

MOŽNOSTI MODIFIKÁCIE POVRCHU POLYPROPÉNU PLAZMOU BARIÉROVÉHO VÝBOJA A IMOBILIZÁCIA ANTIBAKTERIÁLNYCH POLYSACHARIDOV

JOZEF PRACHÁR, IGOR NOVÁK
a EBERHARD BORSIG

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45
jozef.prachar@savba.sk

Došlo 19.12.12, prepracované 16.4.13, prijaté 15.5.13.

Kľúčové slová: polypropén, bariérová plazma, chitozán, antibakteriálne vlastnosti

Obsah

1. Úvod
2. Povrchové modifikácie polypropénu účinkom plazmy bariérového výboja
 - 2.1. Účinok dielektrického bariérového výboja a difúzneho koplánrneho povrchového bariérového výboja na povrch polypropénu z hľadiska chemických zmien
 - 2.2. Vplyv použitej atmosféry na štruktúru a podiel vytvorených funkčných skupín
 - 2.3. Chemické zmeny na povrchu polypropénu po úprave plazmou dielektrického bariérového výboja
3. Využitie plazmou upraveného povrchu polypropénu na imobilizáciu antibakteriálnych látok
 - 3.1. Možnosti imobilizácie polysacharidov na plazmou aktivovaný polypropén
 - 3.2. Možnosti imobilizácie chitozánu na polypropénový povrch očkovaný kyselinou akrylovou
4. Záver

1. Úvod

Súčasný intenzívny nárast technologických inovácií kladie veľké nároky na mechanické ale aj povrchové vlastnosti nových polymérnych materiálov¹. Polypropén (PP) je popri polyeténe (PE) najpoužívanejším komerčným termoplastom^{2,3}. Je vynikajúcim elektrickým izolátorom odolným voči zlomu a vlhkosti a má nízky koeficient trenia. Nevýhodou použitia PP je jeho malá tendencia vytvárať kompozitné materiály s polárnymi povrchmi skla, kovov a keramiky z dôvodu nízkej hodnoty voľnej povrchovej energie (VPE).

Práca je zameraná na fyzikálno-chemickú modifikáciu PP povrchov v nízko-plotnej plazme^{4,5}, ktorá umožňuje zvýšiť VPE polyméru so zachovaním jeho výhodných

materiálových vlastností. Účinkom bariérového výboja⁶ dochádza v zdroji plazmy k ionizácii molekúl plynu za vzniku radikálov, iónov, fotónov a elektrónov, ktoré na upravovanom povrchu PP iniciujú radikálové reakcie. Týmto spôsobom možno pripraviť povrchy s rôznou drsnosťou, polaritou a zastúpením funkčných skupín v závislosti od použitej atmosféry nosného plynu.

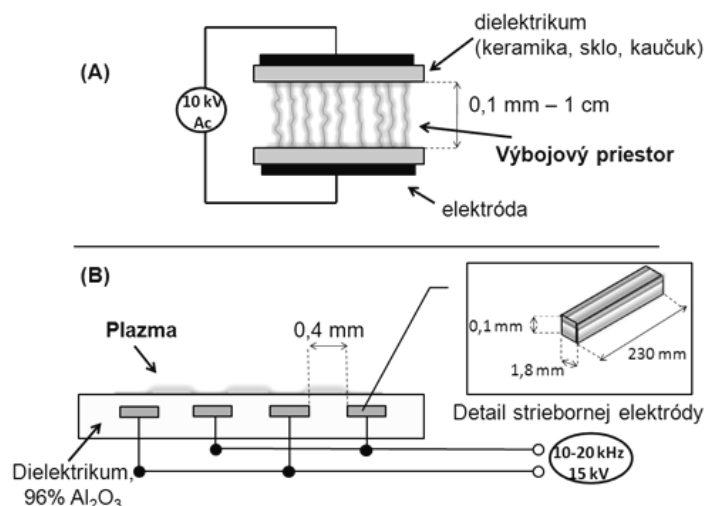
Zvýšenie polarítivity povrchu a adhézie ku polárnejším substrátom umožní depozíciu nízkomolekulových a makromolekulových štruktúr na PP nosič a širšie použitie materiálu v technickom, textilnom, potravinárskom a medicínskom priemysle^{7–10}. Na modifikovaný povrch je možné fyzikálne alebo chemicky imobilizovať antibakteriálne látky, napr. chitozán, zvyšujúce jeho biokompatibilitu¹¹. Plazmou upravené PP povrchy môžu mať v dôsledku vzniku reaktívnych funkčných skupín antimikrobiálny a cytostatický efekt^{12,13}.

2. Povrchové modifikácie polypropénu účinkom plazmy bariérového výboja

Charakteristickým prvkom bariérového výboja je prítomnosť dielektrika medzi opačne nabitými elektródami. Dielektrikum znižuje tvorbu mikrovýbojov a umožňuje efektívnu depozíciu tenkých filmov na povrch polymérnych materiálov s novými povrchovými vlastnosťami, akými sú polarita, zmáčateľnosť a drsnosť^{14,15}. V závislosti od povahy a veľkosti modifikovaného materiálu a umiestnenia dielektrika v plazmovom generátore sa využíva viacero typov výbojov, ako napríklad dielektrický bariérový výboj (DBD) a difúzny koplánrny povrchový bariérový výboj (DCSBD)¹⁶. Rozdiel medzi oboma typmi ilustruje obr. 1.

