou zložkou vzduchu. Táto má schopnosť generovať v plazmovom výboji hydroxylové radikály.

Reakčná cesta k H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (prevzaté od Norberg et al., 2015):



### 2.1.1.6.3 Vplyv vodnej pary (vlhkosť)

Pri ošetrení atmosférickou plazmou môže mať substrát pomerne vysokú spätnú vlhkosť. Pomer medzi hmotnosťou vlhkosti absorbovanej do materiálu a suchou hmotnosťou materiálu), ako napr. hygroskopické materiály v textilných procesoch, čo môže ovplyvniť účinky ošetrovania plazmou za atmosférického tlaku. Gao a kol. (2010) skúmali vplyv vlhkosti na leptací účinok za použitia plazmovej pištole, pričom sledovali účinok hélia a zmesi hélia/kyslík na polyamidových filmoch. Vyššia spätná vlhkosť súvisela s väčším drsnením povrchu, vyššou leptacou rýchlosťou, zvýšením amorfnej a znížením kryštalickej oblasti. (Gao et al., 2010)

Patil a kol. (2014) skúmali vplyv relatívnej vlhkosti na deaktiváciu spór *Bacillus atrophaeus* pomocou vysoko napäťovej atmosférickej studenej plazmy. Vplyv vlhkosti skúmali za použitia syntetického vzduchu alebo vlhčeného vzduchu (vzduch bol prebublávaný cez destilovanú vodu). Pomocou vlhkomera určovali relatívnu vlhkosť v rozmedzí od 3 do 70 % pri teplote plynu 20 °C. Pri relatívnej vlhkosti nad 10 % pri priamom vystavení plazme došlo ku kompletnej deaktivácii spór, pri nepriamom pôsobení plazmy, s rastúcou vlhkosťou dochádzalo k zvyšovaniu jej účinnosti (hoci sa úplná deaktivácia nedosiahlo). Vo vlhčenom vzduchu boli prítomné početné reaktívne zložky ako N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>4</sub> a OH radikály. (Patil et al., 2014)

Prítomnosť vody vedie totiž k nižšej disociácii O<sub>2</sub> a podporuje tvorenie OH radikálov. Naopak dochádzalo k dekompozícii ozónu vo vode, čo je reťazovým procesom, pri ktorom sa generujú vysoko oxidačné častice ako OH, O<sub>2</sub><sup>•</sup>, hydroperoxy radikály a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pri porovnaní pôsobenia suchého a vlhkého ozónu (Mahfoudh a kol. 2010) sa ukázalo, že suchý O<sub>3</sub> bol zodpovedný za deaktiváciu spór difúziou a oxidáciou, bez erózie obalu spór, kým vyššia účinnosť deaktivácie pozorovaná pri pôsobení

zvlhčeného O<sub>3</sub> súvisela s napučaním spór vodou. Predpokladá sa, že pri deaktivácii spór širokým spektrom reaktívnych druhov generovaných z chemického zloženia plazmy v prostredí vlhkého vzduchu, zvyšujúca sa relatívna vlhkosť pravdepodobne uľahčuje napučovanie spór, zatiaľ čo generovanie reaktívnych druhov a ich difúzia do vnútra spór by mohli viesť k poškodeniu štruktúry spór. (Patil et al., 2014; Mahfoudh et al., 2010; Staehelin & Hoigne, 1982)

Ki a kol. (2019) skúmali vplyv vlhkosti na deaktiváciu *S. aureus*, pričom vlhkosť bola kontrolovaná na 20 – 50 % (nízka vlhkosť) a 70 – 90 % (vysoká vlhkosť). Vlhkosti vo výbojovej oblasti boli 30 a 60 %. Vlhkosť ovplyvnila aj samotné výboje – výbojové napätie sa mierne zvýšili pri vysokej vlhkosti. Vlhkosť ovplyvnila aj generovanie reaktívnych častíc – po čase 60 min sa pri vysokej vlhkosti dosiahla približne dvojnásobná koncentrácia OH radikálov, podobný trend bol pozorovaný aj pre koncentráciu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a opačný pre ozón, kde sklon závislosti generovania ozónu bol 2-krát vyšší pre nízke vlhkosti než pre vysoké. Test tvorby kolónií potvrdil, že vyššie vlhkosti boli pre sterilizáciu účinnejšie. (Ki et al., 2019)

S tvrdením, že vysoká vlhkosť zefektívňuje sterilizáciu, súhlasí aj práca od Matsui a kol. (2015), kde skúmali pôsobenie atmosférickej plazmy na *Geobacillus stearothermophilus*. Podľa výsledkov by sa vlhkosť mala udržiavať v rozmedzí od 60 po 90 %. (Matsui et al., 2015)

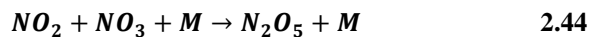
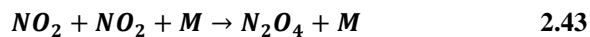
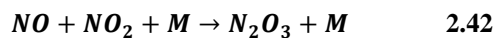
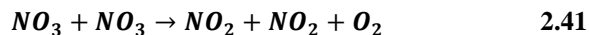
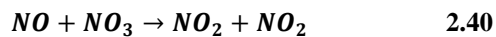
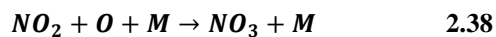
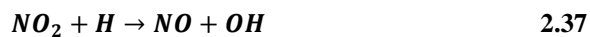
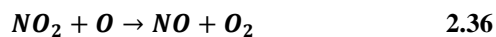
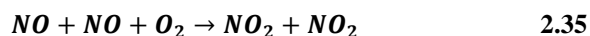
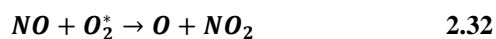
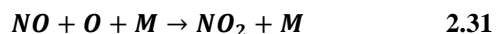
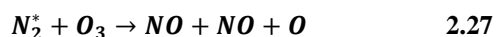
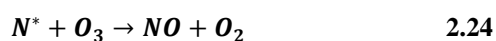
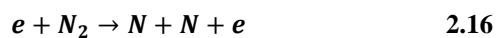
Podľa Winter a kol. (2013) malé koncentrácie vlhkosti vstupného plynu (pod 1000 ppm) majú oveľa väčší vplyv na emisie OH ako vysoké koncentrácie vlhkosti okolia, a teda vždy, keď sa použije vlhký vstupný plyn, možno pri procesoch vo vnútri výtokovej oblasti zanedbať vlhkosť okolia. Keď je však vstupný plyn suchý, vlhkosť okolia sa stáva dôležitou a musí sa v takejto situácii zohľadniť. (Winter et al., 2013)

#### **2.1.1.6.4 Dusík**

Medzi plazmy obsahujúce dusík patria čisto dusíková plazma, amoniaková plazma alebo N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plazma. Tieto typy plazmy dokážu inkorporovať funkčné skupiny ako amíny, imíny a amidy. (Narimisa et al., 2022) Nemusí však dochádzať k inkorporácii dusíkatých funkčných skupín, môže dôjsť k naviazaniu len kyslíkových skupín, pričom k tomuto naviazaniu dochádza cez post-plazmové reakcie s okolitým vzduchom. (Mandolino et al., 2014)

Shintani a kol. (2010) uviedli, že prienik kyslíkovej plazmy desaťkrát hlbší ako dusíkovej plazmy. Ukázalo sa, že N<sub>2</sub> plazma mala iný mechanizmus účinku ako pri kyslíku. To môže byť spôsobené náročnosťou ionizácie N<sub>2</sub>. Z chemického hľadiska je N<sub>2</sub> molekula s trojitou väzbou, takže jeho disociačná energia je vysoká - približne 9,91 eV - čo naznačuje, že odoláva voči ionizácii. Z toho možno usudzovať, že ióny N<sup>+</sup> alebo N<sup>-</sup> sú v porovnaní s kyslíkom ťažko prakticky dosiahnuteľné. (Shintani et al., 2010b)

Reakčná cesta k  $N_xO_y$  (prevzaté od Norberg et al., 2015):



#### **2.1.1.6.5 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 sterilizácii plynovou plazmou. (Shintani et al., 2010b) Ar a He plazma teoreticky nie sú schopné inkorporovať nové funkčné skupiny na povrch polyméru, avšak funkcionalizácia aj tak nastáva, a to pre reakcie medzi povrchovými radikálmi a okolitým vzduchom. Tak sa môžu na povrch naviazať funkčné skupiny obsahujúce kyslík ako peroxidové, karboxylové, hydroxylové či karbonylové. Keďže funkcionalizácia nie je taká výrazná konkurenčná reakcia k formovaniu radikálov (ako u iných plynov), plazma zo vzácných plynov je zaujímavá pre sieťovanie povrchu. (Narimisa et al. 2022).

Fiebrandt a kol. (2018) zo svojej rešerše vyhodnotili, že by sa nemali používať čisté vzácne plyny, pretože aj malé prímеси molekulárnych plynov (alebo prchavých zlúčenín z plasty) môžu drasticky zmeniť parametre plazmy. K tomuto efektu dochádza, pretože molekulárne plyny majú na rozdiel od atómových plynov ďalšie energetické úrovne spôsobené rotáciou a vibráciami molekúl. V dôsledku toho sa energia prenáša do rotačných a vibračných hladín a disociácie molekúl, čím sa znižuje dostupná energia pre ionizáciu a excitáciu vysokoenergetických stavov. Okrem toho emisia vzácných plynov je v porovnaní s molekulovými plynmi väčšinou v neefektívnom rozsahu vlnových dĺžok. (Fiebrandt et al., 2018) Vystavenie polyméru vzácnemu plynu je účinné na vyňatie vodíkových atómov na formovanie polárnych skupín. (Ataeefard et al., 2008)

#### **2.1.1.6.6 Vodíková plazma**

Vodíková plazma sa líši od ostatných typov pre jej obzvlášť intenzívne emisie v regióne ultrafialového svetla vo vákuu VUV (pod 170 nm). Tieto fotóny sú hlavným dôvodom, prečo dôsledok takejto plazmy je sieťovanie formácia dvojitych väzieb, čo zvyšuje povrchovú hustotu. (Narimisa et al. 2022).

#### **2.1.1.6.7 Halogénová plazma**

Takýto typ plazmy zavádza halogénové skupiny, zvyčajne jedného druhu, čo vychádza zo schopnosti plazmy zavádzať prevažne jeden typ chemickej väzby (čím sa takáto plazma líši od iných typov plazmy), hlavne C – X väzbu, kde X je halogénový atóm. (Narimisa et al. 2022).

#### **2.1.1.6.8 Zmesi plynov a polymerizácia pomocou NTP**

Prídavok iného plynu k pôvodnému plazmovému plynu môže ovplyvniť účinnosť sterilizácie a degradácie substrátu (ako bude uvedené aj pri konkrétnych prípadoch v kapitole 4). Fricke a kol.

(2012) sledovali leptáciu účinnosť argónovej a argónovo/kyslíkovej atmosférickej plazmovej pištole na 7-dní staré biofilmy (*Candida albicans*), pričom sa vplyv častíc generovaných plazmou skúmal cez optickú emisnú spektroskopiu. Ar / O<sub>2</sub> zmes bola účinnejšia než Ar zmes, čo sa týkalo leptania biofilmov. Prítomnosť kyslíka v plazmovej zmesi zlepšila leptanie biofilmov, čo bolo pozorované už pre čas 60 s. Pri čase 300 s pri Ar plazme bolo odstránenie povrchu biofilmu 12 %, pri Ar / O<sub>2</sub> to bolo 95 % po 180 s. Taktiež sa menil sa aj charakter emisného spektra. (Fricke et al., 2012)

Doria a kol. (2018) sa sústredili na deaktiváciu biofilmov *Candida albicans* a *Candida parapsilosis* na PUR substráte atmosférickou surfatronovou (pozn. typ zdroja MW plazmy) plazmovou pištoľou so zmesami argónu, vzduchu a vodnej pary. Redukcia mikroorganizmov závisela aj od vybraných plynov a ich prietokov. (Doria et al., 2018) Podľa Fiebrandt a kol. (2018) sa zmesi dusíka a kyslíka ako procesných plynov zdajú byť dobrými kandidátmi na štandardizované nastavenie plazmovej sterilizácie, pretože veľká časť emisií je sústredená v rozsahu UV-C, ak je optimalizovaná na tvorbu NO. Okrem toho sú prítomné reaktívne druhy ako O, NO, O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) na odstraňovanie biologického materiálu. (Fiebrandt et al., 2018)

### 2.1.1.7 Vplyv prietoku plynu

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 plazmovej komore,  $\tau = V/F$  (V je objem komory, F rýchlosť prietoku) príliš krátky. (Lerouge et al., 2001) Pri nízkom toku kyslíka je počet reakčných druhov pozostávajúcich prevažne z kyslíkových radikálov menší ako pri vysokom toku. Priemerná energia reakčných druhov je však vyššia ako pri vysokom toku. Pri nízkom toku kyslíka sa zvyšuje pravdepodobnosť zrážky každého reakčného druhu s baktériou, takže hodnota germicídnej účinnosti (Ge) sa zvyšuje. Pri vyššom toku kyslíka ako 60 cm<sup>3</sup>/min je počet reakčných druhov veľký, ale priemerná energia a čas pobytu sú nižšie, takže pôsobenie na baktérie je relatívne malé. (Miao & Jierong, 2009)

### 2.1.1.8 Vplyv iných 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)

Pri rozdielnych materiáloch (substrátoch) dochádza k rôznej rekombinácii kyslíkových atómov a zahrievaniu substrátu. Teplota urýchľuje sterilizáciu a napomáha kyslíkovým atómom unášať baktérie, na druhej strane limituje čas, kedy vzorka môže byť vystavená plazme. Ešte väčšie komplikácie môžu nastať pri zmesiach materiálov. (Cvelbar et al., 2006)



Junkar a kol. (2009) zistili, že stupeň kryštalinity polyméru má vplyv na pravdepodobnosť rekombinácie neutrálnych atómov, ktoré interagujú s povrchom, aj na topografiu povrchu, tvorbu nových funkčných skupín, leptanie a hydrofóbnú obnovu (označuje sa ako starnutie). Pravdepodobnosť rekombinácie bola vyššia u amorfného polyméru, čo spôsobilo aj rýchlejšie zahrievanie vzorky, u semikryštalického polyméru došlo k väčšiemu zdrsneniu povrchu pre nerovnomerné leptanie, väčšej inkorporácii kyslíka a pomalšiemu starnutiu. (Junkar et al., 2009)

Lopéz a kol. (1992) pri skúmaní plazmovej polymerizácie zistili, že funkčné skupiny v monoméroch použitých na generovanie plazmy sú vo väčšej miere inkorporované pri nízkych teplotách substrátu. (López & Ratner, 1992)

Hsiao a kol. (2021) zasa skúmali závislosť teploty substrátu na rýchlosť leptania SiN filmov. Ukázalo, že na pozorovaný jav vplyva kombinácia teploty a zloženie substrátu. Filmy bohaté na N – H skupiny preukazovali nižšiu rýchlosť leptania pri – 20 °C než pri izbovej alebo vyššej teplote, kým filmy bohaté na Si – H skupiny preukazovali vyššiu rýchlosť leptania pri – 20°C. (Hsiao et al., 2021)

Fedoseeva a kol. (2016) pozorovali, že pri zvýšení teploty substrátu došlo k zvýšeniu podielu karboxylových a hydroxylových skupín, zníženiu hrúbky filmu a zlepšenie priľnavosti filmu. Filmy deponované pri nižších teplotách vykazovali vysokú polaritu v dôsledku pórovitosti a prítomnosti kyslíkatých skupín na povrchu aj v hmote. (Fedoseeva et al., 2016)

# 3 Metódy charakterizácie plazmy a jej účinkov na syntetické polyméry

Počas sterilizácie plastových materiálov pomocou NTP a nastavenia optimálnych podmienok tohto procesu je potrebné sledovať:

- a) parametre plazmy
- b) degradáciu a zmeny na plastoch
- c) účinnosť sterilizácie

V tejto kapitole sa budeme hlavne venovať prvým dvom spomínaným bodom.

Prístrojové analýzy zahŕňajú celý rad techník, ako je infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR), Ramanova spektroskopia, spektroskopia v blízkej infračervenej oblasti (NIR), pyrolýzna plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou (py-GC-MS), diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC), termogravimetrická analýza (TGA), energeticky disperzná röntgenová analýza (EDAX, EDX alebo EDS), röntgenová fluorescencia (XRF), jadrová magnetická rezonancia (NMR), dynamická termomechanická analýza (DTMA) atď. (Damjanović et al., 2023)

Väčšina literatúry týkajúcej sa identifikácie polymérov v zbierkach kultúrneho dedičstva sa zameriava práve na použitie FTIR ako dostupnej, rýchlej a neinvazívnej techniky, využívajú sa však aj ďalšie zo spomenutých techník. (Bell et al., 2019) V tejto časti si predstavíme metódy, ktoré plánujeme použiť: ide o FTIR, Ramanovu spektroskopiю, röntgenovú fotoelektrónovú spektroskopiю (XPS), DSC, prípadne OES.

