

FOTODEGRADÁCIA A FOTOCHEMICKÉ SIEŤOVANIE POLYLAKTIDU

KATARÍNA BORSKÁ^a, MARTIN DANKO^a
a JAROSLAV MOSNÁČEK^b

^a Ústav polymérov, ^b Ústav polymérov, Centrum Excelentnosti FUN-MAT, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45
upolmosj@savba.sk

Došlo 2.4.13, prepracované 18.11.13, prijaté 21.11.13.

Kľúčové slová: kyselina polymliečna, polylaktid, fotochémiá, biodegradovateľný

Obsah

1. Úvod
2. Fotodegradácia polylaktidu
 - 2.1. Priama fotodegradácia polylaktidu UV-C žiarením
 - 2.2. Fotodegradácia polylaktidu svetlom s vlnovou dĺžkou nad 300 nm
3. Fotosieťovanie polylaktidu
 - 3.1. Radikálové sieťovanie vinylových pre-polymérov fotoiniciátormi
 - 3.2. Sieťovanie pomocou viazaných fotocitlivých skupín
4. Záver

1. Úvod

V súčasnom ekologickom tlaku nakladania s polymérnymi odpadmi nachádzajú biodegradovateľné

plasty čoraz viac využitia, pričom postupne nahrádzajú i nebiodegradovateľné polyméry syntetizované z petrochemických produktov, ako napr. polyolefíny. Za posledné dve dekády sa taktiež uskutočnilo množstvo štúdií možnosti využitia biodegradovateľných polymérov v oblasti medicíny, napr. ako dočasné protézy, opory pri obnove tkaniva, prepravné médiá pre kontrolované alebo postupné uvoľňovanie liečiv, chirurgické nite a pod. Polylaktid (kyselina polymliečna, PLA) patrí jednoznačne k najviac používaným biodegradovateľným polymérom. Jeho veľký potenciál, okrem biodegradovateľnosti a biokompatibility, spočíva i v možnosti jeho získavania z obnoviteľných zdrojov. Základnou stavebnou jednotkou polylaktidu je kyselina mliečna (kyselina 2-hydroxypropánová), ktorá sa bežne získava zo škrobu, ktorého zdrojom sú napr. zemiačky, kukurica, cukrová trstina a pod.

Kyselina mliečna je stredne silná karboxylová kyselina obsahujúca vo svojej molekule chirálny (asymetrický) uhlík, a preto existuje vo forme dvoch optických izomérov, ako L- a D-kyselina mliečna. Monomérom pri polymerizácii môže byť aj jej cyklický dimér laktid (LA). Vzhľadom k optickej aktivite kyseliny mliečnej sa LA vyskytuje v troch stereoizomérnych formách, t.j. D,D-, L,L- a D,L-laktid (mezo-laktid) (Schéma 1).

PLA sa môže vyrábať dvomi metódami. Prvou možnosťou je priama polykondenzácia kyseliny mliečnej, druhý spôsob prípravy je otváranie laktidového cyklu a následná polymerizácia („Ring-opening polymerization“ – ROP) (Schéma 2).

Priama polykondenzácia kyseliny mliečnej je finančne menej nákladná ako ROP, avšak má jednu zásadnú nevýhodu. Je veľmi obtiažne dosiahnuť dostatočne vysoké mólóve hmotnosti polyméru. ROP vychádza z laktidu, pričom dochádza k otváraní laktidového cyklu a následnej polymerizácii. Štandardným katalyzátorom pre syntézu

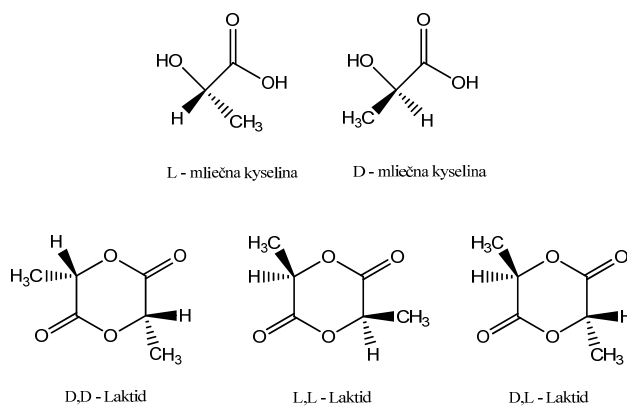


Schéma 1. Optické izoméry monomérov polylaktidu

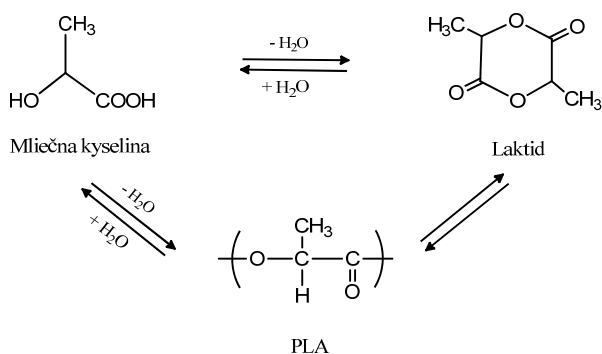


Schéma 2. Možnosti prípravy polylaktidu

vysokomolekulových PLA je americkou FDA (Food and Drug Administration) schválený [bis(2-ethylhexanoát)] cínatý ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (cit.^{1,2}).