2.1. Účinok dielektrického bariérového výboja a difúzneho koplánrneho povrchového bariérového výboja na povrch polypropénu z hľadiska chemických zmien

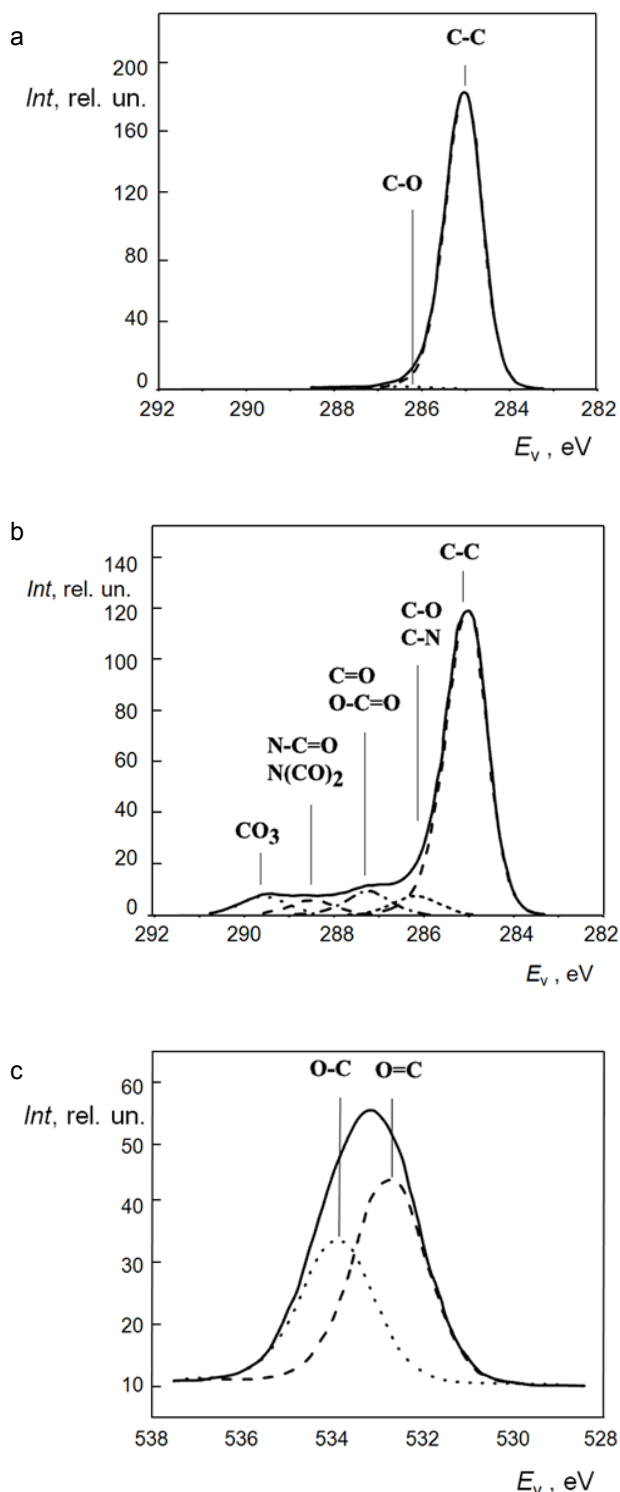
Reaktívne častice, prítomné v plazme bariérového výboja v atmosfére vzduchu, iniciujú na polypropénovom (PP) reťazci polymér-analogické reakcie za vzniku polárnych funkčných skupín, ako sú napr. -COOH, -CH=O, -O-OH, -OH (ďalej už len polárne funkčné skupiny). Vysoká reaktivita terciárneho uhlíka voči radikálom kyslíka umožňuje oxidáciu a vznik reaktívnych peroxidových skupín odštiepením vodíka z C-H väzieb PP reťazca. Vzniknutý makroiniciátor umožňuje očkovanie rôznych druhov monomérov (kyselina akrylová, metylmetakrylát, alylamín), sieťovanie reťazcov polyméru ako aj degradáciu povrchových vrstiev materiálu. Radikálovým očkovaním



Obr. 1. Schéma DBD, objemový výboj (A) a DCSBD (B) zdroja nízko teplotnej plazmy za atmosférického tlaku. Jednotlivé rozmery, použité napätie a frekvencia boli prevzané od Černáka a spol.¹⁶

možno pripraviť „brush“ polyméry¹⁷, alebo polymérne vrstvy, kovalentne viazané na PP nosič. Yaman a spol.¹⁸ naočkovali na plazmou upravený povrch PP rôzne monoméry, ako napr. kyselinu 6-aminohexánovú (6-AHA), akrylovú (AA) a etyléndiamín (EDA). Vytvorenie polárnych funkčných skupín účinkom DBD pri výkone 200 W za 1 min úpravy a radikálového očkovania umožnilo efektívne farbenie PP vlákna. Fang a spol.¹⁹ porovnávali účinok plazmy DBD pri atmosférickom a zníženom tlaku 3 kPa na vznik polárnych funkčných skupín na povrchu PP. Pri zníženom tlaku bola plazma homogénnejšia (dosiahol sa vyšší stupeň ionizácie plynu), v dôsledku čoho bol upravovaný povrch hydrofilnejší. Kostov a spol.²⁰ porovnávali vplyv elektrického prúdu s frekvenciou 0,06 a 17 kHz na povrchovú modifikáciu PP vo vzduchu pri atmosférickom tlaku. DBD pracujúci pri vyššej frekvencii znižoval tvorbu nízkomolekulového oxidovaného materiálu (LMWOM)²¹, ktorý vznikal na povrchu PP v dôsledku degradácie polymérneho reťazca. Morent a spol.²² uskutočnili polymerizáciu kyseliny akrylovej na povrchu PP upravenom plazmou DBD za zníženého tlaku 0,3 kPa pri výkone zdroja 0,6 a 5 W. Pri výkone 0,6 W bol podiel karboxylových skupín na povrchu v závislosti na polohe vzorky v plazmovom reaktore od 17 do 23 %. Upravený povrch však z veľkej časti patril LMWOM. Pri výkone 5 W bol obsah vzniknutých karboxylových skupín od 7 do 20 %, ale vzniknutá vrstva bola stabilná voči vymývaniu vodou za fyziologických podmienok. Yang a spol.²³ očkovali na plazmou upravený povrch PP mikroporóznej membrány *N,N*-dimetylamoetylmetakrylát (DMAEMA) s dichlórxylenom ako sieťovacím činidlom, čím získali kladne nabitý hydrofilný povrch, vhodný na separáciu proteínov. Podľa röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS) bol stupeň sieťovania použitých monomérov viac ako 80 % a meraný kontaktný uhol medzi povrchom deionizovanej vody a PP vzorky (ďalej už len kontaktný uhol) klesol zo 145° na