## 3.1 Optická emisná spektrometria (OES)

OES je metóda, ktorá slúži hlavne na charakterizáciu plazmy – kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu jej zložiek. 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 NO<sub>2</sub>, na rozdiel od UV žiarenia, ktoré môže zohrávať sekundárnu úlohu, no s minimálnym alebo nepriamym efektom. (Laroussi & Leipold, 2004) Doria a kol., 2018, identifikovali pri vzorkách argón. vzduch/argón, argón/vodná para mnohé pásy a píky pri vlnových dĺžkach v UVC oblasti, čo korešponduje s NO a OH radikálmi. Intenzita hlavných OH píkov narástla pri väčšom výkone, to však nenastalo, ak bola vzduch zmiešaný s argónom v pomere, kedy intenzita OH častíc bola vysoká, ale obsahoval menšie množstvo reaktívnych častíc oproti čistému argónu. Pri zmesi argón/vodná para sa pozoroval drastický nárast OH intenzity. Vynikajúci prípad je pozoruhodný nárast v páse medzi 250 a

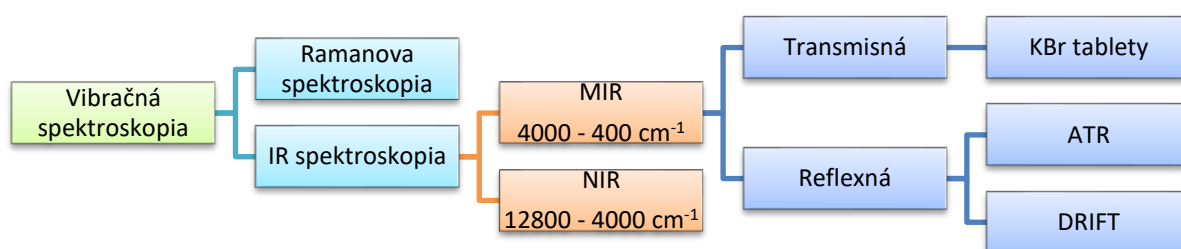
260 nm, čo zodpovedá pásu NO ( $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$ ) pre 150 W. V tomto prípade je OH intenzita redukovaná v porovnaní pre podmienky pre 100 W. (Doria et al., 2018)

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 kol. (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. (Moreira et al., 2004)

RNOS a radikály všeobecne sa taktiež môžu charakterizovať aj pomocou elektrónovej spinovej rezonancie (ESR). Jiang a kol. (2024) túto metódu použili pri sledovaní hlavných degradačných chemických ciest ROS. (Jiang et al., 2024)

## 3.2 Vibračná spektroskopia

Infračervená (IR) a Ramanova spektroskopia sa považujú za užitočné nástroje pri identifikácii a detekcii materiálov cez ich molekulovú štruktúru charakterizovanú vibračnými spektrami, pričom tieto spektrá môžu byť interpretované z hľadiska prítomných alebo chýbajúcich funkčné skupiny, porovnané s knižnicami a databázami a kvantifikované na základe relatívnych intenzít pásov. (Chalmers et al., 2012)



Obr. 3.1: Základné delenie vibračnej spektroskopie

Infračervená absorpčná spektroskopia je osvedčená vibračná technika používaná na chemickú charakterizáciu materiálu na molekulovej úrovni. (Petit & Puskar, 2018)

Metóda ATR-FTIR umožňuje od konca 90. rokov 20. storočia skúmať povrch predmetov kultúrneho dedičstva na báze plastov nedeštruktívnym spôsobom. ATR je najčastejšie používaným príslušenstvom FTIR v konzervátorstve vďaka svojej schopnosti zaznamenať vysokokvalitné IR spektrá za menej ako 1 min, pričom sa vyžaduje minimálna príprava vzorky. Malé objekty sa dajú merať priamo bez toho, aby sa odoberali vzorky. Existujú aj prenosné systémy FTIR spektroskopie. (Klisińska-Kopacz et al., 2022) Pri ATR sa vzorka umiestni do optického kontaktu s materiálom s vysokým indexom lomu, ktorý sa zvyčajne označuje ako kryštál ATR (diamant, germánium, atď.), a povrch sa ožaruje evanescentnou vlnou (pozn. ide o typ elektromagnetickej vlny). Samotný kryštálový prvok však môže predstavovať limity techniky ATR: kryštál môže časom degradovať. (Xu et al., 2019) ATR-FTIR si vyžaduje dobrý kontakt medzi vzorkou a kryštálom ATR. (González & Fernández-Berridi, 2008) ideálne pomocou svorky, keďže infračervené žiarenie preniká do vzorky len do hĺbky 1 - 3  $\mu\text{m}$  v závislosti od vlnovej dĺžky, uhla dopadu a indexov lomu materiálu reflexného prvku a vzorky. (Chalmers, 2013) Nie vždy je to však možné pre rôzne tvary, veľkosti a krehkosti plastových objektov, vtedy sa volia iné moduly. (Bell et al., 2019)

Ani kvalitné spektrá nie sú spoľahlivé na jednoznačnú identifikáciu plastových materiálov na základe priradenia charakteristických vibračných pásov, pretože rôzne typy zmäkčovadiel absorbujú v rovnakej spektrálnej oblasti a môžu sa prekrývať v dôsledku spoločných funkčných skupín. (Rijavec et al., 2022) Takéto spektrá však obsahujú informácie, ktoré možno extrahovať pomocou matematických algoritmov a použiť na predpovedanie stavu degradácie plastov a predpovedanie stavu degradácie objektu. (Manfredi et al., 2016)

**Tab. 3.1:** Ukážka funkčných skupín detegovaných pomocou ATR-FTIR pred a po úprave NTP

Materiál	Skupina	Poloha pásov [cm <sup>-1</sup> ]	Pozn.	Zdroj
PE (NTP DC kyslíkové výboje)	Alkoholy a karboxylové kyseliny	3200 – 3450, 2650	Pôvodná vzorka	(Shikova et al., 2005)
PE	Karbonylové skupiny (C=O) ako zložky esterov	1740	Pôvodná vzorka	(Shikova et al., 2005)
PE	Ketóny	1730	Pôvodná vzorka	(Shikova et al., 2005)
PE	Karboxylové kyseliny	1714, 1722	Pôvodná vzorka	(Shikova et al., 2005)
PE	Metylové skupiny (na konci hlavného reťazca)	1378	Pôvodná vzorka	(Shikova et al., 2005)
PE	Vinylová dvojité väzba	910	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PE	Vinylidénová dvojité väzba	890	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PE	<i>Trans</i> -vinylénová dvojité väzba	967	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PE	$\gamma$ -laktóny	~ 1758	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PE	Nesaturované ketóny alebo aldehydy	~ 1660 – 1680	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PE	Enolové $\beta$ -diketóny	~1640	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PE	Nesaturované hydroxyketóny	~1625	Pásma zaznamenané po úprave plazmou	(Shikova et al., 2005)
PP	CH <sub>3</sub>	2953	Pásma zaznamenané po	(Manfredi et

PP	C-H	2917, 2851	úprave plazmou Prítomnosť dlhého polymérneho reťazca	al., 2016) (Manfredi et al., 2016)
PUR	Charakteristické pásy degradačných produktov	1140, 1725		(Wilhelm et al., 1998)
PUR	Získanie chinodidnej štruktúry		Pokles intenzity NH a CH <sub>2</sub> pásov	(Wilhelm et al., 1998)
PUR	Pásy uretánových zložiek	3327, 1700, 1730, 1529, 1220, 670	Zmenšenie pri foto Friesovej prestavbe	(Wilhelm et al., 1998)
PUR	p-substituovaný aromatický kruh	816	-//-	(Wilhelm et al., 1998)
PUR	1,2,4-trisubstituovaný aromatický kruh	840	Nový pás pri foto Friesovej reakcii	(Wilhelm et al., 1998)
PVC	-CH <sub>2</sub>	2856, 2917	Neupravený PVC	(Sungaya et al., 2016)
PVC	-CH <sub>3</sub>	2974, 1426	Neupravený PVC	(Sungaya et al., 2016)
PVC	C - Cl	1331, 600 – 650	Neupravený PVC	(Sungaya et al., 2016)
PVC	C – C valenčné vibrácie	1100	Neupravený PVC	(Sungaya et al., 2016)
PVC	C=O, -OH	1731, 3100 – 3600	Po plazme	(Sungaya et al., 2016)
Mäkčené PVC	C=O	1721	Vzorka z múzea	(Bell et al., 2019)
PVC	C - O	1256 , 1220		(Bell et al., 2019)
PVC	C-C aromatický kruh	1600, 1579	Prítomnosť ftalátového zmäkčovadla	(Bell et al., 2019)

Interpretácia FTIR spektier však nie je jednoduchou úlohou, pretože vysoká citlivosť FTIR na chemické prostredie znamená, že FTIR spektrá sú veľmi citlivé aj na experimentálne podmienky (príprava vzorky, atmosféra). Na rozdiel od elektrónových a röntgenových spektier nie je FTIR spektrum špecifické pre jednotlivé prvky a rôzne chemické väzby môžu mať IR-aktívne vibračné módy na rovnakých frekvenciách. Jednoznačná interpretácia FTIR spektier si často vyžaduje použitie doplnkových charakterizačných techník. (Petit & Puskar, 2018)

### 3.2.1 Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia je spektroskopická technika používaná na pozorovanie vibračných, rotačných a iných nízkofrekvenčných módo v systéme. Je to technika nepružného rozptylu svetla, v ktorej elektrické pole dopadajúceho svetla osciluje na omnoho vyššej frekvencii než vibračné módy. Nepružný rozptyl znamená, že frekvencia fotónov v monochromatickom svetle sa pri interakcii so vzorkou mení - dopadajúce svetlo spôsobuje okamžité posuny elektrónovej hustoty voči jadrú, zapríčiňujúc indukovaný dipól. Fotóny laserového svetla sú vzorkou pohltené a potom opätovne vyžiarené a frekvencia takýchto znovu emitovaných fotónov je posunutá nahor alebo nadol v porovnaní s pôvodnou monochromatickou frekvenciou, čo sa nazýva Ramanov efekt. Tento posun poskytuje informácie o vibračných, rotačných a iných nízkofrekvenčných prechodoch v molekulách. (Angell, 1995; Cahn & Lifshin, 1993) (S.-L. Zhang, 2012)

### 3.3 Optická a elektrónová mikroskopia

Vo všeobecnosti sú k dispozícii dva typy mikroskopie: optická alebo svetelná mikroskopia (OM) a elektrónová mikroskopia, pričom nás zaujíma hlavne skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM). OM sa od SEM líši tým, že hlavným princípom práce v OM je svetlo (na rozdiel od SEM, ktorá závisí od emisie elektrónov). Jednoduchý OM má len jeden objektív, zatiaľ čo zložený OM má dva objektívy. Šošovky závisia od ohýbania svetla. Zväčšenie pri modernej OM dosahuje rozsah medzi 400 – 1000 násobkom pôvodných rozmerov. Na porovnanie SEM dosahuje zväčšenie: 300 000-krát. Pomocou OM možno skúmať živé bunky aj pevné materiály, je však možné vidieť len veľmi malé množstvo malých organických látok a malých pevných častíc. Naopak, SEM poskytuje detailnejšie pole s obrazmi v šedej škále. Obrazy vytvorené pomocou OM zobrazujú skutočné farby skúmaného objektu. (Mohammed & Abdullah, 2018)

Mikroskopia (optická aj elektrónová) sa často na charakterizáciu morfológie povrchov a ich zmien po plazmovej úprave. Pons a kol. (2008) pomocou optickej mikroskopie analyzovali zmeny na povrchu PVC materiálu po vystavení NTP – konkrétne vznik jamiek a vytvorenie spálených oblastí. Simmons a kol. (2006) analyzovali pomocou SEM zmeny drsnosti a tvorbu mikroštruktúr. De Oliveira a kol. (2018) použili SEM/EDS analýzu na kvalitatívnu a kvantitatívnu elementárnu mikroanalýzu sterilizovaných povrchov, pričom hodnotili, či došlo k oxidácii substrátu. Ataefard a kol. použili SEM na skúmanie leptacie efektu rôznych typov plaziem. Okrem toho sa SEM použila aj na určenie sterilizačnej účinnosti, teda či došlo k odstráneniu alebo usmrteniu nežiadúcich mikroorganizmov. Týmto spôsobom SEM takisto dokáže poskytnúť informácie o sterilizačnom mechanizme. (Ataefard et al., 2008; de Oliveira et al., 2018; Pons et al., 2008; Simmons et al., 2006)

SEM nie je neinvazívnou metódou a požaduje spracovanie vzorky. Napriek tomuto limitu vzorkovania sa táto metóda ukázala veľmi atraktívnou aj v oblasti kultúrneho dedičstva, napríklad pri skúmaní malieb. (Burnstock & Jones, 2000)

SEM sa takisto už mnoho rokov používa na vytváranie obrazov povrchu biologických vzoriek s vysokým rozlíšením. Výzvou pri zobrazovaní biologických vzoriek je príprava vzoriek na zobrazovanie bez zmeny ich morfológie. Preto schopnosť zobrazovať hydratované, nevodivé vzorky bez úpravy robí zo SEM s premenlivým tlakom atraktívnu techniku na zobrazovanie biologických vzoriek. Hydratované vzorky sa musia pred zobrazením vo vysokovakuovom SEM dehydrovať. Zvyčajne je potrebné odstrániť 99 % vody, pretože odplynenie zhoršuje vákuum v komore, rozptyľuje elektróny a čiastočne hydratované vzorky sa dehydratujú a zrútia v komore SEM. Príprava vzorky pozostáva väčšinou zo série procesov tak, aby sa dodržali spomenuté kritéria. (KIRK et al., 2009)

### 3.4 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Míľníkom v štúdiu medzifázových javov a v štúdiu povrchových vied je vývoj röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS) v 60. rokoch 20. storočia. Vďaka vysokej citlivosti povrchu sa získali základné poznatky o faktoroch riadiacich zloženie, štruktúru, chemický stav a reaktivitu rozhraní pre modelové chemisorpčné a reakčné systémy. (Baraldi et al., 2003) XPS sa môže použiť prakticky na akýkoľvek povrch za predpokladu, že materiál dokáže prežiť prostredie vysokého vákua. Dôležitou výhodou XPS je nízky tok elektrónov, ktorému je vzorka vystavená. To umožňuje analýzu citlivých organických materiálov, ktoré sa rýchlo rozkladajú pri ožarovaní elektrónmi, ale aj izolovaných materiálov. (Shard, 2020)

XPS je povrchovo citlivá kvantitatívna spektroskopická technika, ktorou sa meria prvkové zloženie v rozsahu tisícín, empirický vzorec, chemický stav a elektronický stav prvkov, ktoré existujú v materiáli. XPS spektrá sa získavajú ožarovaním materiálu zväzkom röntgenových lúčov a súčasným meraním kinetickej energie a počtu elektrónov, ktoré unikajú z hornej časti 0 až 10 nm analyzovaného materiálu. (Jose Chirayil et al., 2017) Röntgenové žiarenie odovzdá elektrónu všetku svoju energiu, ktorou je elektrón vyrazený z povrchu materiálu. Energia potrebná na to, aby elektrón opustil materiál, má dve zložky: väzbovú energiu elektrónu v atóme,  $E_b$ , a energiu potrebnú na opustenie povrchu vzorky,  $\phi$ . Druhá z nich sa nazýva pracovná funkcia elektrónu a má typickú energiu ~ 5 eV. Kinetická energia píkov pri XPS je potom daná rovnicou:

$$E = h\nu - E_b - \phi - c \quad 3.1$$

kde  $h\nu$  je energia röntgenového fotónu a  $c$  je elektrický potenciál povrchu vzhľadom na spektrometer. Identifikácia prvkov v XPS je pomerne jednoduchá, pretože každý prvok

má dobre známe a tabuľkové hodnoty  $E_b$  pre svoje elektróny na úrovni jadra. (Shard, 2020)

XPS sa môže použiť na analýzu chemického zloženia povrchu materiálu v stave po prevzatí alebo po určitej úprave. (Jose Chirayil et al., 2017) Okrem toho sa XPS často používa v oblasti biomateriálov na určenie chemického zloženia povrchov implantátov (pre vlastnosť biomateriálov priťahovať infekčné mikroorganizmy). Za posledných 10 -15 rokov sa objavil veľký súbor prác zaoberajúcich sa XPS na povrchoch mikrobiálnych buniek. (Van Der Mei et al., 2000)

Viaceri autori pri skúmaní sterilizačných účinkov NTP využívali túto metódu pre jej povrchovú citlivosť (analýza do hĺbky povrchu cca. 10 nm). (Dejun et al., 1992; Janík et al., 2022; Mrad et al., 2013; Neto et al., 2020; Šourková et al., 2018; Suganya et al., 2016) Porovnanie XPS a FTIR metódy – intenzity pásov je zaujímavé z hľadiska sledovania veľkosti zmien smerom od povrchu do objemu vzorky.

**Tab. 3.2:** Ukážka pozícií línií vybraných väzieb vzoriek analyzovaných pomocou XPS.

Detekcia		Pozícia pásov (eV)	Zdroj
O1	O=C	531,7	(Klébert et al., 2021)
O1	O-C	533,3	(Klébert et al., 2021)
C1	CH	284,7	(Klébert et al., 2021)
C1	C-O	286,3	(Klébert et al., 2021)
C1	C=OO	288,6	(Klébert et al., 2021)
N1	N-C	400,1	(Klébert et al., 2021)

### 3.5 Diferenciálna skenovacia kalorimetria

Diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC) je jednou z najčastejšie používaných techník v oblasti tepelnej charakterizácie pevných látok a kvapalín. Vzorka sa umiestni do téglíka, ktorý sa potom umiestni do meracej komory (pece) systému DSC spolu s referenčnou miskou, ktorá je zvyčajne prázdna (môže sa použiť inertný plyn). Použitím riadeného teplotného programu (izotermický, zahrievanie alebo chladenie konštantnou rýchlosťou) možno charakterizovať fázové zmeny a/alebo určiť merné teplo materiálu. Množstvá tepelného toku sa vypočítajú na základe kalibrovaných charakteristík tepelného toku bunky. Pomocou tejto techniky sa študujú tieto vlastnosti: správanie sa pri topení a kryštalizácii, reakcie tuhej a pevnej látky, polymorfizmus a stupeň kryštalinity, sklovité prechody, reakcie zosieťovania, oxidačná stabilita, správanie pri rozklade, stanovenie čistoty a merné teplo. (Jose Chirayil et al., 2017)

DSC je teda účinný analytický nástroj na charakterizáciu fyzikálnych vlastností polymérov. DSC má medzi ostatnými metódami osobitné miesto. Okrem jej jednoduchosti a univerzálnosti majú energetické charakteristiky (tepelná kapacita  $C_p$  a jej integrál cez teplotu  $T$  - entalpia  $H$ ), merané prostredníctvom DSC, jasný fyzikálny význam, aj keď niekedy môže byť interpretácia zložitá. DSC umožňuje aj štúdium kinetiky prechodov v širokom dynamickom rozsahu. Pokiaľ ide o presnosť, dôležitou otázkou je, či zariadenie meria všetko teplo absorbované alebo uvoľnené vzorkou. (Schick, 2009)

Na určenie zmien v objeme – kryštalinity sa používa DSC pod termicky kontrolovanými podmienkami, často pri zahrievaní  $10\text{ °C/min}$  v dusíkovej atmosfére, napr. od  $25\text{ °C}$  do  $250\text{ °C}$ . (Yip et al., 2004)



Obvyklý postup pri meraní stupňa kryštalinity pomocou DSC zahŕňa narysovanie lineárnej ľubovoľnej základnej čiary od prvého začiatku topenia po poslednú stopu kryštalinity a určenie entalpie topenia z plochy pod touto endotermou. (Kong & Hay, 2002)

Samostatný problém predstavujú semikryštalické materiály. V prípade polymérov, žiaľ, nie je ľahké integrovať vrchol topenia a porovnať získané teplo topenia s teplom topenia dokonalého kryštálu (100 % kryštalinita). Oblasť topenia polymérov je často veľmi široká (v niektorých prípadoch viac ako 200 K (Mathot & Pijpers, 1989) a môže sa objaviť viacero vrcholov topenia. Potom konštrukcia základnej línie píkov potrebnej na integráciu nie je jednoduchou úlohou. Navyše v prípade väčšiny semikryštalických polymérov koexistuje s kvapalnou frakciou tuhá amorfná frakcia a pri konštrukcii základnej línie píkov sa musí zohľadniť aj jej devitrifikácia (sklovatenie pri ochladzovaní). Okrem toho vzhľadom na šírku prechodu a skutočnosť, že teplo topenia 100 % kryštalického materiálu sa bežne udáva pre rovnovážnu teplotu topenia, ktorá môže byť podstatne vyššia ako teplota pozorovaného vrcholu topenia alebo kryštalizácie, je potrebné zohľadniť teplotnú závislosť tepla topenia 100 % kryštalického materiálu. Pri väčšine polymérov je tepelná kapacita kvapaliny väčšia ako tepelná kapacita kryštálu v oblasti záujmu. V dôsledku toho nie sú entalpické krivky rovnobežné a vzdialenosť sa mení s teplotou. Pre viac ako 200 polymérov sú tieto údaje k dispozícii v databáze ATHAS. (Wunderlich, 1995)

# 4 Expozícia vybraných syntetických polymérov

## NTP

Ochrana plastových materiálov, ako už bolo predtým spomínané, je nutná a opodstatnená. Význam ich poškodenia mikroorganizmami nemožno zanedbať a je potrebné hľadať vhodné sterilizačné procesy. V tejto časti práce je uvedený výber dostupných štúdií, v ktorých sa skúmala sterilizácia a degradácia rôznymi typmi nízкотеплотnej plynovej plazmy vybraných plastových materiálov - PVC, PUR (ako materiálov významne zastúpených v umení) a PE (ako zástupcu polyolefínov), prípadne iných typov materiálov (na ktoré sa táto práca nezameriavala, ale môžu byť spomenuté hlavne na porovnanie). Je potrebné však poznamenať, že sterilizácia plastových materiálov plazmou je skúmaná hlavne z medicínskeho a biomedicínskeho hľadiska.