20°. Autori zaznamenali približne 0,15% úbytok hmotnosti vzniknutej vrstvy ($230 \mu\text{g cm}^{-2}$ PP) aj po intenzívnom premývaní vzorky vodou a etanolom. Radic a spol.²⁴ porovnávali účinok DBD a DCSBD na chemisorbciu antibakteriálnej vrstvy strieborných iónov. Na upravený povrch PP vlákna sa ióny striebra v závislosti od hustoty energie (J m^{-2}) pri výboji viazali o 50 až 1740 % viac, v porovnaní s neupravenou vzorkou (300 mg Ag na 1 kg vzorky). Použitím DBD to bolo 18krát viac, u DCSBD asi 5krát viac. Podľa autorov bola plazma DBD za daných podmienok homogénnejšia, čo zvyšovalo percento strieborných iónov na povrchu. Upravený povrch inhiboval rast baktérií *E. coli*, *S. aureus* a *C. albicans*. Skupina L. Černákovéj^{25–27} použila aktiváciu povrchu PP vlákna plazmou DCSBD kvôli zvýšeniu jeho hydrofilnosti. Vzniknuté polárne funkčné skupiny (-HC=O, -OH, -COOH) umožnili depozíciu tenkých filmov Fe_2O_3 , TiO_2 a kyseliny polyakrylovej. Povrchovo-aktívne vrstvy kompozitov, vhodných pre textilný priemysel, boli odolné voči poškodeniu aj pri opakovanom premývaní rozpúšťadlami. Wang a He²⁸ navrhli teoretický ortogonálny experiment a analytickú metódu štúdia povrchovej úpravy PP plazmou DBD za atmosférického tlaku pri rôznom výkone zdroja plazmy, čase úpravy vzorky a prietoku plynu. So zvyšujúcim sa výkonom a časom klesal teoreticky získaný kontaktný uhol z 88° na 35° a percento kyslíka na PP povrchu sa zvyšovalo z 5 % na 30 %, čo je porovnateľné s experimentálne získanými hodnotami po úprave plazmou. Hoci bariérový výboj umožňuje nastaviť rôzne parametre ako je výkon zdroja, použitá frekvencia elektrického prúdu, čas úpravy vzorky a použitá atmosféra pri určitom tlaku, funkčné skupiny v rovnakom oxidačnom stave (hydroxyl-, karbonyl-, karboxyl-) na modifikovanom povrchu doposiaľ nie je možné získať²⁹. Vznik funkčných skupín po plazmovej úprave ilustruje obr. 2.

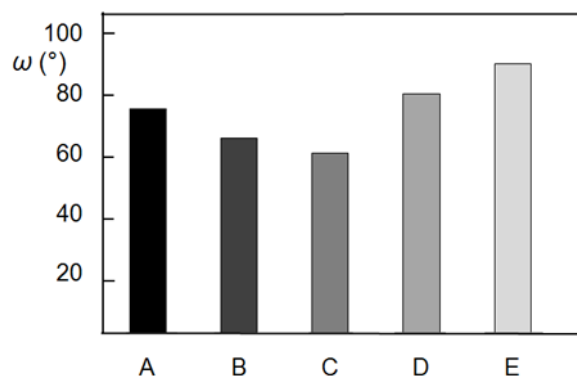


Obr. 2. Záznam XPS merania (a) nemodifikovaného a (b,c) plazmou upraveného povrchu PP filmu (na vzduchu, $t = 3$ s, 1–5 kHz, 35 W, prietok plynu 20 m s^{-1}). Jednotlivé krivky vyjadrujú závislosť intenzity (Int) od väzbovej energie (E_v) v eV. Hodnoty prevzaté od Akisheva a spol.²⁸

2.2. Vplyv použitej atmosféry na štruktúru a podiel vytvorených funkčných skupín

Depozíciu nízkomolekulových a makromolekulových štruktúr na PP povrch významne ovplyvňuje charakter nosného plynu. V praxi sa okrem čistých plynov (Ar, N₂, O₂) používajú aj ich zmesi, ako vzduch, prípadne vodná para³⁰. Počas úpravy plazmou možno na PP povrch očkovať monoméry v plynnom stave.