V tab. 4.1 sú uvedené rôzne podmienky sterilizácií, modifikácií a degradácií PVC, PUR a PE materiálov pomocou nízкотеплотnej plazmy za použitia rôznych zdrojov plazmy a plazmotvorných plynov. Zmeny (povrchové aj objemové) a účinnosť sterilizácie sa skúmali hlavne nasledovnými metódami: optická mikroskopia, skenovacia elektrónová mikroskopia (s röntgenovou spektroskopiou distribútora energie) SEM (EDS), mikroskopia atomárnych síl AFM, FTIR – ATR a XPS, či ďalšie ako gravimetria, elementárna analýza, diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC), XDR alebo skúšky pevnosti. Prítomnosť radikálov sa sledovala pomocou emisného spektra. Najproblémovejšie nežiaduce efekty boli zvýšenie obsahu kyslíka (oxidácia), štiepenie väzieb v reťazci a zníženie obsahu chlóru (dechlorácia).

Na základe takto získaných údajov bol navrhnutý odporúčaný postup pri skúmaní účinnosti a nepriaznivých efektov sterilizácie pomocou NTP.

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

Vzorka	Plazma	Plazmový plyn	Časy, výkony, hustoty E	Analýzy	Výsledok	Pozn.	Zdroj
<b>PVC</b> 5 cm x 5 cm x 0,3 mm	DC žiarivý výboj (potenciál 300 V) Nízky tlak Vzdialenosť elektrod 6 cm	Vzduch Argón Kyslík	0, 5, 10, 15 a 20 min 100 W	Gravimetria , WCA, FTIR, AFM, T-pevnosť XPS, XRD, DSC	Zlepšenie polarity a zväčšenie povrchovej drsnosti, zvýšená zmáčavosť a adhéziu (oxidácia povrchu). Maximálne povrchové zmeny nastali pri použití kyslíka.	-	Suganya a kol., 2016
<b>PVC</b> Hrúbka 4 mm	Atmosférická SDBD plazma 18 kV, 1 kHz Relatívna vzdialenosť d = 0	Vzduch (okolitá atmosféra)	10 min	Optická mikroskopia	Neuniformná zoskupená zmena farby Vytvorenie spálenej oblasti	Využitie materiálu ako dielektrika	Pons a kol., 2008
<b>PVC mikroplast</b> 400 g prášku	DBD V =18 kV	Vzduch 1 l / min	15, 30, 60 min	FTIR	Oxidácia sprevádzaná s miernou dechloráciou, disociácia C - C a C - H väzieb, zmenšenie častíc, vyššia polarita a kryštalinita	Cielená degradácia	Zhou a kol., 2020
<b>PVC</b> kancelárska fólia	DCSBD			SEM XPS Statický test pevností	Zmena povrchu, objavenie matných oblastí, vytvorenie bielych oblastí, rozklad C - Cl väzieb, zmena visko-elastických vlastností	-	Janík a kol., 2022
<b>PVC</b>	AC	Dusík 100 mL/min	5, 20, 2, 40 min pre 180 W 60, 90, 120, 150, 180 W pre 20 min		Dosiahnutie dechlorácie (efektívnosť vyššia ako pri termálnej pyrolýza), odhadovaný prah reakcie: medzi 60 a 90 W	Cielená degradácia	Song a kol., 2023

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>PVC 5 x 5 x 0,2 cm</b>	RF Predpätie = - 12 kV f = 30 Hz	Kyslík (aktivácia) Argón (nanášanie)	1000 W 30 min	-	Dosiahnutie polarity	Nanášanie nových vrstiev	Zhang a kol., 2006
<b>PVC (fólia) 1,5 cm x 1,5 cm x 0,4 mm</b>	Nízkotlaková RF Vzdialenosť 12 cm Skorý dosvit Vysoké napätie CCP	Agón 300 ml / min	Aplikovaný výkon 200 - 225 W Čas 6 min	OES	Teplota 37 °C, detekcia OH radikálov, bez iných pozorovaných zmien	Skúmanie vhodných metód pre sterilizáciu	Kregar a kol., 2012
<b>PVC (fólia) 1,5 cm x 1,5 cm x 0,4 mm</b>	Nízkotlaková RF Vzdialenosť 12 cm Skorý dosvit Vysoké napätie CCP	Vodík 300 ml / min	Aplikovaný výkon 200 - 225 W Čas 6 min	OES	Teplota 67 °C, vodíkové atómové línie (Balmerova séria), molekulový vodík (Fulcherov pás), široké intenzívne kontinuum v UV regióne, CO pás vo VIS (najintenzívnejšie je 3. pozitívne pásmo) Vyhodnotenie ako najvhodnejšieho sterilizačného plynu	Skúmanie vhodných metód pre sterilizáciu	Kregar a kol., 2012
<b>PVC (fólia) 1,5 cm x 1,5 cm x 0,4 mm</b>	Nízkotlaková RF Vzdialenosť 12 cm Skorý dosvit Vysoké napätie CCP	Kyslík 300 ml / min	Aplikovaný výkon 200 - 225 W Čas 6 min	OES	Teplota takmer 100 °C pre kyslík Nižšia svietivosť kyslíkového dosvitu Silnejšie exotermické reakcie, kyslíkové pásky, OH pík prekrývajúci sa s 3. pozitívnym pásmom CO, plazma vyhodnotená ako degradačná	Skúmanie vhodných metód pre sterilizáciu	Kregar a kol., 2012
<b>PVC a PE film</b>	Dutý katódový systém Nízky tlak Vzdialenosť 4,5 cm	SF6 200 sccm	180 s 100W	FTIR - ATR SEM, Kontaktný uhol, XPS	Teplota nepresiahla 40 °C, výrazný rozdiel medzi pôvodnou a sterilizovanou vzorkou (Pre PVC a PE) pre FTIR – ATR, zvýšenie hydrofóbnosti , XPS analýza potvrdila zmeny na povrchu (naviazanie F - skupín) zachovanie nových vlastností po dobu 210 dní	Zmeny pre PE a PVC neboli kvantifikované	Mrad a kol., 2013

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>PVC 25 x 25 mm</b>	RF indukčná cievka Oblasť výboja (0 - 40 cm) Oblasť dosvitu (40 - 60 cm) Vzdialená oblasť (60 - 80 cm)	Kyslík Dusík	40 W	-	Skúmala sa iba účinnosť sterilizácie a rast teploty	-	Zhang a Chen, 2009
<b>PVC</b>	RF 2,45 GHz Plazmový horák (d = 5 mm) Vzdialenosť 20 cm	Kyslík	300 W 100 h	FTIR Mechanická a optická analýza	Pokles mechanických vlastností o menej ako 10 %, FTIR a optická analýza viac ako 10 %	-	Hayashi a kol. 2018
<b>PVC, PUR, HDPE</b>	RIE ICP	100 % Kyslík O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (80 % / 20 %)	30 min 150 W (RIE) 300 W (ICP)	SEM / EDS FTIR - PAS Stanovenie D hodnoty	Nepreukázala sa významná zmena v FTIR – PAS spektrách, oxidácia PVC a PUR (zmes O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pre ICP a RIE), oxidácia HDPE (zmes, čistý O <sub>2</sub> ), zmeny vyhodnotené ako povrchové	Zmeny pozorované do hĺbky 0,65 μm	De Oliveira a kol., 2018
<b>PVC katétre Hrúbka 1 - 7 mm</b>	RIE ICP	O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konc. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0 - 20 %	100 - 300 W	Plánovaný experiment Optimalizácia podmienok sterilizácie (D hodnota)	Zmenšením priemeru katétra sa dosiahlo zvýšenie D hodnoty, vyššia konc. peroxidu - nižšia D hodnota, stanovovanie vplyvu výkonu na D hodnotu. Zmena povrchu, nie objemu	-	De Oliveira a kol., 2018
<b>PVC fólie</b>	RF 60 cm	Kyslík 20 - 80 cm <sup>3</sup> /min	20 - 100 W	Langmuirové elektrónové sondy ESR GE	Teplo nehralo pri deaktivácii mikroorganizmov významnú úlohu Optimálne podmienky: 60 s, 100 W, 60 cm <sup>3</sup> /min, priama plazma spôsobila leptanie, roztrhnutie a odstránenie molekulových reťazcov - degradácia povrchu	-	Miao a Jierong, 2009

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>Polyéterový PUR na báze siloxánu</b> <b>Hrúbka 5 mm</b>				SEM, FTIR - ATR Mechanické vlastnosti Molekulová hmotnosť	Zvýšenie drsnosti, výskyt jamiek, výrazne stuhnutie (Youngov modul), degradácia mäkkého segmentu (éterovej väzby), zvýšenie $M_w$ a $M_n$ (možné sieťovanie)	Vyhodnotené ako degradácia aj pri iné sterilizačné metódy	Simmons a kol., 2006
<b>PUR na báze siloxánu</b> <b>Zmiešané segmenty</b> <b>Hrúbka 5 mm</b>				SEM, FTIR - ATR Mechanické vlastnosti Molekulová hmotnosť	Zvýšenie drsnosti, výskyt jamiek, výrazne stuhnutie (Youngov modul), žiadna výrazná zmena pri FTIR - ATR analýze, zníženie $M_w$	Odolnejší typ PUR, plazma nebola vyhodnotená ako vhodná sterilizácia	Simmons a kol., 2006
<b>PUR</b> <b>elastické krúžky</b>				–	PUR v porovnaní s inými polymérmi (používané na ligatúry) bol odolnejší voči sterilizačným procesom, avšak plazma (Sterrad®) nebola zvolená za vhodnú metódu	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> môže u PUR vyvinúť cytotoxicitu	Terheyden a kol., 2000
<b>PUR pena</b> <b>Hrúbka 4 mm</b>				–	Zmena separácie fáz Žiadne zmeny vo fyzikálno-morfologických a mechanických vlastnostiach	–	Bertoldi a kol., 2015
<b>PUR</b> <b>8 chemických odrôd</b>		Peroxid vodíka a plazma		–	Určitá zmena farby alebo strata lesku po 100 cykloch	PUR môže absorbovať peroxid, čo zvyšuje jeho spotrebu	Rogers, 2012
<b>PUR filmy</b> <b>MDI - PUR</b> <b>TDI - PUR</b>	–	Kyslík	50 W a 3 min 50 W a 6 min 100 W a 3 min	Sledovanie polarity	Nasýtená aktivácie pre MDI - PUR sa dosiahla pri najmiernejších podmienkach	–	Komez a kol., 2018

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>Polyéterové PUR vlákna elektrospunovaný</b>	Nízkotlaková RF	Kyslík 300 sccm	100 W 15 s - 7 min		Zmenšenie priemeru vlákien, do času 3 min žiadne výrazne morfológické zmeny, nárast drsnosti, po čase 7 min znehodnotenie vrchnej vrstvy siete, bez výraznej zmeny pórovitosti, zvýšenie celkového obsahu dusíka a kyslíka	-	Zandén a kol., 2012
<b>PUMA</b>	Nízkotlaková RF plazma	Argón Dusík 10 sccm	20 W 60 s	-	Oxidácia, zavedenie dusíkatých skupín (aj pre Ar plazmu), leptanie na rozhraní fáz, starnutie - pokles polarít, zastavenie poklesu pre zosieťovanie aktivovanými druhmi Ar, pri dusíka - starnutie pomalšie	-	Chen a kol., 2017
<b>PUR kompozit</b>	Nízkotlaková plazma Urýchľovacie napätie - 100 V Prúd výboja 1 A	-	30 - 300 s	-	Zmena podpovrchovej štruktúry (čiastočné zachovanie fibrilárnych fragmentov), zvýšenie drsnosti podpovrchovej vrstvy (nehomogénne leptanie mäkkých/tvrdých segmentov) Pokles hrúbky mäkkej vrstvy (z 6 nm na 4 nm pre čas 30 s, na 2 nm pre 60 s)		Morozov a kol. 2021
<b>PUR (hydrofilné, hydrofóbne, biodegradovateľné vzorky) 70 x 70 x 0,3 mm</b>	RF	Kyslík, CO <sub>2</sub> , amoniak	-	-	Bez sieťovania a významného ovplyvnenia mechanických a termických vlastností	Nedosiahla sa sterilizácia (účinný bol iba proces Sterrad® - u hydrofilného polyméru došlo k výraznému zhoršeniu mechanických vlastností)	Gorna a Gogolewski, 2003

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>PUR katétre</b>	Pulzné koronové výboje 10 kV 10 Hz	Dusík 40 l / min	15 W 10 - 150 min	FTIR - ATR (povrch) FTIR- trans (objem)	Pre oštiepenie plazmou sa neprejavovali nežiadúce objemové efekty, došlo k funkcionalizácii (O a N) a vyhladeniu povrchu, mohlo dôjsť k selektívnemu útoku na mäkký segment polyméru Metóda vhodnejšia ako elektrónový lúč	Sledovanie rozdielov/pomerov absorpcie pásov éterových a uretánových väzieb	Mrad a kol., 2010
<b>PUR katétre (polyéter)</b>	Pulzné koronové výboje 10 kV, 10 Hz	Dusík 40 l / min	15 W 40 a 100 min	Kontaktný uhol XPS DSC, XRD Starnutie vzoriek	Predpoklad prechodu aditív riadiacich procesy starnutie	-	Mrad a kol., 2011
<b>PUR lepidlo v vlnenom a gumenom materiály</b>	Nízkotlaková plazma	-	1,5 kW 6 min	-	Zvýšenie polarity, dodanie antibakteriálnych vlastností	Sledovali sa vlastnosti celého kompozitu	Fatkullina a kol., 2022
<b>PUR kompozity s aramidovými vláknami</b>	Nízkotlaková plazma	Vzduch Dusík 1500 cm <sup>3</sup> / min	900 - 1500 W 2 - 5 min	Mechanické skúšky	Najpevnějšíe väzby na rozhraní PUR - vlákno boli pri podmienkach 2 min a 900W a 5 min a 1000 W, dusíková atmosféra - zvýšenie mechanických vlastností o 16 %	-	Burdikova a kol., 2021
<b>PUR</b>	Nízkotlaková plazma	Argón Dusík 30 ml/min	100 W 2 - 5 min	SEM, XPS, FTIR – ATR	Saturácia pri čase 10 min pre dusíkovú plazmu, 2 min pre argónovú plazmu Rozklad COO väzieb (XPS) Žiadne nové funkčné skupiny (FTIR - ATR) Žiadne zmeny v povrchovej morfológii (SEM)	-	Dejun a kol, 1992
<b>UHMPE</b>	Sterrad®			-	Žiadna zmena objemových vlastností	-	Goldman a Pruitt, 1998
<b>LDPE film bez aditív 35 µm</b>	Koronové výboje Napätie 3,7 kV Frekvencia 1 kHz	Vzduch 9 slm	-	-	Pozorovaná degradácia	-	Guimod a Wertheimer, 2004



**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>LDPE film bez aditív 35 µm</b>	Žiarivé výboje Napätie 3,7 kV Frekvencia 4 kHz	Dusík 9 slm	-	-	Menšia degradácia ako u koronovej plazmy Výsledky nezávislé od zmeny frekvencie výbojov v rozsahu 1 až 6 kHz	-	Guimod a Wertheimer, 2004
<b>LDPE 100 µm</b>	DC Nízky tlak (30 - 300 Pa)	Lineárna rýchlosť prietoku 30 cm/s	-	FTIR - ATR	Formácia vinylových, vinylidénových a <i>trans</i> -vinylných dvojitých väzieb Zväčšenie intenzity a detekcia nových kyslíkových funkčných skupín	-	Shikova a kol., 2005
<b>LDPE fólie 2 cm x 2 cm</b>	RF Vzdialenosť 2 - 30 mm	Argón 30 l / min Argón / kyslík 0 - 25 ml / min	-	-	Vzdialenosť vplývala na inkorporáciu kyslíka, pod 5 mm výrazná degradácia v dôsledku tepelných účinkov, pri 2 mm konc. kyslíka 25,0 % a 29,5 % pre Ar a Ar - O <sub>2</sub> , väčší leptací efekt pre Ar - O <sub>2</sub> plazmu, lin. nárast hmotnostného úbytku s prietokom O <sub>2</sub> a časom pôsobenia	-	Rich a kol., 2014
<b>LDPE mikroplasty 0,05 g</b>	DBD V = 12 - 15 kV Frekvencia 50 - 100 Hz		Max 120 min	FTIR Elementárna analýza	Sledovanie karbonylového indexu (CI) - rýchly nárast počas prvých 40 minút Pozorované zvýšenie pri zvýšení napätia Porovnanie analýz potvrdilo degradáciu	Snaha o dosiahnutie degradácie Využitie Q-V Lissajousových kriviek	Kim a kol., 2023
<b>HDPE 1,5 mm</b>	DBD (filamentárny režim) Atmosférický tlak V = 20 kV f = 820 Hz	Argón Kyslík	600 s	XPS, FTIR	Porovnanie analýz naznačuje len povrchové zmeny (inkorporácia kyslíka) Zvýšenie drsnosti (výraznejšie pri Ar)	Priemerná E získaná počas aplikovania plazmy bola pre Ar 16,31 eV, pre O <sub>2</sub> 15,04 eV	Neto a kol., 2020

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>HDPE LDPE</b>	–	Argón	1,7 W 0 - 400 s		LDPE je odolnejšie ako HDPE (hladší povrch), degradácia amorfných oblastí, väčšia oxidácia HDPE, zabudovanie kyslíka pozorované do hĺbky 120 nm, max. konc. pri 25 nm		Švorčík a kol., 2006
<b>LDPE film 50 µm</b>	RF nízkotlaková	Kyslík 100 cm <sup>3</sup> / min	300 W 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 a 30 min	FTIR	Naviazanie kyslíkových funkčných skupín, žiadne zmeny v kryštalinite (pre krátke časy), mierne zvýšenie kryštalinity (pre časy dlhšie ako 10 min., topografické zmeny (leptanie, abrázia)		Sanchis a kol., 2006
<b>PE granule 2 mm</b>	Pulzné MW výboje Nízky tlak Čas pulzu 180 µs Pracovný cyklus 70 %	Vzduch		XPS, AFM	Povrchová oxidácia		Šourková a kol., 2018
<b>UHMWPE disky priemer 10 mm Hrúbka 3 mm</b>	Frekvencia 2,5 kHz Napätie 31 kV Doba pulzov 10 µs Vzdialenosť 2 mm				Deaktivácia mikroorganizmov nastala pri čase 3 minúty, 10 minútové opracovanie malo za dôsledok nadobudnutie antibakteriálnych vlastností po čase 10 min ( <i>E. coli</i> o 22 %, <i>S. aureus</i> o 48 %)	Antibakteriálny efekt mohol byť dosiahnutý pre nadobudnutie polarity	Ibis a kol. 2016
<b>UHMWPE 1,7 x 1,7 mm</b>	Nízkotlaková RF v dutej katóde	O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub>		Plánovaný experiment (výkon, čas, obsah kyslíka)	Vplyv kyslíka, výkonu a času na drsnosť, bez zmeny kryštalinity, mierna oxidácia povrchu bez zhoršenia mechanických vlastností, optimálne podmienky sterilizácie a funkcionalizácie: 15 min, 27 W, 20 % kyslíka	Cieľom bola funkcionalizácia a sterilizácia	Rodrigues a kol., 2019

**Tab. 4.1** Úprava a sterilizácia vybraných syntetických materiálov pomocou NTP

<b>LDPE</b> <b>76 mm x 26 mm x 65 µm</b>	DBD atmosférická plazma 10 - 50 kV (10 kV) 10 - 50 kHz (35 kHz) 1,25 A	Vzduch	208 W 0, 2, 4, 6, 8, 10 min	Mikroskopia Sledovanie teploty GE	Žiadne vizuálne zmeny, žiaden zmeny na optické vlastnosti, žiadne zmeny drsnosti, dvojnásobný nárast teploty (10 min), účinná deaktivácia patogénov	Skúmanie obalových materiálov	Puligundla a kol., 2016b
<b>UHMWPE</b>	Atmosférická plazma 8 kV 20 kHz Vzdialenosť 1 cm	He / O <sub>2</sub> (5 slm + 10 sccm)	2, 7,5 a 15 min	Ramanova spektrometria	Nebola ovplyvnená kryštalinita ani topografia, zmena tuhosti, pružnosti, veľkosť zmien sa zmenšovala od povrchu k objemu		Perni a kol., 2012
<b>LDPE bez aditív</b> <b>10 cm x 5 cm x 0,1 cm</b>	Nízkotlaková RF plazma	O <sub>2</sub> , Ar, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> 15 ml/l	15, 30, 60, 90 s 30 s pri 25, 50, 75, 100 W		Nelineárne zníženie kontaktného uhla (najviditeľnejšie pre Ar a N <sub>2</sub> ), rôzne zdrsnenie povrchu, zavedenie karbo-nylových, karboxylových, hydroxylových, alkoholových koncových skupín, amidových a nitylových skupín v závislosti od použitého plynu, leptací efekt najvýraznejší pre Ar, najmenej pre CO <sub>2</sub> , pokles kryštalinity		Ataefard a kol., 2008
<b>PE 100 µm</b>	Nízkotlaková DC plazma 20 - 80 mA	Ar - O <sub>2</sub> lin. rýchlosť 30 cm/s	10 min	MATIR	Zmes O <sub>2</sub> - AR oxiduje povrch PE s rovnakou účinnosťou ako O <sub>2</sub> plazma, avšak menej degraduje vzorku		Kuvaldina a kol, 2007

## 4.1 Polyvinylchlorid

PVC je termoplastický polymér, v čistom stave je tuhý a krehký. Na zlepšenie vlastností a výkonu sa do neho pridávajú aditíva alebo sa kombinuje s inými polymérmi. Tuhý PVC je húževnatý, neobsahuje zmäkčovadlá, zatiaľ čo do mäkkého PVC sa ich pridáva aj nad 30 %. Tuhý PVC má lepšie mechanické vlastnosti ako mäkký, zatiaľ čo mäkký PVC je pružnejší, má lepšiu schopnosť rozťahovania a ľahšiu spracovateľnosť. (Damjanović et al., 2023) Pre svoju univerzálnosť sa PVC používa aj ako materiál na výrobu umeleckých diel, a predstavuje významnú súčasť moderných a súčasných zbierok. Problémy spojené s konzervovaním PVC sú dobre známe a niektoré z nich súvisia s zmäkčovadlami v tomto materiáli, (Rijavec et al., 2022) keďže väčšina múzejných artefaktov z PVC je vyrobená z mäkkého PVC. Za hlavný spôsob degradácie PVC skladovanom v interiéri pri izbovej teplote sa považuje tepelná eliminácia HCl a migrácia zmäkčovadla. Fyzikálna strata plastifikátorov spôsobuje lepivosť povrchu, hydrolyza niektorých plastifikátorov sa môže prejaviť cez tvorbu bielych kryštálikov na povrchu. UV žiarenie a svetlo zasa zapríčiňujú farebné zmeny (Damjanović et al., 2023) Aj PVC podporuje rast plesní, môžu sa objaviť jednotlivé druhy, ako bolo uvedené v Tab. 1.2. (Zmeu & Bosch-Roig, 2022)

S celosvetovou ročnou výrobnou kapacitou približne viac ako 30 miliónov je PVC druhým najrozšírenejším termoplastom hneď po PE. 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.

Pons a kol. (2008) sa zaoberali pôsobením atmosférickej vzdušnej plazmy na PVC a polymetylmetakrylát (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 miestom od oblasti elektródy k oblasti plazmy. (Pons et al., 2008)

Suganya a kol. (2016) sa venovali štrukturálnym, 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). Pôsobením plazmy došlo k zmene zrnitosti, veľkosť kontaktného uhla klesala v poradí  $O_2 > Ar >$  vzdušná plazma, avšak pri zvýšení času pôsobenia (z 5 min na 15) sa jeho veľkosť drasticky znížila pre všetky typy plazmy (najväčšia redukcia nastali pri kyslíkovej plazme). Pri čase 20 minút došlo k dosiahnutiu nasýteného stavu inkorporáciou funkčných skupín, ktoré sa môžu potom rekombinovať alebo degradovať. ATR-FTIR analýza (pre úpravy 15 min) potvrdila nové pásy korešpondujúce s funkčnými skupinami C=O a OH. Kyslíková plazma indukovala väčšie pôsobenie na povrch PVC pre väčší stupeň reaktívnych častíc, ale aj vzduch, aj inertný argón spôsobili zvýšenie polarizácie materiálu. Čo sa týka povrchovej drsnosti, priemerná drsnosť sa zvýšila pri každej úprave plazmou, najmenší vplyv mala vzdušná plazma, najvyšší kyslíková plazma. Menili sa aj adhézne vlastnosti vystaveného materiálu, napr. pri ošetrovaní kyslíkovou plazmou sa pozorovala lepšia odlupovacia pevnosť v porovnaní s neupraveným materiálom, a to pre zavedenie nových funkčných skupín (O-C=O, C-O-C=O, -OH, C=O, C-O, COOH, N-C=O) generujúcich slabé van der Waalsove sily medzi polymérov a adhéznymi materiálmi. (Suganya et al., 2016)

Zhou a kol. (2020) zase skúmali starnutie mikroplastov pod vplyvom vzdušnej plazmy, pričom ako vzorku použili práškový PVC. Použil sa DBD systém, kde 400 mg prášku bolo uložených na uzemňovacia 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 silné UV žiarenie v plazme indukovali disociáciu C-C a C-H väzieb v reťazci. (Zhou et al., 2020)

V štúdií od Janíka a kol. (2022) skúmali zmeny na PVC povrchoch (kancelárska fólia) po DCSBD plazmovej úprave (difúzny koplánrny povrchovo bariérový výboj), pri ktorej 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 a charakteristické biele oblasti na PVC filmoch. Došlo k zvýšeniu drsnosti a špecifického povrchu na oboch stranách. Pri SEM snímkach sa referenčný materiál javil ako homogénny, po vystavení plazme sa vytvorili na povrchu formácie rôznych veľkostí a tvarov, pričom sa tento jav nepozoroval na celom povrchu, ale skôr na náhodných miestach. Podľa autorov bol výsledok ovplyvnený: nastavením experimentu: (pozícia a lokácia materiálu, čas expozície plazmou, výkonom reaktora, vzdialenosťou materiálu od keramického dielektriku generujúceho plazmu) a procesom plazmovo-chemickej úpravy, ktorej výsledok závisí od: pomeru difúznej filamentárnej plazmy interagujúcej s materiálom a od prítomnosti ozónu generovaného počas modifikácie plazmou a jeho koncentrácie (reakcia s dvojitými väzbami, intenzita UV žiarenia (UV – B) generovaného plazmou). Ďalšie analýzy preukázali rozklad C – Cl väzieb (XPS), avšak statický test pevnosti v ťahu preukázal minimálne zníženie tejto pevnosti u modifikovaného polyméru. Podľa autorov však povrchová modifikácia mohla mierne ovplyvniť  $T_g$ . (Janík et al., 2022)

Song a kol. (2023) skúmali cielenú degradáciu PVC dusíkovou NTP (150 W, 20 min), ktorá 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 dechlóračná 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 druhý pozitívny dusíkový systém,  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ . (Song et al., 2023)

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

Za cieľom predísť degradačným reakciám pri sterilizácii, vystavili v práci od Kregar a kol. (2012) vzorky PVC fólie plazme v doznievajúcej oblasti, ktorá bola generovaná RF výbojom 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, autori nepredpokladali chemickú modifikáciu ako eróziu materiálu. Ako najvhodnejšiu pre sterilizáciu vyhodnotili vodíkovú doznievajúcu plazmu, ktorá sa ukázala ako skvelý zdroj UV žiarenia pochádzajúceho buď z excitovaných molekúl vytvorených rekombináciou pôvodných atómov alebo z molekúl excitovaných nárazom elektrónov. Práve pri tejto plazme nebolo pozorované leptanie. Kyslíková plazma však spôsobila intenzívnu oxidáciu polyméru a z dôvodu degradácie materiálu nebola vyhodnotená ako vhodná pre sterilizáciu PVC (napriek účinnosti sterilizácie). (Kregar et al., 2012)

S výsledkami naznačujúcimi, že práve kyslík ako plazmový plyn, spôsobuje oxidáciu a dechloráciu, a to až v objeme vzorky (ATR-FTIR analýza), súhlasí sčasti aj práca od Hayashi a kol. (2018), v ktorej sa uvádza, že kyslíková plazma je vhodná na sterilizáciu hlavne PET, silikónovej gumy a Teflónu, avšak spôsobuje významnú degradáciu u PMMA, PVC a prírodnej gumy pre penetráciu 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. (Hayashi et al., 2018)

Mrad a kol. (2013) zase skúmali pôsobenie nízkotlakovej SF<sub>6</sub> plazmy na PVC, PUR a PET s cieľom sterilizácie týchto materiálov citlivých na vysoké teploty. Takýto typ plazmy spôsobil inhibíciu testovaných baktérií (*E. coli*, *K. pneumonia*, *Proteus spp.*, *Enterobacter spp.*, *L. monocytogene*, *S. aureus*, *Streptococcus spp.* a *B. cereus*) do troch minút. Pri optimálnych podmienkach (uvedených v tabuľke) teplota nepresiahla 40 °C. ATR-FTIR analýza potvrdila, že takáto plazma nemala vplyv na aromatické jadro pri PET vzorke, pre PE a PVC sa však dosiahli iné výsledky. Tieto výsledky reflektujú modifikáciou plazmy už v hĺbke vzorky 1 – 2 μm, čo autori považujú za zásah do objemu vzorky. XPS analýza (rozlíšenie do hĺbky 10 nm) ukázala prítomnosť fluórových funkčných skupín po úprave plazmou. Sledovala sa aj zmena zmáčavosti povrchu. Pri všetkých vzorkách – PE, PET a PVC došlo k nárastu hydrofóbnosti, čo koreluje s nárastom nepolárnych funkčných skupín nanesených na povrch cez SF<sub>6</sub> 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 dňoch a po dlhšom čase sa opäť mierne zvýšila, kým u PVC zmáčavosť 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 deštruktívne a neodporúčajú sa. (Mrad et al., 2013)



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), doznievajúcej (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. (Z. Zhang & Chen, 2009)

Miao a Jierong (2009) skúmali RF (13,56 MHz) plazmu s prietokom kyslíka 20 – 80 cm<sup>3</sup> / min a výkonom od 20 do 100 W (dodávaný do reaktora), pričom PVC fólie boli umiestnené v konštantnej vzdialenosti 60 cm (čiže vzdialená plazmová oblasť) od stredu medenej cievky. Pomocou EPR stanovovali vzťah medzi koncentráciou radikálov a vzdialenosťou. Intenzita EPR spektier klesala s rastúcou vzdialenosťou pre rozdielnu rýchlosť rekombinácie iónov a radikálov, čím je vysvetlená dlhšia životnosť radikálov. Koncentrácia iónov sa rýchlo približuje k 0 pri vzdialenosti 30 cm, konc. kyslíkových radikálov klesá na 70 % pri vzdialenosti 40 cm. Takisto sa ukázalo, že vzdialená kyslíková plazma viedla k získaniu vyššej hydrofilnosti ako priama kyslíková plazma a k menším degradačným efektom – povrch PVC sterilizovaný vzdialenou plazmou bol rovnako hladký ako u nesterilizovanej vzorky, kým pri priamej plazme bol drsnejší. XPS naznačila oxidáciu povrchu – zavedenie kyslíkových funkčných skupín a dechloráciu povrchu. Práve pri vzdialenosti 40 cm autori ďalej sledovali germicídnu účinnosť GE a jej závislosť od času. GE sa rýchlo zvyšovala s predlžovaním času vystavenia plazme do 60 s, potom sa dosiahol plató efekt naznačujúci koniec reakcie. Keď bol tok plynu 60 cm<sup>3</sup>/min, plyn sa mohol plne využiť a dosiahli sa optimálne reakčné druhy a priemerná energia, čo viedlo k maximálnej hodnote GE. Autori určili optimálne podmienky sterilizácie kyslíkovou plazmou nasledovne: 60 s, 100 W a 60 cm<sup>3</sup>/min.

(Miao & Jierong, 2009)

De Oliveira a kol. (2018) skúmali kompatibilitu PVC, PUR, HDPE a iných (PP, polykarbonát) medicínskych pomôcok s plazmovou sterilizáciou (RIE a ICP). FTIR (PAS-FTIR) spektra nepreukázali významnú modifikáciu v intenzitách alebo dislokáciách pásov pre PVC, PC, PP, PUR a HDPE po RIE a ICP sterilizácii. Kvalitatívna a kvantitatívna elementárna mikroanalýza (SEM/EDS) PVC, PC, PP, PUR a HDPE vzoriek ukázala, že PC bol najmenej náchylný na oxidáciu v porovnaní so zvyšnými polymérmi. PVC a PUR boli oxidované, obzvlášť pri zmesi  $O_2 + H_2O_2$  pre RIE aj ICP sterilizáciu. PP a HDPE boli najnáchylnejšie na oxidáciu po RIE a ICP sterilizácii za použitia čistého  $O_2$  aj  $O_2+H_2O_2$ . To môže byť zapríčinené tvorbou reaktívnych druhov kyslíka ROS ako sú  $O^\bullet$  a  $HO^\bullet$  a  $HO_2^\bullet$  počas sterilizačného procesu. Tieto výsledky boli pozorované na povrchových vrstvách všetkých polymérov do hĺbky 0,65 mikrometrov. Pri PVC sa sledovala zvýšená drsnosť, u HDPE sa sledovala po sterilizácii zmesou kyslík+peroxid (ale nie po aplikácii samotného kyslíka ako plazmového plynu). Výsledky však naznačujú, že tieto zmeny sú len povrchové, nie objemové. Nakoniec sa pôsobenie plazmy skúmalo na PVC katétroch, pričom sa sledovala smrtiaca účinnosť RIE a ICP sterilizácie. Pre optimalizáciu podmienok sa skúmal vplyv vnútorného priemeru katétrov (1 – 7 mm), koncentrácia peroxidu vodíka (0 – 20 % a RF výkon (100 – 300 W) pre RIE aj ICP, pričom sa odpočítavali D-hodnoty (pozn. čas alebo dávka, po ktorých zostane len 10 % z kolónie). D-hodnoty sú významne ovplyvnené priemerom, koncentráciou peroxidu a rádiovýkvenčnou silou pre ICP aj RIE sterilizáciu. S klesajúcim priemerom sa dosiahla vyššia D-hodnota, čo môže byť vysvetlené nižšou generáciou ROS alebo ich nižšou difúziou cez menšie lúmeny katétrov. (de Oliveira et al., 2018)

Suganya a kol. (2016), navrhli mechanizmus pôsobenia plazmou na povrch PVC pomocou vzdušnej, Ar a  $O_2$  plazmy. Vplyvom kyslíkovej plazmy sa na PVC zavedie O-atóm do C-H väzieb PVC, čo vedie k tvorbe hydroxylových aduktov. Pri použití argónu ako plazmového plynu, prítomný vzduch môže vytvárať radikály PVC, ktoré podliehajú sekundárnej reakcii s atmosférickým kyslíkom. Tieto

radikály by mohli vystupovať dvoma cestami; na začiatku stratia vodu (dehydrogenácia)  $\text{H}_2\text{O}$  (H z jednej -OH skupiny sa spojí s druhou -OH skupinou a vznikne molekula vody), pričom vznikne karbonylová zlúčenina. Druhou možnosťou výstupnej cesty radikálov je reakcia preskupenia, pri ktorej dochádza k štiepeniu reťazca, pričom vzniká skupina  $\text{COOH}$ , ako je uvedené v navrhovanom mechanizme. Preto sa na povrchu PVC po plazmovej úprave vytvárajú skupiny  $\text{C}=\text{O}$  (karbonyl),  $\text{COOH}$  (karboxylová kyselina) a  $\text{OH}$  (hydroxyl). (Sungaya, 2010)

Song a kol. (2023) navrhli nasledovný možný mechanizmus dechlorácie za pôsobenia dusíkovej plazmy na PVC: počas procesu vystavenia PVC nízкотеплотnej plazme aktívne zložky ako elektróny,  $\text{N}_2^+$ , a druhé kladné pásmo  $\text{N}_2$  rozkladajú PVC polymér na paletu medziproduktov vrátane reťazových uhl'ovodíkov a chl'ovaných 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 arómatov môžu produkovať chl'ované uhl'ovodíky a aromáty. (Song et al., 2023)

## 4.2 Polyuretány

PUR polyméry sa môžu vyskytovať v rôznej forme, a to ako pružné a tuhé peny, zosieťované a lineárne termoplastické elastoméry, nátery, lepidlá a vlákna. (Damjanović et al., 2023) Vo všeobecnosti sa používajú na výrobu hračiek, imitácií kože, športového náradia, obalov, textílií a polstrovaní. (Damjanović et al., 2023) PUR je jeden z najvýznamnejších a najstarších syntetických polymérov vyskytujúcich sa v umeleckých dielach, umelci ho začali používať od 60. rokov 20. storočia, kedy bol rozšírený v priemyselnej výrobe každodennej potreby. Polyuretány sa stali atraktívne pre ich zvláštne a inovatívne vlastnosti ako ľahkosť a mäkkosť. Problémom je však obmedzená trvanlivosť PUR pien, 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) PUR peny (často využívané v umeleckých dielach) patria medzi najmenej stabilné syntetické polyméry. Podliehajú fotooxidácii a hydrolýze. V závislosti od použitého polyolového základu existujú peny esterového a éterového typu, pričom prvé sú náchylnejšie na hydrolýzu a druhé na fotooxidáciu. Okrem svetla sú dôležitými degradačnými faktormi aj vlhkosť a teplota. Pokiaľ ide o biologické faktory, PUR patrí medzi typy polymérov s najmenšou odolnosťou voči mikroorganizmom. (Damjanović et al., 2023) Prístupnosť polyesteru k biodeteriorácii závisí od organickej kyseliny použitej na jeho zloženie: adipáty, sebakáty a kaproáty sa považujú za degradovateľné a existuje množstvo organizmov produkujúcich esterázy a hydrolázy, enzýmy, ktoré rozkladajú estery, resp. hydrolyzujú ich väzby. Enzýmy proteáza, lipáza a esteráza z aeróbnych a anaeróbnych baktérií napádajú uretánové väzby a polyesterové segmenty. *P. fluorescens*, *P. chlororaphis* a *C. acidovorans* produkujú extracelulárne a termostabilné enzýmy degradujúce polyesterové segmenty. Baktérie rodov *Bacillus* a *Micrococcus*, ako aj huba *Aspergillus fumigatus* môžu degradovať polyuretán. (Shimao, 2001; Zmeu & Bosch-Roig, 2022) Bruner a kol., 2018 testovali 12 druhov húb na degradáciu PUR, pričom najúčinnjšou hubou na degradáciu PUR bolo *Cladosporium cladosporioides*, ďalej sa degradačný efekt prejavil pri *Xepiculopsis graminea*, *Penicillium griseofulvum* a *Leptosphaeria sp.* Z bežných saprofytov to boli *Agaricus bisporus*, *Marasmius oreades* a *Pestalotiopsis microspora*. (Brunner et al., 2018)

Všeobecné odporúčania pre skladovanie sú nasledovné: teplota pod 20 °C, relatívna vlhkosť vzduchu medzi 50-55 %, čo najmenej svetla (do 50 luxov na výstavách), bez UV žiarenia, vetranie, pri oddelenom skladovaní objektov. (Damjanović et al., 2023)

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

Simmons a kol. (2006) skúmali sterilizáciu komerčných polyuretánov (PUR na báze siloxánu a polyéterový PUR) pomocou plynovej plazmy – Sterrad<sup>®</sup>, pričom sledovali zmeny ich chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností. Tieto výsledky boli porovnané s degradáciou po vystavení EtO či  $\gamma$ -žiareníu. Vo všeobecnosti sa PUR na báze siloxánu javil ako stabilnejší voči sterilizačným procesom. Pri polyméry na báze polyéteru FTIR analýza naznačovala degradáciu mäkkého segmentu, ďalšie analýzy naznačovali sieťovacie reakcie. Autori označili proces Sterrad<sup>®</sup> ako mimoriadne agresívnu formou sterilizácie z hľadiska degradácie materiálu. PUR na báze siloxánu bol tiež nepriaznivo ovplyvnený procesom Sterrad<sup>®</sup>, ale v menšej miere ako materiál na báze polyéteru. Povrchové jamky, stuhnutie a účinky na molekulovú hmotnosť naznačujú, že dochádzalo 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). Pri porovnaní s inými sterilizačnými metódami sa ukázalo, že všetky nepriaznivo ovplyvňovali PUR na báze polyéteru, pre PUR na báze siloxánu sa zase ako najvhodnejší proces javilo použitie EtO. (Simmons et al., 2006) Therheyden a kol. (2000) došli k podobným záverom. Pomocou procesu Sterrad<sup>®</sup> 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 porovnávaní metód (EtO,  $\gamma$ -žiarenie, Sterrad<sup>®</sup>) zvolili ako najvhodnejšiu sterilizáciu EtO ( hlavne pre PUR). (Terheyden et al., 2000) V iných štúdiách (Meijs et al., 1993; Tanzi et al., 1997), kde polyuretán bol vystavený len peroxidu vodíka

bez plazmového procesu tiež sledovali degradáciu polyéteru.