Geyter a spol.³¹ pridávali k héliovému nosnému plynu monomérny metylmetakrylát v rôznom pomere (5,7 až 9,4 ppm), čím získali tenký film s max. hrúbkou 500 nm, kovalentne viazaný na PP nosič. Najväčšie percento vzniknutých esterových skupín dosiahli pri konštantnom výkone zdroja 36 W a koncentrácii monoméru 9,4–7,5 ppm. Ak bol výkon vyšší ako 50,8 W, retencia esterovej skupiny sa rapídne znižovala. Pri nižšej koncentrácii ako 5,7 ppm obsahoval upravený povrch viac éterových a alkoholových skupín. Tí istí autori³² použili plazmu DBD na modifikáciu PP povrchov v atmosfére vzduchu a v atmosfére argónu a hélia s obsahom kyslíka pri zníženom tlaku 5 kPa. Na vzduchu upravený povrch obsahoval, v porovnaní s ďalšími dvoma atmosférami, väčší počet kyslíkových funkčných skupín, čomu zodpovedal menší kontaktný uhol a väčší mólový pomer atómov O/C. V argónovej atmosfére sa v porovnaní s héliovou vytváralo viac iónov, ktoré iniciovali vznik radikálov kyslíka, pričom sa získala vyššia hydrofilita povrchu. V prípade héliovej plazmy, za súčasnej prítomnosti nízkej koncentrácie atómov kyslíka, vznikali radikály kyslíka podporujúce sieťovanie. Podľa Choi a spol.³³ závisí hydrofilitnosť plazmou upraveného povrchu PP pri atmosférickom tlaku hlavne od spôsobu jeho bombardovania iónmi a nie od percentuálneho zastúpenia atómov kyslíka na povrchu. Vplyv He a CF₄ ako nosných plynov v atmosfére vzduchu na zmenu kontaktného uhla



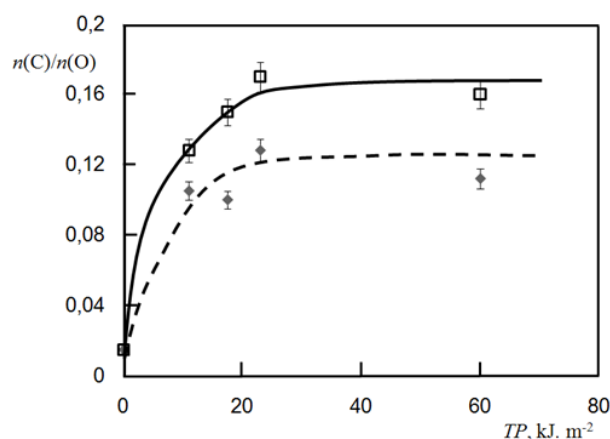
Obr. 3. Kontaktné uhly ω vody a PP vzorky ako miera vzniku polárnych funkčných skupín na povrchu bez úpravy (A); účinkom plazmy na vzduchu (B); v héliovej atmosfére a v CF₄ atmosfére (C) (D) s minimálnym obsahom vzduchu; a v atmosfére zmesi héliového a CF₄ nosného plynu (E). Zvyšovaním percenta CF₄ nosného plynu sa zväčšoval kontaktný uhol ω , čím úmerne rástla hydrofobicita povrchu. Hodnoty kontaktných uhlov pre jednotlivé atmosféry prevzaté od Choi a spol.³²

vody a vzorky ilustruje obr. 3. Paradoxne, pri nižšej koncentrácii kyslíka v hélíovom nosnom plyne sa získal, v porovnaní s atmosférou vzduchu, hydrofilnejší povrch, čomu zodpovedal nižší kontaktný uhol. Ma a spol.³⁴ využili argónovú plazmu DBD s minimálnym obsahom vzduchu pri atmosferickom tlaku na radikálové očkovanie styrénu. Podľa XPS a FTIR sa na povrchu PP nachádzali C=O a C-O väzby, vzniknuté radikálovým štiepením C-H väzieb a terminačnými reakciami kyslíkových radikálov prítomnými v plazme. Najuniformnejší povrch kopolyméru dosiahli pri použití napätia 35 V počas 5 min úpravy. Wang a spol.³⁵ modifikovali netkané PP vlákno plazmou DBD v atmosfére dusíka kontaminovaného kyslíkom, zmesi dusíka a kyslíka (99,8 %, 0,2 %) a dusíka a CO₂ v rovnakom pomere. V prvých dvoch atmosférach klesol kontaktný uhol zo 138 na 90° pri expozičnom čase 17 s. Na modifikovanom povrchu sa nachádzali funkčné skupiny obsahujúce kyslík (20 %) a dusík (15 %), ktoré zvyšovali jeho polaritu a hydrofilnosť. V dôsledku pridania CO₂ do atmosféry dusíka sa počet polárnych funkčných skupín znížil, čomu zodpovedala najnižšia hodnota kontaktného uhla 105°. Prosnanová³⁶ porovnávala účinok DBD a DCSBD z kvalitatívneho hľadiska chemických zmien na povrchu PP v rôznych atmosférach využitím FTIR techniky. V atmosfére vzduchu identifikovala v oblasti vlnovej dĺžky 1500–1800 cm⁻¹, typickej pre plazmou upravené polyméry, karbonylové, karboxylové a hydroxylové funkčné skupiny a v atmosfére dusíka, v tej istej oblasti, píky prislúchajúce deformáciám amidických a aminových skupín.

2.3. Chemické zmeny na povrchu polypropénu po úprave plazmou dielektrického bariérového výboja

Polymérne materiály upravené plazmou sa vyznačujú tým, že po vypnutí výboja sa v dôsledku prítomnosti krátko žijúcich metastabilných atómov a ich skupín mení chemizmus povrchu. Starnutie povrchu možno charakterizovať ako samovoľný priebeh dejov iniciovaný rozpadom nestabilných štruktúr a reorientáciou polymérnych reťazcov, v dôsledku čoho sa mení VPE starnúceho povrchu.