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. Podľa De Nardo a kol. (2010) sterilizácia plazmou (Sterrad®) nemala žiadny efekt na objemové chemické alebo termomechanické vlastnosti, hoci sa trochu zvýšila otvorená porozita (De Nardo et al., 2010) Bertoldi a kol. (2015) zase pozorovali pri procese Sterrad® iba zmenu separácie fáz (mäkký a tuhý segment PUR) bez žiadnych alebo výrazných zmien fyzikálno-morfologických či mechanických vlastností. (Bertoldi et al., 2015) Naopak pri sterilizovaní biodegradovateľných PUR materiálov s rôznymi vlastnosťami (hydrofilný a hydrofóbny) (Gorna & Gogolewski, 2003) sa ukázalo, že Sterrad® proces nepriaznivo ovplyvňuje práve hydrofilný 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, ktoré boli okrem komerčného procesu sterilizované aj RF kyslíkovou, amoniakovou a CO<sub>2</sub> plazmou. Je nutné však podotknúť, že pri takýchto podmienkach (30 minút, 200 W) nebola sterilizácia účinná.

Zaujímavá je práca, v ktorej vystavujú PUR argónovej plazme pri nízkom tlaku a čase od 30 do 300 sekúnd. Ide o materiál pozostávajúci z mäkkého (vrchná 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. (Morozov et al., 2021)

Chen a kolektív (2017) zase skúmali vplyv RF argónovej a dusíkovej plazmy na polyuretánmetakrylát (PUMA), pričom sa pri oboch typoch plazmy pozorovala oxidácia a zavedenie dusíkových funkčných skupín. Pri argónovej plazme tento jav nastal 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 ošetrované dusíkovou plazmou starli pomalšie. U vzoriek ošetrovaných argónovou plazmou sa taktiež pozorovalo starnutie, avšak iba do určitého času, kde došlo k zastaveniu poklesu polarizácie pre možné zosieťovanie polyméru aktivovanými druhmi inertného plynu. (T. F. Chen et al., 2017)

Zandén a kol. (2012) a Komez a kol. (2018) upravovali PUR materiály kyslíkovou plazmou, pričom v prvom prípade išlo o vlákna pripravené elektrospinningom. PUR na báze polyéteri. 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. (Zandén et al., 2012) V druhej spomínanej práci (Komez et al., 2018) skúmali rôzne podmienky pre kyslíkovú plazmu (kombinácie času a výkonu sú uvedené v tabuľke), pričom sledovali len hydrofilné vlastnosti pre ďalšie využitie v biomedicíne. Ukázalo sa, že došlo k nasýteniu aktivácie pre PUR, ktorého tvrdý segment pozostával z aromatického izokyanátu (4,4'-metyldifenyl-diizokynát), už pri najmiernejších podmienkach – 50 W a 3 minúty.

Mrad a kol. (2010) porovnávali zmeny na komerčnom PUR na báze polyéteri pozorované po ošetrovaní dusíkovou NTP a elektrónovým lúčom, pričom sledovali degradáciu reťazca (rozvetvenie, štiepenie, siet'ovanie), reorganizáciu tvrdého a mäkkého segmentu, degradáciu aditív a povrchové modifikácie (indukované plazmou). Použili pulzné koronové výboje pri atmosférickom tlaku a napätí okolo 10 kV, frekvencii 10 kHz a strednom výkone 15 W, s prietokom dusíka 40 L/min, pričom sa plazma aplikovala na povrch PUR katétrov v čase od 10 do 150 min. Povrch katétra sa skúmal do hĺbky 1 – 2  $\mu\text{m}$  pomocou ATR-FTIR a jeho objem pomocou analýzy v transmisnom režime liatych PUR filmov. Ani pri plazme,

ani ožarovani sa nepozorovali žiadne významne rozdiely v spektrách v porovnaní s pôvodnými vzorkami. Rozdiely absorbancie charakteristických pásov éterových a uretánových väzieb sa študovali v porovnaní s referenčným pásom pripadajúcim arómátom. Nepozorovali sa žiadne zmeny pomerov absorbancie pásov po plazme alebo ožarovani. Rozdiel sa však pozoroval pri degradácii antioxidantov, ktorý nastal po ožarovani e-lúčom. Beta žiarenie bolo napokon vyhodnotené ako nevhodné pre takúto vzorku, kým plazma nespôsobila degradáciu objemu vzorky ani aditív (jednalo sa o povýbojovú oblasť). Došlo však k obohateniu povrchu o polárne skupiny (O a N) a vyhladenie povrchu, čo mohlo byť zapríčinené selektívnym útokom plazmy na mäkký segment polyméru. (Mrad et al., 2010)

Chen a kol. (2012) použili úpravu atmosférickou plazmou (zmesi He a N<sub>2</sub>) na zlepšenie hydrofilnosti povrchu netkanej textílie z termoplastického polyuretánu (TPU) pri zachovaní hydrofóbnosti zadnej strany materiálu. Zlepšená zmáčavosť materiálu sa pripisovala vzniku skupín obsahujúcich kyslík, ako sú C-O a O-C=O, na plazmou upravenom povrchu TPU. (K.-S. Chen et al., 2012)

Fatkullina a kol. (2022) skúmali materiál z vrstiev plsti (netkaný materiál bola 100 % ovčia vlna) a gummy zlepených PUR lepidlom a jeho úpravu NTP z vnútornej strany materiálu pre zvýšenie polarity (odmastenie povrchu, zvýšenie pórovitosti plsti, štruktúrna zmena vo vláknach) a dodanie antibakteriálnych vlastností. Použila sa nízkotlaková plazma (23 Pa) pri výkone 1,5 kW a čase 6 minút. (Fatkullina et al., 2022)

Burdikova a kol. (2021) skúmali vplyv ošetrovania aramidových vlákien plazmou na vlastnosti PUR kompozitov, pričom PUR predstavoval matricu týchto komponentov. Išlo o vzdušnú a dusíkovú plazmu pri nízkom tlaku (22 – 25 Pa), čase 2 – 5 minút a výkone výbojov 900 – 1500 W, pričom spotreba plazmotvorného plynu bola 1500 cm<sup>3</sup> / min. Podľa výsledkov najpevnejšie väzby na rozhraní vlákna a PUR vznikli pri pôsobení vzduchu plazmou počas 2 minút pri výkone 900 W a 5 minút pri výkone 1500 W. Najvyššia hodnota pevnosti bola zaznamenaná pri vystavení výkonu 1000 W počas 5 minút. Sledoval sa vplyv nabitých iónov dusíka pri tvorbe nových väzieb na rozhraní aramidové vlákno - PUR. Použitie ošetrovania plazmou umožnilo



zvýšiť pevnostné charakteristiky PUR systémov. Modifikácia v dusíkovej atmosfére zvýšila pevnosť matrice až o 16 %. Výsledkom bolo výrazné zvýšenie fyzikálnych a mechanických charakteristík týchto kompozitov. (Burdikova et al., 2021)

Takisto Mrad a kol. (2011) sterilizovali PUR katétre dusíkovou NTP, pričom išlo o polyéteruretán s obsahom aditív. Plazma bola použitá pri nasledovných podmienkach: napätie 10 kV, frekvencia 10 kHz, výkon 15 W pri atmosférickom tlaku a s prietokom 40 l/min. Vzorky boli sterilizované v post výbojovej oblasti počas doby 40 alebo 100 minút. Sledovala sa zmena kontaktného uhla a povrch sa analyzoval pomocou XPS, zmeny objemových vlastností sa skúmali pomocou DSC či XRD. Autori predpokladajú, že práve prechody aditív (ako relaxácia alebo tavenie) môžu riadiť proces starnutia vzoriek. (Mrad et al., 2011)

Dejun a kol. (1992) skúmali povrchové modifikácie PUR pomocou NTP, pričom použili Ar a N<sub>2</sub> plazmu s prietokom 30 ml/min a výkone 100 W pri časoch v rozmedzí 2 až 15 min, pričom išlo o nízkotlakovú plazmu. Merali zmáčavosť pomocou kontaktného uhla, ktorý klesal so zvyšujúcim sa časom pôsobenia plazmy. Pri N<sub>2</sub> plazme došlo pri čase 10 min k saturácii povrchu a kontaktný uhol sa pri zvýšenom čase (15 min) nemenil. Pri Ar plazme sa saturácia pozorovala už pri čase 2 min. Žiadne výrazne zmeny v povrchovej morfológii neboli pozorovateľné pri SEM analýze. XPS analýza potvrdila povrchové zmeny (rozklad COO väzieb), hoci ATR-FTIR analýza nezaznamenala žiaden nové funkčné skupiny. Nedošlo k zvýšeniu obsahu radikálov na vzorke. (Dejun et al., 1992)

## 4.3 Polyetylén

Polyetylén (PE) je termoplastický polymér, ktorý má dobrú mechanickú pevnosť a pružnosť, nízku priepustnosť vodných pár, ľahkú spracovateľnosť a veľkú chemickú odolnosť (dôsledok uhl'ovodíkového charakteru a vysokej kryštalinity). (Damjanović et al., 2023) LDPE (nízkohustotný PE) je súčasťou umeleckých diel a artefaktov, avšak v zbierkach umenia môže byť zastúpená aj vysokohustotná forma (HDPE), ako v nedávnom príklade landartovej inštalácie „Plávajúce móla" Christa

a Jeanne-Claude, ktorú tvoria kocky z HDPE. (Manfredi et al., 2016) Počas starnutia LDPE aj HDPE vykazujú tvorbu trhlín a zmenu rozmerov. Pri pobyte v muzeálnom prostredí je primárnym procesom degradácie PE fotooxidácia. Úroveň UV stability konkrétneho polyetylénu závisí od jeho kryštalinity, pridaných stabilizátorov a výrobného procesu. Všeobecné odporúčania na uchovávanie sú tieto: teplota  $18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relatívna vlhkosť vzduchu  $55\% \pm 3\%$ , osvetlenie do 50 - 100 luxov pre farebné priesvitné a do 150 luxov pre farebné nepriehľadné predmety, UV žiarenie pod  $75\text{ }\mu\text{W}/\text{lm}$ . PE používa sa aj ako obalový materiál pre iné múzejné predmety. (Damjanović et al., 2023) PE s krátkymi a občas rozvetvenými reťazcami nie je vo svojej čistej forme náchylný na biodeterioráciu, avšak formy s vysokou a nízkou hustotou (HDPE a LDPE) môžu byť cieľom bakteriálnych druhov *Pseudomonas* sp. a *Pseudomonas aeruginosa*. Na LDPE môžu pôsobiť aj larvy chrústovitého hmyzu *Zophobas* a na obidva druhy huby *Aspergillus flavus*. (Zmeu & Bosch-Roig, 2022)

Na úpravu nízkohustotného (LDPE) a vysokohustotného (HDPE) polyetylénu sa najčastejšie používali kyslíková a argónová plazma s cieľom upraviť polaritu, resp. zmäčavosť povrchu pre ďalšie technologické aplikácie. Kyslíková plazma spôsobovala vyššiu oxidáciu (až oxidačnú degradáciu), pri argónovej plazme sa naopak 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 4.1. sú zase sumarizované podmienky a degradačné účinky rôznych typov plazmy na LDPE a HDPE, prípadne UHMWPE.

Goldman a Pruiž v práci z roku 1997 skúmali efekt nízkoteplotnej sterilizácie plazmou s parami peroxidu vodíka (Sterrad®) na UHMWPE v porovnaní so sterilizáciou  $\gamma$ -žiarením. Podľa výsledkov pri sterilizácii plazmovým procesom sa objemové vlastnosti nelíšili od pôvodnej vzorky, zlepšila sa odolnosť voči šíreniu

trhlín a prasklín spôsobených únavou materiálu a odolnosť voči opotrebovaniu. (Goldman & Pruitt, 1998)

Guimond a Wertheimer (2004) sa venovali povrchovej degradácii polyolefínov a tvorbe nízkomolekulových oxidovaných materiálov. LDPE bol vystavený 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 úprava povrchu LDPE žiarivými výbojmi pri atmosférickom tlaku bola sprevádzaná s výrazne menšou degradáciou a produkciou nízkomolekulových produktov ako koronové výboje. To je zapríčinené rozdielnymi mechanizmami interakcie s povrchmi. (Guimond & Wertheimer, 2004)

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. Koncentrácia aktívnych plazmových častíc, rýchlosť generovania týchto častíc a ich tok na povrch ošetrovaných 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 ( $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ), 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 funkčné skupiny alebo skupiny, ktoré sa nepreukázali predtým pre svoje nízke koncentrácie. Tokové hustoty UV fotónov, pozitívnych iónov a elektrónov v kyslíkovej plazme sa znižovali s tlakom, kým výťažok vodíka v podobe  $\text{H}_2$  a

H<sub>2</sub>O narastal. V doznievajúcej plazme sa už dvojité väzby a vodík formovali v menšej časti 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 vystavené povrchy neinteragovali s plazmou. Počas pôsobenia plazmy prebiehali súčasne dva konkurenčné procesy: leptanie a aktivácia povrchu. Množstvo inkorporovaného kyslíka na filme bolo nepriamo úmerné vzdialenosti vzorky od plazmových výbojov. Pri malých vzdialenostiach (menej ako 15 mm) dochádzalo k výraznému leptaniu povrchu. Sledovalo sa aj zvýšenie prietoku O<sub>2</sub> z 0 na 25 ml/min: so zvýšením sa prejavila 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<sub>2</sub> boli hodnoty drsnosti vždy oveľa vyššie ako drsnosť pôvodného povrchu. Hmotnostný úbytok plazmou upraveného povrchu sledoval lineárny nárast s prietokom O<sub>2</sub> a menil sa lineárne s časom pôsobenia plazmy. Povrch LDPE sa po ošetrovaní plazmou Ar alebo Ar-O<sub>2</sub> stal oveľa drsnejším. (Rich et al., 2014)

Kim a kolektív, 2023, skúmali degradáciu LDPE mikroplastov za použitia DBD výbojov. Na výpočet účinnosti leptania sa sledovala zmena hmotnosti 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 (CI). Počas počiatočného ošetrovania 0 až 40 min sa CI rýchlo zvyšoval, potom bola jeho hodnota úmerná dobe vystavenia plazme. Výsledok elementárnej však nesúhlasil 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 HDPE upraveného argónovou

a kyslíkovou plazmou, konkrétne kinetike modifikácii. Pozorované správanie pochádzalo z plazmy vo filamentárnom režime s vysoko energetickými elektrónmi počas vrcholov. Energetické hodnoty namerané touto technikou sa ukázali ako dostatočné na zmenu chemických väzieb prítomných v HDPE reťazci. Dochádzalo k štiepeniu povrchových väzieb a inkorporácii nových funkčných skupín. V tejto práci autori porovnávali intenzity XPS kyslíkových pásov s pásmi zaznamenanými pomocou FTIR. Na základe toho vyhodnotili, že modifikácia bola minimálna v štruktúre materiálu. Plazmové spracovanie zvýšilo drsnosť, čo bolo evidentnejšie pri argóne. Leptanie bolo spôsobené prevažne druhmi s vysokou kinetickou energiou, potvrdenou elektronickou teplotou, ktorá koliduje s povrchom HDPE a vytvára eróziu materiálu. Pozorovalo sa, že najvýznamnejšia drsnosť bola pre argónovú plazmu. Okrem toho bolo vyzdvihnuté, že keďže ide o DBD plazmu vo filamentárnom režime, koncentrácia plazmy v niektorých oblastiach vzorky prispievala kzosilneniu tohto účinku. (Neto et al., 2020)

Švorčík a kolektív (2006) študovali štrukturálne a kompozičné zmeny v orientovaných HDPE a LDPE po vystavení plazmovým argónovým výbojom. Analýzy SEM a AFM (mikroskopie atómaných síl) potvrdili morfológické zmeny u oboch polymérov a zmenu drsnosti. Po maximálnom čase vystavenia vzoriek plazme sa ukázalo, že povrchové morfológie vzoriek LDPE a HDPE výrazne líšia. Modifikovaný LDPE mal 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 objavili lamelárne 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  $\mu\text{m}$  pre LDPE a HDPE. Pri FTIR analýze sa pri nízkych časoch pozorovali len malé zmeny, výraznejšie zmeny nastali po 400 s. HDPE vytváral oxidovaných štruktúr na polymérom 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 zmáčavosti LDPE používaného na technické aplikácie vo forme filmu. V prvom stupni procesu sa na povrchu PE tvorili hydroperoxydy (táto fáza nebola pozorovaná pre použitie plazmy pre použitie krátkych expozičných časov), v ďalšom stupni rozklad hydroperoxidov podporoval tvorbu hydroxylových a alkylových radikálov, ktoré sa vyznačujú vysokou reaktivitou. Nakoniec sa na povrchu polyetylénu vytvorili polárne skupiny v dôsledku odstránenia atómov vodíka z polymérneho reťazca. ATR-FTIR analýza potvrdila vývoj polárnych skupín na povrchu LDPE, pričom ich obsah narastal s časom expozície. Taktiež sa pozorovalo zvýšenie drsnosti povrchu, čo podľa autorov mohol byť faktor ovplyvňujúci výsledok FTIR spektier. Hlavný príspevok nárastu polarity však autori pripísali funkcionalizácii povrchu. DSC analýzou sa potvrdzovalo rozbitie niektorých polymérnych reťazcov spôsobujúcich preusporiadanie polymérnych reťazcov prítomných na povrchu polyméru. Neošetrené vzorky a vzorky krátkodobo ošetrené plazmou vykazovali veľkú podobnosť v tvare ich kalorimetrickej krivky a nepozorujú sa žiadne dôležité zmeny kryštalinity. Avšak so zvyšujúcim sa časom expozície O<sub>2</sub> plazme sa tvar krivky výrazne menil, a to pre vznik nového píku spôsobeného zmenami v kryštalickej štruktúre PE. Aj v tejto práci sa sledoval leptací účinok pomocou sledovania straty hmotnosti – tá sa prejavila ako funkcia času expozície materiálu v O<sub>2</sub> plazme. AFM analýza taktiež ukazuje, že drsnosť povrchu sa s časom expozície mierne zvyšovala. (Sanchis et al., 2006)

V práci od Šourkovej a kol. (2018) vystavili nízko tlakovej vzdušnej plazme PE granule. Plazma bola charakterizovaná pomocou emisnej optickej spektroskopie, materiál bol skúmaný pomocou XPS, kde sa nepozoroval žiadny dusíkový pík pre vyššiu afinitu reakcií s kyslíkovými atómami a nedostatku dusíkových atómov prítomných v plazmovom reaktore. XPS analýza potvrdila oxidáciu povrchu.