Leroux a spol.³⁷ sledovali vplyv rôzneho času expozičie plazmou a výkonu zdroja na zmenu drsnosti a starnutie povrchu PP. Po úprave plazmou pri výkone 60 kJ m⁻² bola priemerná aritmetická odchýlka profilu (R_a) v porovnaní s neupraveným povrchom PP ($R_a = 5,8$ nm) dvojnásobne väčšia a podiel atómových percent O/C na povrchu, nameraný ihneď po úprave vzorky, sa po mesiaci znížil o približne 25 %. Efekt starnutia sa spomalil ponorením PP vzorky do kvapalného dusíka, v dôsledku nižšej mobility oxidovaných reťazcov. Autori, podobne ako Ma a spol.³⁴, sledovali na povrchu vznik tzv. „pľuzgierov“, ktorých množstvo sa predlžovaním času úpravy zvyšovalo v dôsledku minimalizácie energie reťazcov polyméru. Obr. 4 porovnáva chemické zloženie povrchu PP ihneď po ukončení plazmovej úpravy a mesiac po úprave. Podľa Morenta³⁸ je starnutie spôsobené reorientáciou polárnych funkčných skupín do vnútra polyméru a možno ho spoma-



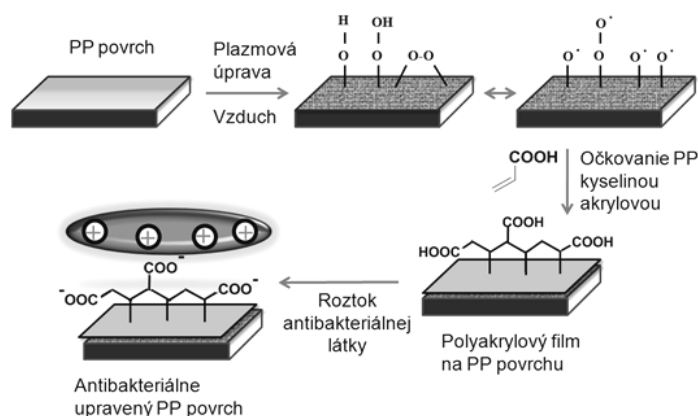
Obr. 4. Móllový zlomok uhlík/kyslík, $n(C)/n(O)$, v závislosti od výkonu (TP) počas úpravy plazmou. U plazmou modifikovaného povrchu PP sa zvyšovalo móllové percento atómov kyslíka. Dvojice kriviek korešponujú s hodnotami meranými ihneď (plná čiara) a mesiac po úprave plazmou (prerušovaná čiara). (Hodnoty $n(C)/n(O)$ prevzaté od Lerouxa a spol.³⁷)

liť vďaka sieťovacím reakciám, prebiehajúcim na povrchu polyméru. V prípade plazmou upraveného povrchu PP v hélíovej atmosfére bola hodnota kontaktného uhla po 48 hodinách o 25 % nižšia a v prípade plazmy v atmosfére vzduchu až o 40 % nižšia v porovnaní s hodnotou, nameranou ihneď po úprave. Ma a Qi³⁹ zosieťovali vzniknuté reaktívne funkčné skupiny na PP povrchu použitím dime-tyldihydroxyetylén močoviny ako sieťovacieho činidla, čím získali polárnejší povrch a efekt starnutia sa spomalil. Pri výkone zdroja 1000 W mal najnižší kontaktný uhol hodnotu 72° a táto hodnota, nameraná po 20 dňoch po úprave, vzrástla na 76°. Pri výkone 300 W bol nameraný najnižší kontaktný uhol 75°, ale efekt starnutia bol pomalší.

3. Využitie plazmou upraveného povrchu polypropénu na imobilizáciu antibakteriálnych látok

Častým problémom pri používaní PP materiálov v ľudskom organizme je vysoká adhézia ich nepolárnych povrchov k mikroorganizmom. Na povrchu polyméru sa vytvára biofilm baktérií, stimulujúci imunitný systém, v dôsledku čoho vzniká zápal^{40,41}.

Povrchová úprava PP účinkom nízkoteplotnej plazmy umožní kovalentné, prípadne fyzikálne naväzovanie biokompatibilných makromolekúl s cieľným účinkom^{42,43}, ktoré redukujú tvorbu biofilmu a následnú imunitnú odpoveď organizmu. V praxi sa na tento účel okrem bariérovej plazmy bežne využíva aj korónová a rádiovýkvenčná plazma žiarivého výboja. Antibakteriálne látky je možné na PP nosič imobilizovať viacerými spôsobmi⁴⁴. Iniciátorom imobilizačnej reakcie môže byť plazmou aktivovaný polymér⁴⁵, alebo tenký polymérny film, napr. kyseliny polyakrylovej, očkovaný na polymérny nosič, umožňujúci



Obr. 5. Viackroková povrchová úprava polypropénu (PP); očkovanie plazmou upraveného povrchu kyselinou akrylovou a následne naviazanie antibakteriálnej látky prostredníctvom dipól-dipól interakcií

nekovalentnú interakciu s antibakteriálnym liečivom⁴⁶ (obr. 5). Rezistencia bakteriálnych kmeňov podmieňuje vývoj čoraz väčšieho množstva nových štruktúrnych motívov antibiotík s rôznym mechanizmom účinku. Prehľadný článok od Munoz-Bonilla a spol.⁴⁷ sumarizuje rôzne antibakteriálne látky s baktériocídnym a baktériostatickým účinkom na báze nízkomolekulových a makromolekulových štruktúr za posledných desať rokov.

3.1. Možnosti imobilizácie polysacharidov na plazmou aktivovaný polypropén

Polysacharidy (chitín, celulóza, škrob) sú jedným zo základných stavebných blokov bunkových stien baktérií⁴⁸. Perspektívnym a pravdepodobne najviac používaným polysacharidom pri antibakteriálnej úprave PP povrchu je chitozán⁴⁹. Získava sa bázickou hydrolyzou chitínu, obsahujúceho acetylovanú aminoskupinu. Voľné aminoskupiny deacetyl-chitínu sú pri fyziologickom pH protonizované a viažu sa na negatívne nabitú membránu baktérií, čím ju degradujú. Pre dobrú biokompatibilitu a biodegradáciu sa chitozán využíva pri výrobe povrchovo aktívnych biokompozitov ako antibakteriálnych obalov, obväzov, v kozmetike a vo fotografickom priemysle^{50–52}. Kvôli zvýšeniu antibakteriálnej účinnosti sa chitozán používa v kombinácii s ďalšími polysacharidmi, ako je pektín⁵³ a cyklodextrínové kopolyméry⁵⁴. Elsabee a spol.⁵⁵ imobilizovali na PP povrch, upravený plazmou korónového výboja, chitozán, chitín a pektín a stanovili ich antibakteriálny a protipliesňový účinok. Povrch upravený korónovou plazmou, v porovnaní s neupraveným povrchom PP, inhiboval rast baktérii *P. solanaceae* a *C. michiganensis*. Imobilizovaný chitozán zo sépie, raka a garnátu mal baktériocídny účinok. Po 22–23 hodinách klesol počiatkový počet baktérií z $1 \cdot 10^5$ CFU/ml na 0 CFU/ml (CFU z anglického „colony-forming units“). Vrstva chitozánu s chitínom mala o 15–20 % väčší baktériocídny účinok. 15-Násobným navrstvením pektínu a chitozánu na povrch PP sa získala, v porovnaní so samotným chitozánom, približne dvojná-

sobná baktériocídna aktivita. Wolfovej⁵⁶ dizertačná práca sumarizuje použitie chitozánu v kombinácii s cyklodextrínovými jednotkami, ktoré sú imobilizované na plazmou aktivovanom povrchu PP vlákna. Autorka poukazuje na možnosti prípravy zosietených prírodných a chemicky modifikovaných cyklodextrínov, ich naväzovanie na vlákna a využitie v textilnom priemysle.

3.2. Možnosti imobilizácie chitozánu na polypropénový povrch očkovaný kyselinou akrylovou

V dôsledku nízkej chemo-selektivity častíc plazmy vznikajú po vypnutí výboja na PP povrchu funkčné skupiny s rôznou reaktivitou, umožňujúce nešpecifické, často len fyzikálne naviazanie antibakteriálnych látok. Viacerí autori preto imobilizujú chitozán na tenký polymérny film, očkovaný na PP nosič. Skupina prof. Elsabee⁵⁷ využila tenký polyakrylový film s hrúbkou od 0,05 do 5 μm na nekovalentnú imobilizáciu chitozánu. Modifikované PP vlákno malo baktériocídnu aktivitu voči baktériám *P. solanaceae* a *C. michiganensis*. Po 22–23 hodinách klesol ich počiatkový počet z $1 \cdot 10^5$ kolónií na rádovo desiatky. Wang a spol.⁵⁸ nekovalentne viazali chitozán v zmesi s kolagénom na PP vlákna s polyakrylovým filmom a porovnávali absorčnú a permeačnú schopnosť imobilizovaného chitozánu získaného z huby *Mucor* (m-chitozán) a komerčného chitozánu (c-chitozán). Zvyšovaním hmotnostného percenta kolagénu v zmesi klesal imobilizačný stupeň a povrch absorboval väčšie množstvo vody. M-chitozán, v porovnaní s c-chitozánom, absorboval väčšie percento vody a jeho permeačná schopnosť bola približne o 15 % väčšia. Saxenaova skupina⁵⁹ kovalentne imobilizovala chitozán na polyakrylovom filme viazanom na PP nosič. Pri pH nižšom ako 4 boli karboxylové skupiny na povrchu nedisociované, čo znižovalo imobilizačné percento chitozánu. Približne 50 % z celkového počtu karboxylových skupín na povrchu ostalo voľných. Pri pH 4,6 v dôsledku elektrostatickej repulzie medzi záporne nabitými karboxylovými skupinami došlo ku kovalentnému pre-

sieťovaniu reťazcov kyseliny polyakrylovej a chitozánu a imobilizačný stupeň vzrástol o 25 %. V ďalšej práci⁶⁰ použili autori dva druhy PP vlákna, očkované kyselinou akrylovou (24 a 199 $\mu\text{g cm}^{-2}$ PP), na ktoré imobilizovali chitozán v kombinácii s tetracyklínovými antibiotikami a striebornými nano-časticami. Viac očkovaný povrch PP umožnil dvojnásobné uvoľňovanie tetracyklínu z chitozánového povrchu. Za 24 hodín inkubácie sa dosiahla približne 90% redukcia počtu baktérií *S. aureus* a *E. coli*. U chitozánových povrchov to bolo 25 % v porovnaní s PP bez očkovania kyselinou akrylovou. Chen a spol.⁶¹ kovalentne imobilizovali poly(*N*-izopropylakrylamid) na chitozánom modifikované PP vlákno, kvôli zvýšeniu jeho termo-senzitívnych vlastností. V porovnaní s antibakteriálnou aktivitou chitozánového povrchu ($5,86 \cdot 10^5$ z celkového počtu $1,88 \cdot 10^8$ CFU/ml) mal upravený povrch takmer rovnakú účinnosť ($5,45 \cdot 10^6$ CFU/ml) na baktérie *S. aureus* a bol biokompatibilný s fibroblastovými bunkami.

Vandenbossche a spol.⁶² kovalentne imobilizovali na PP nosič chitozán ako tuhý sorbent ťažkých kovov a sledovali sorbciu iónov medi v závislosti od pH a iónovej sily roztoku síranu meďnatého. Najviac sorbovanej medi (30 mg na 1 g PP) sa získalo pri pH 4,1 pri 20 °C.