Pri kvantifikácii koncentrácie prítomných skupín sa dostali nasledovné výsledky: C – C 88,5 %, C – O 4 %, C = O 2,6 % a O = C – O 3,5%. Nebola pozorovaná žiadna odchýlka v morfológii povrchu pomocou AFM, ale keďže išlo o granule s pôvodným drsným povrchom, zmeny by boli ťažko pozorovateľné. Podľa výsledkov, parametre plazmy nezáviseli veľmi od tlaku v komore a boli prakticky nezávislé od prietoku plynu cez reaktor. (Šourková et al., 2018)

Ibis a kol. (2016) sledovali antibakteriálnu aktivitu, ktorú získal UHMWPE po sterilizácii NTP, pričom vzorové mikroorganizmy bol *S. aureus* a *E. coli*. Skúmali sa disky (10 mm priemer, hrúbka 3 mm) umiestnené od elektródy vo vzdialenosti 2 mm pri frekvencii 2,5 kHz, napätí od špičky k špičke 31 kV, doba pulzov 10  $\mu$ s, čo dávalo hustotu energie 0,29 W/cm<sup>2</sup>. Po 3 minútach pôsobenia plazmy sa pozorovala deaktivácia mikroorganizmov 95 %, pričom do tohto času nedochádzalo k významným zmenám deaktivácii baktérií. Potvrdila sa schopnosť plazmy rozrušiť integritu biofilmov a predchádzať ich tvorbe, čo sa pripísalo RNOS. V tejto práci pozorovali zvýšenie polarizácie, čo ďalej zvažovali ako jeden z dôvodov mechanizmu prevencie tvorby biofilmov. 10 minútové vystavenie UHMWPE plazme redukovalo nárast biofilmov *E.coli* o 22% a *S. aureus* o 48 %. Autori spomenuli, že pre kovové materiály dochádzalo k efektívnejšiemu získaniu antimikrobiálnych aktivít než pre UHMWPE, čo môže byť zapríčinené dielektrickými vlastnosťami materiálu. (Ibis et al., 2016)

Podľa Rodrigues a kol. (2019) sa parametre ako zmes plynov, teplota, tlak, výkon a čas výboja musia voliť podľa skúmaného materiálu. Vo svojej práci sa zamerali na funkcionalizáciu UHMWPE nízkotlakovou kyslíkovo-vodíkovou plazmou. Nízkotlaková RF plazma bola nastavená v dutej katóde, pričom optimálnu kombináciu skúmaných parametrov (reakčný čas, výkon a zmes plynov – obsah vodíka v objeme) zisťovali pomocou plánovaného experimentu. Extrémne hodnoty výkonu zohľadňovali minimálny výkon, pri ktorom sa výboj zapáli, s hustotou 0,5 W cm<sup>-2</sup>, a maximálny výkon pred dosiahnutím teploty 100 °C na povrchu vzorky, pri hustote výkonu 1,3 Wcm<sup>-2</sup>. Čas zohľadňoval minimálny čas na stabilizáciu RF výboja a maximálny čas na základe predchádzajúcich experimentov. Pri zmesiach s kyslíkom sa pozorovalo zníženie drsnosti povrchu. Rovnako na zmenu drsnosti má vplyv aj výkon (pri

rovnakom čase a zmesi), zvýšenie výkonu viedlo k zníženiu drsnosti. Sterilizácia bola účinná pri krátkom čase s nízkymi výbojmi, pričom sa nemenil stupeň kryštalinity a nedošlo k oxidácii povrchu do takej miery, že by mohlo dôjsť k zhoršeniu mechanických vlastností (výnimky boli časy kratšie ako 10 min alebo výkon nižší ako 20 W). Z hľadiska sterilizácie a zmeny zrnitosti (čo súvisí aj ďalej s biokompatibilitou) boli za najlepšie podmienky zvolené: čas 15 min, výkon 27 W, obsah kyslíka 20 %.(Rodrigues et al., 2019)

Puligundla a spol. (2016) sa zamerali na sterilizáciu PE (a iných typov) obalových materiálov, pričom skúmané patogény boli *E. coli* a *Salmonella typhimurium* a *S. aureus*, ktoré sú viazané na povrch bežných obalových materiálov. Výsledky preukázali zníženie životaschopnosti patogénov v závislosti od času, pričom *S. aureus* bol menej citlivý na deaktiváciu vyvolanú plazmou. V tejto práci podľa trendov deaktivácie rôznych patogénov na rôznych povrchoch usúdili, že deaktivácia vyvolaná DBD silne závisí od morfológie a štruktúry baktérií. Mikroskopia ukázala, že na povrchu všetkých testovaných obalových materiálov nedošlo po vystavení DBD plazme k žiadnym vizuálne pozorovateľným zmenám. Taktiež sa nepreukázali žiadne zmeny drsnosti povrchu fólií a nebolo pozorované ani tepelné zmršťovanie. Pri pôsobení DBD plazmy sa zaznamenal výrazný nárast povrchových teplôt testovaných obalových materiálov v závislosti od času, pri čase 10 minút sa na povrchu všetkých testovaných materiálov zaznamenal viac ako dvojnásobný nárast teploty z počiatočných 20 °C. Medzi testovanými obalovými materiálmi sa však maximálne povrchové teploty v konkrétnom čase expozície výrazne líšili. Najvyšší nárast bol zaznamenaný pri nylonovom materiáli a najnižší nárast bol pozorovaný pri sklenenom materiáli pri všetkých dobách expozície. Všetky namerané maximálne povrchové teploty však boli nízko pod teplotou topenia testovaných obalových materiálov. Taktiež sa významne nezmenila pevnosť v ťahu obalových materiálov vystavených DBDP v porovnaní s kontrolnými vzorkami. Dosiahla sa až 4-log/cm<sup>2</sup> redukcia *E. coli* za 10 min. Keďže plazma bola generovaná pomocou vzduchu, hlavnú úlohu pri deaktivácii mohli zohrávať reaktívne chemické formy plazmy, ako sú ROS, RNS a ozón. (Puligundla et al., 2016)



Perni a kol. (2012) demonštrovali použitie studenej atmosférickej plazmy ( $\text{He}/\text{O}_2$ ) na zvýšenie odolnosti UHMWPE voči opotrebovaniu. Ramanova spektroskopia ukázala vznik nových píkov naznačujúcich väzby s dusíkom, avšak plazma neovplyvnila kryštalinitu UHMWPE. Na povrchu neboli zaznamenané kyslíkové skupiny, hoci boli excitované formy kyslíka prítomné v plazme, pravdepodobne v porovnaní s formami dusíka v nižšej koncentrácii. Rovnako sa nezmenila ani topografia. Menila sa tuhosť a pružnosť, avšak tie zmeny sa zmenšovali smerom od povrchu k objemu, kde boli rovnaké ako u neupravených vzoriek. (Perni et al., 2012)

Ataefard a kol. (2008) skúmali efekty rôznych parametrov úpravy LDPE pomocou plazmy za použitia rôznych plazmotvorných plynov (ako  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  a  $\text{CO}_2$ ), pričom išlo o LDPE bez aditív. Použili RF plazmu s rôznymi časmi a výkonmi (uvedené v tabuľke č. 4.1). Podľa výsledkov zvýšenie času pôsobenia plazmy viedlo k nelineárnemu zníženiu kontaktného uhla, zmena výkonu sa prejavila podobne – tu sú však výsledky dôraznejšie pre Ar a  $\text{N}_2$ . Rôzne typy plazmy mohli mať za dôsledok rôzne zdrsnenie pre tvorbu rozdielnych polárnych skupín, ktoré majú rôzne tendencie zabárat' sa do objemu. Prvotné štádium úpravy LDPE bola hydroperoxidácia, ktorá bola charakterizovaná krátkou indukčnou dobou a veľkým nárastom povrchovej voľnej E. Za tým nasledovalo štiepenie vzniknutých hydroperoxidov za uvoľnenia reaktívnych hydroxy a alkoxy radikálov sústredených na rôznych uhlíkových atómoch. Tieto radikály eliminovali vodíkové atómy z reťazca za vzniku karboxylových a karbonylových radikálov. Nakoniec sa na povrchu LDPE takýmto spôsobom odstránenia vodíkových atómov formovali polárne skupiny. Polárne skupiny zavedené spomenutými plynmi pozostávali podľa ATR-FTIR analýzy (tieto spektrá sa merali po 15 dňoch pre umožnenie reorientácie vytvorených skupín) z karboxylových, karbonylových a hydroxylových skupín.  $\text{N}_2$  plazma zaviedla amidové a nitrylové skupiny. Prítomné boli karbonylové skupiny, hydroxylové skupiny a alkoholové koncové skupiny ( $\text{CO}^\cdot$ ). Pre  $\text{CO}_2$  plazmu sa vytvárajú podobné funkčné skupiny ako pri  $\text{O}_2$  plazme s väčším obsahom  $\text{CO}^\cdot$  skupín a menším obsahom  $\text{C}=\text{O}$  skupín. Autori zdôraznili, že voľné radikály mali dlhú životnosť a niektoré funkcionalizačné reakcie

môžu nastať aj po ukončení úpravy plazmou, hlavne ak je vzorka vystavená okolitému vzduchu. Pri porovnaní leptacieho efektu pomocou SEM sa ukázalo, že drsnosť narastala v poradí  $Ar > N_2 > O_2 > CO_2$ . Ar a  $N_2$  boli silnejšie v zavedení drsnosti bombardovacím mechanizmom pre vysoké metastabilnú energiu a vysoký ionizačný potenciál. U všetkých vzoriek sa pozoroval pokles kryštalinity. (Ataefard et al., 2008)

Kuvaldina a kol. (2007) skúmali oxidáciu a degradáciu PE v argónovo-kyslíkovej plazme. Išlo o DC výbojovú plazmu pri tlaku 30 – 300 PA, výbojovom prúde 20 – 80 mA a lineárnej rýchlosti prietoku plynu 30 cm/s. Čas bol 10 minút. PE filmy mali hrúbku 100  $\mu$ m. Povrch PE bol študovaný viacnásobne zoslabenou celkovou vnútornou odrazovou IR spektroskopiou s Fourierovou transformáciou (MATIR). Čas medzi extrakciou vzorky z reaktora a meraním nebol dlhší než 10 min. Účinok  $O_2$  alebo Ar- $O_2$  plazmy mal za dôsledok oxidačnú degradáciu PE, pričom hlavnými produktmi boli CO a  $CO_2$  molekuly pri nízkych a vysokých koncentráciách kyslíka, pri čistom argóne to boli  $H_2$  a CO molekuly. Rýchlosť oxidačnej degradácie preukázal malé maximum pri obsahu argónu 20 – 30 % a potom monotónne klesala ako obsah argónu v počiatočnej zmesi sa zvyšoval. Pri všetkých zmesiach IR spektrá pri skúmaní PE zaznamenali prítomnosť OH väzieb a karbonylových skupín. Pozorovalo sa aj formovanie vinylových a transvinylových dvojitéch väzieb. Rýchlosť uvoľnenia kyslíka v plynných leptacích produktoch sa rovnala rýchlosti konzumácie kyslíka z plynnej fázy – to značí, že interakcie majú za dôsledok hlbokú degradáciu polymérneho reťazca s formovaním jednoduchých molekúl ako konečných produktov. Rýchlosť spotreby kyslíka klesla iba o 30 % pri znížení obsahu kyslíka zo 100 % na 50 %. Experimentálne výsledky indikujú, že použitie  $O_2$ -Ar zmesi ako plazmového plynu umožňuje oxidovať povrch PE s rovnakou účinnosťou ako  $O_2$  plazma, ale s menšou oxidačnou degradáciou. Zriedenie plynnej zmesi kyslíkom argónom znížilo rýchlosť degradácie materiálu pri obsahu argónu vyššom než 30 % (Kuvaldina et al., 2007)

## 5 Záver

Degradácia syntetických materiálov v zbierkach súčasného umenia je neprehliadnuteľný problém, ktorému je potrebné sa venovať. Okrem degradácie spôsobenej činiteľmi ako kyslík alebo svetlo nemožno zanedbať aj mikrobiologický faktor – huby, baktérie a dokonca aj niektoré typy hmyzu dokážu poškodiť takéto objekty.

Cieľom tejto práce bolo priblížiť nízкотеплотnú plazmu, faktory ovplyvňujúce jej vlastnosti, a tým aj účinnosť sterilizácie, a spracovať zdroje venujúce sa aplikácii NTP (ideálne s cieľom sterilizácie) na syntetické polyméry, konkrétne PVC, PE a PUR.

Sterilizáciou takýchto materiálov pomocou NTP sa zaoberajú hlavne v oblasti medicíny a biomedicíny, pričom však sa v tomto odvetví často ešte používajú komerčné procesy ako Sterrad alebo Plazlyte, chemické procesy, v ktorých sú hlavnými sterilizačnými činidlami chemické lázky ako peroxid vodíka a plazmy slúži iba na odnášanie produktov reakcie. Taktiež sa autori dopodrobna nevenovali parametrom plazmy a ich synergickým alebo antagonistickým efektom (okrem jedného plánovaného experimentu sledujúceho sterilizáciu), skôr sledovali rozdiel v použitých plazmotvorných plynov, vplyv času a výkonu. Taktiež sa nevenovali stabilite upravené polyméru z dlhodobého hľadiska – ako sa líši starnutie takto modifikovaného materiálu od starnutia neopracovanej vzorky.

Na základe týchto výsledkov z literárnej rešerše bol zostavený predbežný plán experimentu, pričom sa bude sledovať degradačný, sterilizačný a konzervačný účinok NTP na modelových vzorkách. Optimálne podmienky by potom boli aplikované na reálnych vzorkách.

# Zoznam použitej literatúry

- A A Kuznetsova, Dmitrii G Knorre, & Olga S Fedorova. (2009). Oxidation of DNA and its components with reactive oxygen species. *Russian Chemical Reviews*, 78(7), 659. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n07ABEH004038>
- 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>
- Adler, S., Scherrer, M., & Daschner, F. D. (1998). Costs of low-temperature plasma sterilization compared with other sterilization methods. *The Journal of Hospital Infection*, 40(2), 125–134. [https://doi.org/10.1016/s0195-6701\(98\)90091-3](https://doi.org/10.1016/s0195-6701(98)90091-3)
- Affatato, S., Bordini, B., Fagnano, C., Taddei, P., Tinti, A., & Toni, A. (2002). Effects of the sterilisation method on the wear of UHMWPE acetabular cups tested in a hip joint simulator. *Biomaterials*, 23(6), 1439–1446. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00265-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00265-4)
- Allen, N. S., & Edge, M. (1992). *Fundamentals of polymer degradation and stabilization*. Springer Science & Business Media.
- Allsopp, D., Seal, K. J., & Gaylarde, C. C. (2008). *Introducción al biodeterioro*. Acribia.
- Amobonye, A., Bhagwat, P., Singh, S., & Pillai, S. (2021). Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes. *Science of The Total Environment*, 759, 143536. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143536>
- Anachkov, M. P., Rakovsky, S. K., Shopov, D. M., Razumovskii, S. D., Kefely, A. A., & Zaikov, G. E. (1986). Study of the kinetics and mechanism of the increase in the molecular mass of EPDM-rubber during ozonolysis in solution. *Polymer Degradation and Stability*, 14(3), 189–198.

- Anachkov, M. P., Rakovsky, S. K., Stefanova, R. V., & Shopov, D. M. (1987). Kinetics and mechanism of the ozone degradation of nitrile rubbers in solution. *Polymer Degradation and Stability*, 19(4), 293–305.
- Anderson, J. C., & Reese, C. B. (1960). Photoinduced Fries rearrangement. *Proc. Chem. Soc.*, 217(85), 521–526.
- Andoh, C. N., Attiogbe, F., Bonsu Ackerson, N. O., Antwi, M., & Adu-Boahen, K. (2024). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: An analytical technique for microplastic identification and quantification. *Infrared Physics & Technology*, 136, 105070. <https://doi.org/10.1016/J.INFRARED.2023.105070>
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605.
- Angell, C. A. (1995). Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206), 1924–1935.
- Arjunan, K. P., Sharma, V. K., & Ptasinska, S. (2015). Effects of atmospheric pressure plasmas on isolated and cellular DNA-a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(2), 2971–3016. <https://doi.org/10.3390/ijms16022971>
- Ataefard, M., Moradian, S., Mirabedini, M., Ebrahimi, M., & Asiaban, S. (2008). Surface properties of low density polyethylene upon low-temperature plasma treatment with various gases. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28(3), 377–390. <https://doi.org/10.1007/s11090-008-9126-2>
- Baraldi, A., Comelli, G., Lizzit, S., Kiskinova, M., & Paolucci, G. (2003). Real-time X-ray photoelectron spectroscopy of surface reactions. *Surface Science Reports*, 49(6–8), 169–224. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(03\)00013-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(03)00013-X)
- Bell, J., Nel, P., & Stuart, B. (2019). Non-invasive identification of polymers in cultural heritage collections: evaluation, optimisation and application of portable FTIR (ATR and external reflectance) spectroscopy to three-dimensional polymer-based objects. *Heritage Science*, 7(1), 95. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0336-0>
- Bellus, D. (1971). *Advan. Photochem*, 8, 109.
- Berna, F. (2017). FTIR Microscopy. In *Archaeological Soil and Sediment Micromorphology* (pp. 411–415). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118941065.ch39>
- Berrebi, M., Fabre-Francke, I., Fichet, O., & Lavédrine, B. (2012). DEVELOPMENT OF A NEW POLYMER GLASSES FOR CULTURAL HERITAGE WITH ENHANCED

ABRASION AND ULTRAVIOLET PROTECTION. *POPART: Preservation of Polymer Artefact in Museum Collections*.

- Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101(2), 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>
- 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>
- Blaga, A. (1980). Deterioration mechanisms in weathering of plastic materials. In *Durability of Building Materials and Components*. ASTM International.
- 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>
- Bolland, J. L. (1949). Kinetics of olefin oxidation. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 3(1), 1–21.
- 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>
- Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A. M., Lemaire, J., Sancelme, M., & Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 441–452.
- 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>
- Bozzola, J. J., & Russell, L. D. (1999). *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. Jones & Bartlett Learning.
- 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)
- Briggs, D. (1990). Practical surface analysis. *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1, 151–152.
- Brunner, I., Fischer, M., Rüthi, J., Stierli, B., & Frey, B. (2018). Ability of fungi isolated from plastic debris floating in the shoreline of a lake to degrade plastics. *PLoS ONE*, 13(8), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0202047>

- Burdikova, T. V., Yanov, V. V., Ivshin, S. S., & Zenitova, L. A. (2021). *THE INFLUENCE OF PLASMA TREATMENT OF ARAMID FIBER ON THE*. 22(4), 450–456.
- Burgess, A. R. (1953). In *Natl. Bur. Stds (USA)* (p. 149).
- Burnstock, A., & Jones, C. (2000). *Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings*. (D. C. Creagh & D. A. B. T.-R. in A. and A. Bradley, Eds.; pp. 202–231). Elsevier Science B.V. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50056-0>
- CAHN, R. W., & LIFSHIN, E. B. T.-C. E. of M. C. (Eds.). (1993). A (pp. 1–41). Pergamon. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-040603-9.50013-X>
- Cai, Z., Li, M., Zhu, Z., Wang, X., Huang, Y., Li, T., Gong, H., & Yan, M. (2023). Biological degradation of plastics and microplastics: A recent perspective on associated mechanisms and influencing factors. *Microorganisms*, 11(7), 1661.
- Cass, G. R. (1989). Protection of works of art from atmospheric ozone.
- Cataldo, F. (2001). On the ozone protection of polymers having non-conjugated unsaturation. *Polymer Degradation and Stability*, 72(2), 287–296.
- Chalmers, J. M. (2013). *Infrared spectroscopy| sample presentation*.
- Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M., & Hargreaves, M. D. (2012). Vibrational Spectroscopy Techniques: Basics and Instrumentation. In *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (pp. 9–44). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119962328.ch2>
- Chen, K.-S., Liao, S.-C., Lin, S.-W., Hung, T.-S., Tsao, S.-H., Wu, H.-M., Inagaki, N., & Chen, W.-Y. (2012). Improvement of Thermoplastic Polyurethane Nonwoven Hydrophilicity by Atmospheric Pressure Plasma Treatment with He and N<sub>2</sub> Mixed Gases. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(1S), 01AJ06. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.01AJ06>
- 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>
- Conrads, H., & Schmidt, M. (2000). Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4), 441–454. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/301>
- Cook, I. (1976). AIR POLLUTION AND ASPECTS OP POLYMER DEGRADATION. *ICCM Bulletin*, 2(4), 4–20. <https://doi.org/10.1179/iccm.1976.2.4.003>
- Cui, H., Hanus, R., & Kessler, M. R. (2013). Degradation of ROMP-based bio-renewable polymers by UV radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2357–2365.

- Curran, K., & Strlič, M. (2015). Polymers and volatiles: Using VOC analysis for the conservation of plastic and rubber objects. *Studies in Conservation*, 60(1), 1–14. <https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000125>
- Cvelbar, U., Vujošević, D., Vratnica, Z., & Mozetič, M. (2006). The influence of substrate material on bacteria sterilization in an oxygen plasma glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(16), 3487–3493. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/16/S06>
- Damjanović, R. B., Jović, M. Lj., Jančić-Heinemann, R. M., & Živković, I. D. (2023). *Conservation and Restoration of Works of Art and Museum Artifacts Made from Polymer Materials — Field of Close Connection of Science and Art: Overview of Current Practice*. 170–194. <https://doi.org/10.18485/smartart.2022.2.2.ch9>
- Dawson, P. C., Gilbert, M., & Maddams, W. F. (1991). Comparison of x-ray diffraction and thermal analysis methods for assessing order in poly (vinyl chloride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(11), 1407–1418.
- De Nardo, L., Moscatelli, M., Silvi, F., Tanzi, M. C., Yahia, L., & Farè, S. (2010). Chemico-physical modifications induced by plasma and ozone sterilizations on shape memory polyurethane foams. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21(7), 2067–2078. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4082-9>
- de Oliveira, D. C., Calixto, L. A., Fukuda, I. M., Saviano, A. M., Moreira, A. J., Kawano, Y., Mansano, R. D., de Jesus Andreoli Pinto, T., & Lourenço, F. R. (2018). Compatibility of Polyvinyl Chloride (PVC) Medical Devices and Other Polymeric Materials with Reactive Ion Etching (RIE) and Inductively Couple Plasma (ICP) Sterilization Using a Quality by Design (QbD) Approach. *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 13(2), 110–120. <https://doi.org/10.1007/s12247-018-9309-1>
- De Santis, F., Di Palo, V., & Allegrini, I. (1992). Determination of some atmospheric pollutants inside a museum: relationship with the concentration outside. *Science of the Total Environment*, 127(3), 211–223.
- Dejun, L., Jie, Z., Hanqing, G., Mozhu, L., Fuqing, D., & Jianfang, H. (1992). Surface modification of medical polyurethane by plasma treatment. *Chinese Physics Letters*, 9(2), 79–82. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/9/2/007>
- Dobashi, Y., & Ohkatsu, Y. (2008). Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength. *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 436–447.



- Doria, A. C. O. C., Figueira, F. R., Lima, J. S. B., Maciel, H. S., Khouri, S., & Pessoa, S. (2018). Surfatron-produced atmospheric-pressure plasma jet applied to candida biofilms. *Plasma Medicine*, 8(4), 345–355. <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2019028856>
- 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>
- Eid, A., Takashima, K., & Mizuno, A. (2014). Experimental and Simulation Investigations of DBD Plasma Reactor at Normal Environmental Conditions. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 50(6), 4221–4227. <https://doi.org/10.1109/TIA.2014.2315496>
- 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>
- Everhart, T. E., & Thornley, R. F. M. (1960). Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments*, 37(7), 246.
- Farzi, A., Dehnad, A., & Fotouhi, A. F. (2019). Biodegradation of polyethylene terephthalate waste using *Streptomyces* species and kinetic modeling of the process. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17, 25–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.11.002>
- Fatkullina, R. R., Yarullin, R. M., Abutalipova, L. N., & Khadysov, B. A. (2022). Effect of Low-Temperature Plasma Treatment on The Properties of a Complex Wool-Containing Material. *Journal of Physics: Conference Series*, 2379(1), 12002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2379/1/012002>
- Fauchais, P., & Coudert, J. F. (1996). Mesures de température dans les plasmas thermiques. *Revue Générale de Thermique*, 35(413), 324–337.
- Fauchais, P., & Vardelle, A. (2003). Les applications innovantes des plasmas thermiques dans l'industrie. *Les Quides de l'innovation*, 54.
- Faust, K., Sathirapongsasuti, J. F., Izard, J., Segata, N., Gevers, D., Raes, J., & Huttenhower, C. (2012). Microbial co-occurrence relationships in the human microbiome. *PLoS Computational Biology*, 8(7), e1002606.

- Fedoseeva, Yu. V., Pozdnyakov, G. A., Okotrub, A. V., Kanygin, M. A., Nastaushev, Yu. V., Vilkov, O. Y., & Bulusheva, L. G. (2016). Effect of substrate temperature on the structure of amorphous oxygenated hydrocarbon films grown with a pulsed supersonic methane plasma flow. *Applied Surface Science*, 385, 464–471. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.120>
- Feldman, D. (2002). Polymer weathering: photo-oxidation. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 163–173.
- Fernando, S. S., Christensen, P. A., Egerton, T. A., & White, J. R. (2007). Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(12), 2163–2172.
- Fiebrandt, M., Lackmann, J.-W., & Stapelmann, K. (2018). From patent to product? 50 years of low-pressure plasma sterilization. *Plasma Processes and Polymers*, 15(12), 1800139. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ppap.201800139>
- 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>
- Fricke, K., Koban, I., Tresp, H., Jablonowski, L., Schröder, K., Kramer, A., Weltmann, K. D., von Woedtke, T., & Kocher, T. (2012). Atmospheric pressure plasma: A high-performance tool for the efficient removal of biofilms. *PLoS ONE*, 7(8), 1–8. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0042539>
- Fritscher, C. (1994). Degradable polymers. *International Journal of Materials and Product Technology*, 9(4–6), 482–495.
- 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>

- Gajendiran, A., Krishnamoorthy, S., & Abraham, J. (2016). Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by *Aspergillus clavatus* strain JASK1 isolated from landfill soil. *3 Biotech*, *6*(1), 52. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0394-x>
- Gao, Z., Peng, S., Sun, J., Yao, L., & Qiu, Y. (2010). The influence of moisture on atmospheric pressure plasma etching of PA6 films. *Current Applied Physics*, *10*(1), 230–234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.05.035>
- Garner, S., & Stahl, G. (1983). The Effects of Hostile Environment on Coatings and Plastics. *American Chemical Society*, 291.
- Ghosh, P. K. (1983). *Introduction to photoelectron spectroscopy*. Wiley.
- Goldberg, R. N., Bell, D., Tewari, Y. B., & McLaughlin, M. A. (1991). Thermodynamics of hydrolysis of oligosaccharides. *Biophysical Chemistry*, *40*(1), 69–76.
- 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)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E., Goldstein, J. I., & Newbury, D. E. (1992). Image formation and interpretation. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*, 149–271.
- Gómez-Méndez, L. D., Moreno-Bayona, D. A., Poutou-Piñales, R. A., Salcedo-Reyes, J. C., Pedroza-Rodríguez, A. M., Vargas, A., & Bogoya, J. M. (2018). Biodeterioration of plasma pretreated LDPE sheets by *Pleurotus ostreatus*. *PLOS ONE*, *13*(9), e0203786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203786>
- González, N., & Fernández-Berridi, M. J. (2008). Fourier transform infrared spectroscopy in the study of the interaction between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility. *Journal of Applied Polymer Science*, *107*(2), 1294–1300. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.26651>
- 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)
- Grassie, N., & Scott, G. (1988). *Polymer degradation and stabilisation*. CUP Archive.

- Groeninckx, G., & Reynaers, H. (1980). Morphology and melting behavior of semicrystalline poly(ethylene terephthalate). II. Annealed PET. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18(6), 1325–1341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1980.180180613>
- Gryn'ova, G., Ingold, K. U., & Coote, M. L. (2012). New Insights into the Mechanism of Amine/Nitroxide Cycling during the Hindered Amine Light Stabilizer Inhibited Oxidative Degradation of Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 134(31), 12979–12988. <https://doi.org/10.1021/ja3006379>
- Gu, J.-D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52(2), 69–91.
- Gu, J.-G., & Gu, J.-D. (2005). Methods currently used in testing microbiological degradation and deterioration of a wide range of polymeric materials with various degree of degradability: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 13, 65–74.
- 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>
- Gupta, K. K., & Devi, D. (2020). Characteristics investigation on biofilm formation and biodegradation activities of *Pseudomonas aeruginosa* strain ISJ14 colonizing low density polyethylene (LDPE) surface. *Heliyon*, 6(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04398>
- Hamdan, A., Liu, J.-L., & Cha, M. S. (2018). Microwave Plasma Jet in Water: Characterization and Feasibility to Wastewater Treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 38(5), 1003–1020. <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9918-y>
- Hansen, R. H., Martin, W. H., & De Benedictis, T. (1963). No. *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 39, 301.
- Hartley, G. H., & Guillet, J. E. (1968). Photochemistry of ketone polymers. I. Studies of ethylene-carbon monoxide copolymers. *Macromolecules*, 1(2), 165–170.
- Hawkins, W. L. (1972). Environmental Deterioration of Polymers. *Wiley - Interscience*, 23.
- Hawkins, W. L. (1984). *Polymer Degradation and Stabilization*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69376-2>

- 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>
- Hegemann, D., & Hossain, M. M. (2005). Influence of non-polymerizable gases added during plasma polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, 2(7), 554–562. <https://doi.org/10.1002/ppap.200500041>
- Heiss, J. H., & Lanza, V. I. (1958). No Titl. *Wire Prod.*, 33, 1182.
- Herzberg, G. (1945). *Molecular spectra and molecular structure*. D. van Nostrand.
- Herzberg, G. (1950). Spectra of diatomic molecules. *Molecular Spectra & Molecular Structure*, 1, 127.
- Hirt, R. C., Searle, N. Z., & Schmitt, R. G. (1961) *Soc. Plastics Eng*, 1(21).
- Hnatiuc, E., Astanei, D., Ursache, M., Hnatiuc, B., & Brisset, J.-L. (2012). A review over the cold plasma reactors and their applications. *2012 International Conference and Exposition on Electrical and Power Engineering*, 497–502. <https://doi.org/10.1109/ICEPE.2012.6463884>
- Höfler, T., Grießer, T., Gstrein, X., Trimmel, G., Jakopic, G., & Kern, W. (2007). UV reactive polymers for refractive index modulation based on the photo-Fries rearrangement. *Polymer*, 48(7), 1930–1939.
- Howard, J. B. (1964). Stress-cracking in:Crystalline Olefin Polymer. *Interscience*, 47.
- Hsiao, S.-N., Nakane, K., Tsutsumi, T., Ishikawa, K., Sekine, M., & Hori, M. (2021). Influences of substrate temperatures on etch rates of PECVD-SiN thin films with a CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma. *Applied Surface Science*, 542, 148550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148550>
- Ibis, F., Oflaz, H., & Ercan, U. K. (2016). Biofilm Inactivation and Prevention on Common Implant Material Surfaces by Nonthermal DBD Plasma Treatment. *Plasma Medicine*, 6(1), 33–45. <https://www.dl.begellhouse.com/journals/5a5b4a3d419387fb,2cf1e1a94009b3e1,44b3a4597e073f36.html>
- Inagaki, N., Kondo, S., & Murakami, T. (1984). Preparation of siloxane-like films by glow discharge polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(11), 3595–3605. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1984.070291133>

- 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>
- Izzo, F. C., Balliana, E., Pinton, F., & Zendri, E. (2014). A preliminary study of the composition of commercial oil, acrylic and vinyl paints and their behaviour after accelerated ageing conditions. *Conservation Science in Cultural Heritage*, 14, 353–369.
- Janík, R., Kohutiár, M., Dubec, A., Eckert, M., Moricová, K., Pajtášová, M., Ondrušová, D., & Krbata, M. (2022). DMA Analysis of Plasma Modified PVC Films and the Nature of Initiated Surface Changes. In *Materials* (Vol. 15, Issue 13). <https://doi.org/10.3390/ma15134658>
- Jellinek, H. H. G., & Flajsman, F. (1969). Reaction of nitrogen dioxide with polystyrene films. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 7(4), 1153–1168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1969.150070412>
- Jeon, H. J., & Kim, M. N. (2016). Isolation of mesophilic bacterium for biodegradation of polypropylene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 115, 244–249.
- Jeyakumar, D., Chirsteen, J., & Doble, M. (2013). Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes. *Bioresource Technology*, 148, 78–85.
- Jiang, W. X., Han, J. G., & Guo, H. (2024). Highlight the plasma-generated reactive oxygen species ( ROSs ) dominant to degradation of emerging contaminants based on experiment and density functional theory. *Separation and Purification Technology*, 330, 125309. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.125309>
- Jiao, R., Sun, F., Zeng, S., & Li, J. (2023). Application of low-temperature plasma for the conservation of cultural heritage: A brief review. *Journal of Cultural Heritage*, 63, 240–248. <https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2023.08.009>
- Jonas, A., Legras, R., & Issi, J.-P. (1991). Differential scanning calorimetry and infra-red crystallinity determinations of poly (aryl ether ether ketone). *Polymer*, 32(18), 3364–3370.
- Jose Chirayil, C., Abraham, J., Kumar Mishra, R., George, S. C., & Thomas, S. (2017). Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. In S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, & R. K. B. T.-T. and R. M. T. for N. C. Mishra (Eds.), *Micro and Nano Technologies* (pp. 1–36). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>

- Junkar, I., Cvelbar, U., Vesel, A., Hauptman, N., & Mozetič, M. (2009). The role of crystallinity on polymer interaction with oxygen plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 6(10), 667–675. <https://doi.org/10.1002/ppap.200900034>
- 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>
- Kaushik, P., Kaushik, D., & Khokra, S. L. al. (2013). Ethnobotany and phytopharmacology of *Pinus roxburghii* Sargent: a plant review. In *Journal of integrative medicine* (Vol. 11, Issue 6, pp. 371–376). Elsevier. <https://doi.org/10.3736/jintegrated2013053>
- Keith, H. D., & Padden, F. J. (1971). No. *Applied Physics A*, 42, 4585.
- Kelen, T. (1983). In *Polymer Degradation*. van Nostrand.
- Keneghan, B., van Osten, T., Lagana, A., Wagenaar, M., Barabant, G., Balcar, N., Bluzat, H., Bollard, C., Fayein, J., Kuperholc, S., Ramel, S., & Lattuati-Derieux, A. (2012). *In what condition are my artefacts? Case studies* (CTHS, Ed.; pp. 109–137).
- Ki, S. H., Masur, K., Baik, K. Y., & Choi, E. H. (2019). Effects of humidity on room disinfection by dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(42). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3066>
- 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>
- KIRK, S. E., SKEPPER, J. N., & DONALD, A. M. (2009). Application of environmental scanning electron microscopy to determine biological surface structure. *Journal of Microscopy*, 233(2), 205–224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03111.x>
- Klébert, S., Tilajka, S., Románszki, L., Mohai, M., Csiszár, E., & Károly, Z. (2021). Degradation phenomena on atmospheric air plasma treatment of polyester fabrics. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100826. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2020.100826>
- Klisińska-Kopacz, A., Krupska-Wolas, P., Obarzanowski, M., Kłosowska-Klechowska, A., & del Hoyo Meléndez, J. (2022). *Spectroscopic Characterization of Sensitive Museum Plastic-Based Objects BT - The Future of Heritage Science and Technologies* (R. Furferi,

- R. Giorgi, K. Seymour, & A. Pelagotti, Eds.; pp. 107–118). Springer International Publishing.
- Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1), 1–46. <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>
- 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>
- Kong, Y., & Hay, J. N. (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, 43(14), 3873–3878. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00235-5)
- Kosyanchuk, L. F., Kozak, N. V., Babkina, N. V., Bezrodna, T. V., Roshchin, O. M., Bezrodnyi, V. I., Antonenko, O. I., & Brovko, O. O. (2018). Irradiation effects and beam strength in polyurethane materials for laser elements. *Optical Materials*, 85, 408–413. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.010>
- 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>
- Kuvaldina, E. V., Shikova, T. G., Smirnov, S. A., & Rybkin, V. V. (2007). Surface oxidation and degradation of polyethylene in a mixed argon-oxygen plasma. *High Energy Chemistry*, 41(4), 284–287. <https://doi.org/10.1134/S0018143907040121>
- 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>
- Laroussi, M., & Leipold, F. (2004). Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure.



- International Journal of Mass Spectrometry*, 233(1–3), 81–86.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2003.11.016>
- Lattimer, R. P., Layer, R. W., Rhee, C. K., & Scott, G. (1993). Ozone degradation and antiozonants. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, 2, 363–384.
- Layer, R. W., & Lattimer, R. P. (1990). Protection of rubber against ozone. *Rubber Chemistry and Technology*, 63(3), 426–450.
- Lazzari, M., & Reggio, D. (2021). What fate for plastics in artworks? An overview of their identification and degradative behaviour. *Polymers*, 13(6), 883.
- Lehrle, R. S., & Pattenden, C. S. (1999). Intramolecular hydrogen transfer in thermal degradation: comments on the size distribution of the backbite rings. *Polymer Degradation and Stability*, 63(1), 153–158.
- 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>
- Levine, S. E., & Broadbelt, L. J. (2009). Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution. *Polymer Degradation and Stability*, 94(5), 810–822.
- 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>
- Lim, H.-A., Raku, T., & Tokiwa, Y. (2005). Hydrolysis of polyesters by serine proteases. *Biotechnology Letters*, 27, 459–464.
- López, G. P., & Ratner, B. D. (1992). Substrate temperature effects on film chemistry in plasma depositions of organics. II. Polymerizable precursors. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30(11), 2415–2425.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.1992.080301116>
- Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., & Nava-Saucedo, J.-E. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review. *Chemosphere*, 73(4), 429–442.
- Magnin, A., Hoornaert, L., Pollet, E., Laurichesse, S., Phalip, V., & Avérous, L. (2019). Isolation and characterization of different promising fungi for biological waste management of polyurethanes. *Microbial Biotechnology*, 12(3), 544–555.

- Mahfoudh, A., Moisan, M., Séguin, J., Barbeau, J., Kabouzi, Y., & Kéroack, D. (2010). Inactivation of vegetative and sporulated bacteria by dry gaseous ozone. *Ozone: Science & Engineering*, *32*(3), 180–198.
- Makki, H., Adema, K. N. S., Peters, E. A. J. F., Laven, J., van der Ven, L. G. J., van Benthem, R. A. T. M., & de With, G. (2014). A simulation approach to study photo-degradation processes of polymeric coatings. *Polymer Degradation and Stability*, *105*, 68–79.
- Mandolino, C., Lertora, E., Gambaro, C., & Bruno, M. (2014). Improving adhesion performance of polyethylene surfaces by cold plasma treatment. *Meccanica*, *49*, 2299–2306.
- Manfredi, M., Barberis, E., & Marengo, E. (2016). Prediction and classification of the degradation state of plastic materials used in modern and contemporary art. *Applied Physics A*, *123*(1), 35. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0663-x>
- Marqués-Calvo, M. S., Cerdà-Cuellar, M., Kint, D. P. R., Bou, J. J., & Muñoz-Guerra, S. (2006). Enzymatic and microbial biodegradability of poly (ethylene terephthalate) copolymers containing nitrated units. *Polymer Degradation and Stability*, *91*(4), 663–671.
- Mathot, V. B. F., & Pijpers, M. F. J. (1989). Heat capacity, enthalpy and crystallinity of polymers from DSC measurements and determination of the DSC peak base line. *Thermochimica Acta*, *151*, 241–259.
- Matsui, K., Ikenaga, N., & Sakudo, N. (2015). Effects of humidity on sterilization of *Geobacillus stearothermophilus* spores with plasma-excited neutral gas. *Japanese Journal of Applied Physics*, *54*(6). <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.06GD02>
- Medel, F. J., García-Álvarez, F., Gómez-Barrena, E., & Puértolas, J. A. (2005). Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging. *Polymer Degradation and Stability*, *88*(3), 435–443. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.11.015>
- 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>
- Miao, H., & Jierong, C. (2009). Inactivation of *Escherichia coli* and properties of medical poly(vinyl chloride) in remote-oxygen plasma. *Applied Surface Science*, *255*(11), 5690–5697. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.056>

- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). Scanning Electron Microscopy (Sem): a Review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, 77–85.
- Moisan, M., Barbeau, J., Boudama, K., Carignana, D., Elmoulij, 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 N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge as the inactivating medium. *European Physical Journal: Applied Physics*, 63, 10001.
- Monetta, T., Scala, A., Malmo, C., & Bellucci, F. (2011). Antibacterial activity of cold plasma-treated titanium alloy. *Plasma Medicine*, 1(3–4), 205–214. <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.v1.i3-4.30>
- Moreau, M., Orange, N., & Feuilloley, 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>
- Moreira, A. J., Mansano, R. D., De Jesus Andreoli Pinto, T., Ruas, R., Da Silva Zambon, L., Da Silva, M. V., & Verdonck, P. B. (2004). Sterilization by oxygen plasma. *Applied Surface Science*, 235(1–2), 151–155. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2004.05.128>
- 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 SF<sub>6</sub> plasma sterilization system on polymeric devices. *Vacuum*, 88(1), 11–16. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2012.08.002>
- Mrad, O., Saunier, J., Aymes Chodur, C., Rosilio, V., Agnely, F., Aubert, P., Vigneron, J., Etcheberry, A., & Yagoubi, N. (2010). A comparison of plasma and electron beam-sterilization of PU catheters. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(1), 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.038>
- Mrad, O., Saunier, J., Aymes-Chodur, C., Mazel, V., Rosilio, V., Agnely, F., Vigneron, J., Etcheberry, A., & Yagoubi, N. (2011). Aging of a medical device surface following cold plasma treatment: Influence of low molecular weight compounds on surface recovery. *European Polymer Journal*, 47(12), 2403–2413. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2011.09.026>

- Muhonja, C. N., Makonde, H., Magoma, G., & Imbuga, M. (2018). Biodegradability of polyethylene by bacteria and fungi from Dandora dumpsite Nairobi-Kenya. *PLOS ONE*, *13*(7), e0198446. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0198446>
- Müller, R.-J., Kleeberg, I., & Deckwer, W.-D. (2001). Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *Journal of Biotechnology*, *86*(2), 87–95.
- Murthy, N. S., Khanna, Y. P., & Signorelli, A. J. (1994). Crystallinities of poly (chlorotrifluoroethylene) and its copolymers by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and density measurements. *Polymer Engineering & Science*, *34*(16), 1254–1259.
- Narimisa, M., Ghobeira, R., Onyshchenko, Y., De Geyter, N., Egghe, T., & Morent, R. (2022). *Different Techniques Used for Plasma Modification of Polyolefin Surfaces BT - Plasma Modification of Polyolefins: Synthesis, Characterization and Applications* (N. S. Baneesh, P. S. Sari, T. Vackova, & S. Thomas, Eds.; pp. 15–56). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-52264-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-52264-3_2)
- 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>
- Nevin, A., Cesaratto, A., Bellei, S., D'Andrea, C., Toniolo, L., Valentini, G., & Comelli, D. (2014). Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy and Imaging: New Approaches to the Analysis of Cultural Heritage and Its Degradation. In *Sensors* (Vol. 14, Issue 4, pp. 6338–6355). <https://doi.org/10.3390/s140406338>
- Norberg, S. A., Johnsen, E., & Kushner, M. J. (2015). Formation of reactive oxygen and nitrogen species by repetitive negatively pulsed helium atmospheric pressure plasma jets propagating into humid air. *Plasma Sources Science and Technology*, *24*(3), 35026. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/3/035026>
- Novotný, Č., Malachová, K., Adamus, G., Kwiecień, M., Lotti, N., Soccio, M., Verney, V., & Fava, F. (2018). Deterioration of irradiation/high-temperature pretreated, linear low-density polyethylene (LLDPE) by *Bacillus amyloliquefaciens*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *132*, 259–267. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.04.014>
- Osman, M., Satti, S. M., Luqman, A., Hasan, F., Shah, Z., & Shah, A. A. (2018). Degradation of Polyester Polyurethane by *Aspergillus* sp. Strain S45 Isolated from Soil. *Journal of*

- Polymers and the Environment*, 26(1), 301–310. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0954-0>
- 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>
- Patil, S., Moiseev, T., Misra, N. N., Cullen, P. J., Mosnier, J. P., Keener, K. M., & Bourke, P. (2014). Influence of high voltage atmospheric cold plasma process parameters and role of relative humidity on inactivation of *Bacillus atrophaeus* spores inside a sealed package. *Journal of Hospital Infection*, 88(3), 162–169. <https://doi.org/10.1016/J.JHIN.2014.08.009>
- 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>
- Peng, B.-Y., Li, Y., Fan, R., Chen, Z., Chen, J., Brandon, A. M., Criddle, C. S., Zhang, Y., & Wu, W.-M. (2020). Biodegradation of low-density polyethylene and polystyrene in superworms, larvae of *Zophobas atratus* (Coleoptera: Tenebrionidae): Broad and limited extent depolymerization. *Environmental Pollution*, 266, 115206. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115206>
- 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>
- Perni, S., Kong, M. G., & Prokopovich, P. (2012). Cold atmospheric pressure gas plasma enhances the wear performance of ultra-high molecular weight polyethylene. *Acta Biomaterialia*, 8(3), 1357–1365. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.12.007>
- Petit, T., & Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89, 52–66. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2018.08.005>
- 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>
- Poonamallie, B. A., Vaduganathan, L., & Nagalingam, M. (2012). Effects of Temperature and Flow Rates of Ozone Generator on the DBD by Varying Various Electrical Parameters. *American Journal of Applied Sciences*, 9(9).  
<https://doi.org/10.3844/ajassp.2012.1496.1502>
- Pospíšil, J., & Nešpůrek, S. (2000). Highlights in the Inherent Chemical Activity of Stabilizers. *Handbook of Polymer Degradation*, 191–276.
- Pospíšil, J., Pilař, J., Billingham, N. C., Marek, A., Horák, Z., & Nešpůrek, S. (2006). Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 417–422. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2005.01.049>
- Puligundla, P., Lee, T., & Mok, C. (2016). Inactivation effect of dielectric barrier discharge plasma against foodborne pathogens on the surfaces of different packaging materials. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 36, 221–227.  
<https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2016.06.027>
- Qiu, G., Tang, Z., Huang, N., & Gerking, L. (1998). Dual melting endotherms in the thermal analysis of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 69(4), 729–742.
- Quye, A., & Williamson, C. (1999). Plastics: collecting and conserving. [""].
- Rabek, J. F., & Rabek, J. F. (1990). Introduction to the oxidative and photo-stabilization of polymers. *Photostabilization of Polymers: Principles and Applications*, 42–79.
- Rabek, J. F., & Rabek, J. F. (1996). Physical factors which influence photodegradation. *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications*, 98–108.
- Rånby, B. (1993). Basic reactions in the photodegradation of some important polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 30(9–10), 583–594.  
<https://doi.org/10.1080/10601329308021247>
- Raquez, J., Bourgeois, A., Jacobs, H., Degée, P., Alexandre, M., & Dubois, P. (2011). Oxidative degradations of oxodegradable LDPE enhanced with thermoplastic pea starch: Thermo-mechanical properties, morphology, and UV-ageing studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(1), 489–496.
- Ravens, D. A. S., & Sisley, J. E. (1964). *Hydrolysis in Chemical Reaction of Polymers* (p. 551). Wiley-Interscience.

- 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>
- Reichert, T. F. R. (1995). Influences of air pollutants on polymeric materials. Natural weathering of polymers. *10th World Clean Air Congress*, 411.
- Rich, S. A., Dufour, T., Leroy, P., Nittler, L., Pireaux, J. J., & Reniers, F. (2014). Low-density polyethylene films treated by an atmospheric Ar-O<sub>2</sub> 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>
- Rijavec, T., Ribar, D., Markelj, J., Strlič, M., & Kralj Cigić, I. (2022). Machine learning-assisted non-destructive plasticizer identification and quantification in historical PVC objects based on IR spectroscopy. *Scientific Reports*, 12(1), 5017. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08862-1>
- Robinson, V. N. E. (1975). In *SEM/1975* (p. 51). IIT Research Institute.
- Rodrigues, M. M., Fontoura, C. P., Garcia, C. S. C., Martins, S. T., Henriques, J. A. P., Figueroa, C. A., Roesch-Ely, M., & Aguzzoli, C. (2019). Investigation of plasma treatment on UHMWPE surfaces: Impact on physicochemical properties, sterilization and fibroblastic adhesion. *Materials Science and Engineering C*, 102(March), 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.048>
- 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>
- Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S. N., & Choudhary, V. (2007). Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1151–1160.
- 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>

- Sakata, J., Yamamoto, M., & Tajima, I. (1988). Plasma polymerization of mixed monomer gases. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26(7), 1721–1731. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260704>
- 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 O<sub>2</sub> plasma treatment. *European Polymer Journal*, 42(7), 1558–1568. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2006.02.001>
- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1589–1611. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>
- 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>
- Sereda, P. J. (1980). *Durability of building materials and components* (Vol. 691). ASTM International.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246–265.
- Shah, A. K., Shrestha, R., Sah, R. L., Nakarmi, J. J., & Mishra, L. N. (2022). Experimental study of dielectric barrier discharge in an atmospheric air pressure and its electrical characterization. *JP Journal of Heat and Mass Transfer*, 30, 135–150. <https://doi.org/10.17654/0973576322060>
- Shard, A. G. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy. *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, 349–371. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00019-5>
- Shashoua, Y. (2016). Mesocycles in conserving plastics. *Studies in Conservation*, 61(sup2), 208–213. <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1168074>
- Shashoua, Y., Keneghan, B., & Egan, L. (2008). Conservation of Plastics: is it possible today? *Plastics-Looking at the Future and Learning from the Past*.



- Shelton, J. R. (1972). Review of basic oxidation processes in elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 45(2), 359–380.
- 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>
- Shimao, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, 12(3), 242–247. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00206-8)
- 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>
- Shrestha, R., & Subedi, D. P. (2019). *Electrical Study of Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Central Hole*. January.
- 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>
- Sivan, A. (2011). New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 22(3), 422–426.
- Smith, A. L. (2019). Infrared spectroscopy. In *Handbook of Spectroscopy* (pp. 3–103). CRC Press.
- 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>
- Šourková, H., Primc, G., & Špatenka, P. (2018). Surface Functionalization of Polyethylene Granules by Treatment with Low-Pressure Air Plasma. *Materials*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/ma11060885>
- Stahelin, J., & Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10), 676–681.

- 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>
- Sumathi, T., Viswanath, B., Sri Lakshmi, A., & SaiGopal, D. V. R. (2016). Production of Laccase by *Cochliobolus* sp. Isolated from Plastic Dumped Soils and Their Ability to Degrade Low Molecular Weight PVC. *Biochemistry Research International*, 2016(1), 9519527. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2016/9519527>
- 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>
- Tidblad, J., Kucera, V., Ferm, M., Kreislova, K., Brüggerhoff, S., Doytchinov, S., Screpanti, A., Grøntoft, T., Yates, T., & De La Fuente, D. (2012). Effects of air pollution on materials and cultural heritage: ICP materials celebrates 25 years of research. *International Journal of Corrosion*, 2012(1), 496321.
- Toda, T., Yoshida, H., & Fukunishi, K. (1995). Structure and molecular motion changes in poly(ethylene terephthalate) induced by annealing under dry and wet conditions. *Polymer*, 36(4), 699–706.

- Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. *International Journal of Molecular Sciences*, *10*(9), 3722–3742.
- Tsoi, R., Dai, Z., & You, L. (2019). Emerging strategies for engineering microbial communities. *Biotechnology Advances*, *37*(6), 107372.
- Tucker, H. (1959). The reaction of ozone with rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, *32*(1), 269–277.
- Usman, M. A., Momohjimoh, I., & Usman, A. O. (2020). Mechanical, physical and biodegradability performances of treated and untreated groundnut shell powder recycled polypropylene composites. *Materials Research Express*, *7*(3), 35302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab750e>
- Vaclavkova, T., Ruzicka, J., Julinova, M., Vicha, R., & Koutny, M. (2007). Novel aspects of symbiotic (polyvinyl alcohol) biodegradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *76*, 911–917.
- Van Der Mei, H. C., De Vries, J., & Busscher, H. J. (2000). X-ray photoelectron spectroscopy for the study of microbial cell surfaces. *Surface Science Reports*, *39*(1), 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(00\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(00)00003-0)
- Wall, L. A., Harvey, M. R., & Trvon, M. J. (1956). No Titl. *Phys. Chem.*, *60*, 1306.
- Wang, Z. (2010a). Norrish type I reaction. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2062–2066.
- Wang, Z. (2010b). Photo-fries rearrangement. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2200–2205.
- Wierckx, N., Prieto, M. A., Pomposiello, P., de Lorenzo, V., O'Connor, K., & Blank, L. M. (2015). Plastic waste as a novel substrate for industrial biotechnology. *Microbial Biotechnology*, *8*(6), 900.
- Wilhelm, C., Rivaton, A., & Gardette, J.-L. (1998). Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 3. Aromatic diisocyanate based polymers. *Polymer*, *39*(5), 1223–1232.
- Winslow, F. H. (1963). No. In *Chem. Ind.* (Issue 533).
- Winter, J., Wende, K., Masur, K., Iseni, S., Dünbnier, M., Hammer, M. U., Tresp, H., Weltmann, K. D., & Reuter, S. (2013). Feed gas humidity: A vital parameter affecting a cold atmospheric-pressure plasma jet and plasma-treated human skin cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *46*(29). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/29/295401>

- 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>
- Wunderlich, B. (1995). The Athas database on heat capacities of polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 67(6), 1019–1026. <https://doi.org/10.1351/pac199567061019>
- Xie, F., Zhang, T., Bryant, P., Kurusingal, V., Colwell, J. M., & Laycock, B. (2019). Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*, 90, 211–268. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2018.12.003>
- Xu, J. L., Thomas, K. V., Luo, Z., & Gowen, A. A. (2019). FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115629. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2019.115629>
- Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., & Tani, Y. (2001). Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer Degradation and Stability*, 72(2), 323–327.
- Yang, L., Chen, J., Gao, J., & Guo, Y. (2009). Plasma sterilization using the RF glow discharge. *Applied Surface Science*, 255(22), 8960–8964. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.026>
- Yasuda, H. (1985a). *Plasma Polymerization* (1st ed.). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-01688-2>
- Yasuda, H. (1985b). *Plasma Polymerization* (1st Editio). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-01688-2>
- Yehia, A. (2015). Consumption of the electric power inside silent discharge reactors. *Physics of Plasmas*, 22(1), 13506. <https://doi.org/10.1063/1.4905708>
- Yehia, A. (2016). The electrical characteristics of the dielectric barrier discharges. *Physics of Plasmas*, 23(6), 63520. <https://doi.org/10.1063/1.4954300>
- Yehia, A., & Mizuno, A. (2005). Calculation of the electrical power dissipated in silent discharge reactors. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 43305. <https://doi.org/10.1063/1.2009819>
- Yip, J., Chan, K., Sin, K. M., & Lau, K. S. (2004). Comprehensive study of polymer fiber surface modifications Part 1: High-fluence UV-excimer-laser-induced structures. *Polymer International*, 53(6), 627–633. <https://doi.org/10.1002/pi.1420>

- Yuan, J., Ma, J., Sun, Y., Zhou, T., Zhao, Y., & Yu, F. (2020). Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. *Science of the Total Environment*, 715, 136968.
- Zaikov, G., Pariiskii, G., Gaponova, I., Pokholok, T., Vorotnikov, A., & Davydov, E. (2008). Polymers in polluted atmosphere. Mechanism of radical conversions on exposure to nitrogen oxides. *AIP Conference Proceedings*, 1042(1), 354.
- 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>
- Zeng, S. H., Duan, P. P., Shen, M. X., Xue, Y. J., & Wang, Z. Y. (2016). Preparation and degradation mechanisms of biodegradable polymer: a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 137(1), 12003.
- Zhang, J., Gao, D., Li, Q., Zhao, Y., Li, L., Lin, H., Bi, Q., & Zhao, Y. (2020). Biodegradation of polyethylene microplastic particles by the fungus *Aspergillus flavus* from the guts of wax moth *Galleria mellonella*. *Science of The Total Environment*, 704, 135931. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135931>
- Zhang, S.-L. (2012). *Raman spectroscopy and its application in nanostructures*. John Wiley & Sons.
- 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>
- Zheng, Y., Yanful, E. K., & Bassi, A. S. (2005). A review of plastic waste biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25(4), 243–250.
- 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>

Zmeu, C. N., & Bosch-Roig, P. (2022). Risk analysis of biodeterioration in contemporary art collections: the poly-material challenge. *Journal of Cultural Heritage*, 58, 33–48.  
<https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2022.09.014>