4. Záver

Nízкотеплотná plazma bariérového výboja predstavuje ekologicky prijateľnú, nízkonákladovú fyzikálno-chemickú metódu modifikácie povrchových vrstiev polypropénových (PP) materiálov do hĺbky 100 μm , ktorá vyžaduje nízke expozičné časy (od 5 s do 5 min) bez použitia toxických rozpúšťadiel a činidiel.

V atmosfére O_2 , N_2 , CO_2 alebo Ar nosného plynu možno účinkom plazmy dosiahnuť tvorbu funkčných skupín, ako sú $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, ktorých prítomnosť výrazne zvyšuje voľnú povrchovú energiu (VPE) PP. Hoci sa chemická štruktúra modifikovaného povrchu v priebehu niekoľkých hodín pozorovateľne mení, presieťovaním reťazcov na povrchu PP sa môže znížiť ich mobilita a spomaliť pokles VPE starnúceho povrchu.

Vytvorené funkčné skupiny na povrchu PP v dôsledku úpravy plazmou umožňujú následnú imobilizáciu biologickej aktívnych látok s antibakteriálnym účinkom ako sú napr. chitozán v kombinácii s tetracyklínovými antibiotikami. Účinnosť naviazovania týchto látok možno zvýšiť aj tým, že sa po účinku plazmy najprv naočkuje PP kyselinou akrylovou, čím sa zvýši počet reaktívnych funkčných skupín na povrchu potrebných na imobilizáciu antibakteriálnej látky. Táto metóda je vhodná pri výrobe biokompatibilných PP materiálov pre využitie v potravinárskom priemysle pri výrobe antibakteriálne upravených obalových fólií, v biomedicíne pri výrobe implantátov a v textilnom priemysle v špeciálnych druhoch oblečenia.

Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA z grantu Slovenskej akadémie vied (Grant VEGA 2/0185/10).

LITERATÚRA

- Faruk O., Bledzki A. K., Fink, H. P., Sain M.: Prog. Polym. Sci. 37, 1552 (2012).
- Ozcalik O., Tihminlioglu, F.: J. Food Eng. 114, 505 (2013).
- Aman A., Yaacob M. M., Alsaedi M. A., Ibrahim K. A.: Int. J. Elec. Power 45, 346 (2013).
- Fridman, A.: Plasma Chemistry, Cambridge University, Drexel 2008.
- Nijdam S., Veldhuizen E. V., Bruggeman P., Ebert U., Parvulescu V. I., Magureanu, M., Lukes P.: An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure. Wiley, Weinheim 2012.
- Wagner H. E., Brandenburg R., Kozlov K. V., Sonnenfeld A., Michel P., Behnke J. F.: Vacuum 71, 417 (2003).
- Hensel, K.; Machala, Z., Akishev J.: Plasma for Biodecontamination, Medicine and Food Security. Springer, Dordrech 2011.
- Zhou Z., Wang J., Huang X., Zhang L., Moyo S., Sun S., Qiu Y.: Appl. Surf. Sci. 258, 4411 (2012).
- Knoerzer K., Murphy A. B., Fresewinkel M., Sanguansri P., Coventry J.: Innov. Food Sci. Emerg. 15, 23 (2012).
- Hong Y., Shenjing Y., Chunsheng R., Zhilong X.: Plasma Sci. Technol. 14, 157 (2012).
- Kieft I. E.: Plasma Needle: Exploring Biomedical Applications of Non-thermal Plasmas. Technische Universiteit, Eindhoven 2005.
- Fernández A., Thompson A.: Food Res. Int. 45, 678 (2012).
- Liang Y., Wu Y., Sun K., Chen Q., Shen F., Zhang J., Yao M., Zhu T., Fang J.: Environ. Sci. Technol. 46, 3360 (2012).
- Denes F. S., Manolache S.: Prog. Polym. Sci. 29, 815 (2004).
- Bardos L., Barankova H.: Thin Solid Films 518, 6705 (2010).
- Cernak M., Cernakova L., Hudec I., Kovacik D., Zahoranova A.: HAKONE XI Oleron Island, 7 – 12 Sept. 2008
- Bilek F., Krizova T., Lehocky M.: Colloids Surf., B. 88, 440 (2011).
- Yaman N., Özdoğan E., Seventekin N., Ayhan H.: Appl. Surf. Sci. 255, 6764 (2009).
- Fang Z., Xie X., Li J., Yang H., Qiu Y., Kuffel, E.: J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 9 (2009).
- Kostov K. G., Nishime T. M. C., Hein L. R. O., Toth, A.: Surf. Coat. Technol. , v tlačí.
- Nishime T. M. C., Toth A., Hein L. R. O., Kostov K. G.: J. Phys. Conference Series 370, 1 (2012).
- Morent R., De Geyter N., Trentesaux M., Gengembre L., Dubruel P., Leys C., Payen E.: Appl. Surf. Sci. 257, 372 (2010).
- Yang Y. F., Wan L. S., Xu Z. K.: J. Membr. Sci. 326, 372 (2009).
- Radic N., Obradovic B. M., Kostic M., Dojcinovic B.,

- Kuraica M. M., Cernak M.: *Surf. Coat. Technol.* 206, 5006 (2012).
25. Cernakova L., Szabova R., Wolfova M., Bucek A., Cernak M.: *Fibres Text. East. Eur.* 15, 64 (2007).
 26. Cernakova L., Kovacik D., Zahoranova A., Cernak M., Mazur M.: *Plasma Chem. Plasma Process.* 25, 427 (2005).
 27. Szabova R., Cernakova L., Wolfova M., Cernak M.: *Acta Chim. Slovaca* 2, 70 (2009).
 28. Wang C., He X., *Surf. Coat. Technol.* 201, 3377 (2006).
 29. Akishev Y., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Nartovich A., Trushkin N., Duc T. M., Descours S.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 1 (2008).
 30. Nikiforov A. Y., Sarani A., Leys C.: *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 1 (2011).
 31. De Geyter N., Morent R., Van Vlierberghe S., Dubruel P., Leys C., Gengembre L., Schacht E., Payen E.: *Prog. Org. Coat.* 64, 230 (2009).
 32. De Geyter N., Morent R., Leys C., Gengembre L., Payen E.: *Surf. Coat. Technol.* 201, 7066 (2007).
 33. Choi J. H., Lee E. S., Baik H. K., Lee S. J., Song K. M., Lim Y. S.: *Plasma Sources Sci. Technol.* 14, 363 (2005).
 34. Ma G. Q., Liu B., Li C., Huang D., Sheng J.: *Appl. Surf. Sci.* 258, 2424 (2012).
 35. Wang K., Wang W., Yang D., Huo Y., Wang D.: *Appl. Surf. Sci.* 256, 6859 (2010).
 36. Prosnanová Z.: *Dissertation. Slovenská technická univerzita, Bratislava* 2010.
 37. Leroux F., Campagne C., Perwuelz A., Gengembre L.: *J. Colloid Interface Sci.* 328, 412 (2008).
 38. Morent R., De Geyter N., Leys C., Gengembre L., Payen E.: *Surf. Coat. Technol.* 201, 7847 (2007).
 39. Ma Z., Qi H.: *Surf. Coat. Technol.* 201, 4935 (2007).
 40. Sergent F., Desilles N., Lacoume Y., Tuech J. J., Marie J. P., Bunel C.: *Am. J. Surg.* 200, 406 (2010).
 41. Glinel K., Thebault P., Humblot V., Pradier C. M., Jouenne T.: *Acta Biomater.* 8, 1670 (2012).
 42. Bazaka K., Jacob M. V., Crawford R. J., Ivanova E. P.: *Acta Biomater.* 7, 2015 (2011).
 43. Lee H., Park G., Seo Y., Im Y., Shim S., Lee H.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 1 (2011).
 44. Green J. B. D., Fulghum T., Nordhaus, M. A.: *Immobilized Antimicrobial Agents: A Critical Perspective* 1, 84 (2011).
 45. Nistico R., Faga M. G., Gautier G., Magnacca G., D'Angelo D., Ciancio E., Piacenza G., Lamberti R., Martorana S.: *Appl. Surf. Sci.* 258, 7889 (2012).
 46. Liao J. D., Lin S. P., Wu Y. T.: *Biomacromolecules* 6, 392 (2005).
 47. Munoz-Bonilla A., Fernandez-Garcia M.: *Prog. Polym. Sci.* 37, 281 (2012).
 48. Chivrac F., Pollet E., Averous L.: *Mater. Sci. Eng. R.* 67, 1 (2009).
 49. Kong M., Chen X. G., Xing K., Park H. J.: *Int. J. Food Microbiol.* 144, 51 (2010).
 50. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R. M., Chiellini E.: *Prog. Polym. Sci.* 36, 981 (2011).
 51. Alves N. M., Mano J. F.: *Int. J. Biol. Macromol.* 43, 401 (2008).
 52. Dutta P. K., Tripathi S., Mehrotra G. K., Dutta J.: *Food Chem.* 114, 1173 (2009).
 53. Das S., Chaudhury A., Ng K. Y.: *Int. J. Pharm.* 406, 11 (2011).
 54. Laurent T., Kacem I., Blanchemain N., Cazaux F., Neut C., Hildebrand H. F., Martel B.: *Acta Biomater.* 7, 3141 (2011).
 55. Elsabee M. Z., Abdou E. S., Nagy K. S. A., Eweis M.: *Carbohydr. Polym.* 71, 187 (2008).
 56. Wolfová M.: *Dissertation. Slovenská Technická Univerzita, Bratislava* 2011.
 57. Abdou E. S., Elkholy S. S., Elsabee M. Z., Mohamed E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 108, 2290 (2008).
 58. Wang C. C., Chen J. P., Chen C. C.: *Mater. Sci. Eng., C* 29, 1133 (2009).
 59. Saxena S., Ray A. R., Gupta B.: *Carbohydr. Polym.* 82, 1315 (2010).
 60. Saxena S., Ray A. R., Kapil A., Pavon-Djavid G., Letourneur, D., Gupta B. A., Meddahi-Pelle A.: *Macromol. Biosci.* 11, 373 (2011).
 61. Chen J. P., Kuo C. Y., Lee W. L., *Appl. Surf. Sci.* 262, 95 (2013).
 62. Vandenbossche M., Jimenez M., Casetta M., Bellayer S., Beaurain A., Bourbigot S., Traisnel, M.: *React. Funct. Polym., v tlači.*
- J. Prachár, I. Novák, and E. Borsig** (*Polymer Institute, Department of Composite Materials, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia*): **The Potentials of Polypropylene Surface Modification by Barrier Discharge Plasma and Immobilization of Antibacterial Polysaccharides**
- The increase in surface Gibbs energy of polypropylene (PP) by cold barrier plasma is a promising alternative to chemical modification. The advantage of using this discharge method compared with other types such as corona or glow discharge, consists in a better process control by homogenous plasma formation and in an efficient deposition of thin layers. As a result of the reactive site formation by plasma treatment, it is possible to initiate graft radical polymerization of acrylic acid, acrylamide or methyl methacrylate on PP surface, which leads to films with new physico-chemical properties such as morphology, thickness, polarity, and surface chemical composition. On the films thus formed it is possible to efficiently immobilize antibacterial polysaccharides, such as chitosan, pectin and cyclodextrin copolymers, which increase the PP biocompatibility by reducing the biofilm formation. This method can be used in food and textile industries, biomedicine and in production of new composites and nanocomposites.