Z dôvodu prítomnosti chirálneho uhlíka v monoméri vznikajú polymerizáciou tri typy PLA: poly(L-laktid) (PLLA), poly(D-laktid) (PDLA) a poly(D,L-laktid) (PDLLA). Jedinou vlastnosťou, ktorou sa líšia PLLA a PDLA je, že otáčajú rovinu polarizovaného svetla o rovnakú hodnotu, avšak na opačnú stranu. Ostatné fyzikálne vlastnosti, ako je napr. teplota sklovitého prechodu T_g (50–70 °C), teplota topenia kryštálov T_m (170–190 °C), sú pre rovnakú mólóvu hmotnosť a termickú históriu PLLA a PDLA totožné. Ataktický PDLLA je amorfný materiál³. Naproti tomu syndiotaktický PDLLA, ktorý je možné pripraviť ROP polymerizáciou z enantioméne čistého D,L-laktidu, má $T_g = 34$ °C a $T_m = 155$ °C (cit.⁴). Rozpustnosť polylaktidov závisí od mólóvej hmotnosti, stupňa kryštalinity a pomeru laktidových stereoizomérov v polyméri. Racemický PDLLA sa rozpúšťa vo viacerých rozpúšťadlách v porovnaní s enantioméne čistým polylaktidom. PLLA, resp. PDLA a syndiotaktický PDLLA sú semikryštalické polyméry, a preto majú lepšie mechanické vlastnosti v porovnaní s amorfným PDLLA. So zvyšujúcou sa mólóvu hmotnosťou polylaktidu sa zlepšujú jeho mechanické vlastnosti.

PLA sa v súčasnosti využíva v obalovej technike (napr. degradovateľné odpadové sáčky), v pôdohospodárstve (napr. mulčovacie fólie), v biomedicíne (napr. v tkanivovom inžinierstve, ako nosiče pre postupné uvoľňovanie liečiv, ako chirurgické nite, skrutky) alebo ako jednorázové spotrebné materiály (napr. taniere, poháre, príbory, odevy, plachty)^{1,5,6}. Z aplikačného hľadiska, či už medicínskeho alebo environmentálneho, má veľký význam štúdium zamerané na kontrolu rýchlosti degradácie biodegradovateľných polymérnych materiálov. Cieľom je kontrolované nastavenie ich úžitkovej a funkčnej životnosti^{7–9}. Je samozrejmé, že štiepenie esterovej väzby v hlavnom reťazci polylaktidu je základným procesom degradácie materiálu. Jeho spracovateľská história alebo spôsob využitia však môže vplyvať na následnú hydrolytickú¹⁰ alebo enzymatickú

degradáciu¹¹. Jednou z možností ovplyvnenia rýchlosti degradácie polymérov je ich vystavenie rôznemu typu žiarenia¹².

V tomto prehľade sme sa zamerali na štúdium vplyvu UV a viditeľného svetla na zmeny molekulových charakteristík polylaktidu. V závislosti od vlnovej dĺžky použitého svetla, prítomnosti fotoaktívnych prísad a typu modifikácie polylaktidového reťazca môže dochádzať k urýchleniu degradácie polylaktidu (skracoovanie životnosti) prípadne k jeho sieťovaniu (predlžovanie životnosti).

2. Fotodegradácia polylaktidu

Degradáciu polyméru chápeme ako zmenu fyzikálnych vlastností materiálu spôsobenú štiepením chemických väzieb v makromolekulách. Pri vystavení PLA vonkajšiemu prostrediu môže popri enzymatickej a hydrolytickej degradácii prebiehať i fotodegradácia. Fotodegradácia môže byť spôsobená buď pôsobením slnečného alebo umelého svetla na polymérny materiál. Aby fotodegradácia prebehla, polymérny materiál musí mať špecifický absorbný pás v oblasti vlnových dĺžok svetla použitého na ožarovanie. Karbonylová skupina polylaktidu absorbuje svetlo v oblasti až do 290 nm, čo je v oblasti UV-C žiarenia. V tejto oblasti sú nevázbové elektróny karbonylového kyslíka po absorpcii UV fotónu excitované do antivázbových orbitálov ($n-\pi^*$ prechody), následkom čoho C-C väzba v blízkosti karboxylovej skupiny môže podliehať disociácii¹³.

Ak je svetlo absorbované priamo polymérnou maticou, reakcia sa nazýva „priama fotodegradácia“. Svetlo však môže absorbovať i iná látka prítomná v polymérnom materiáli, ktorá následne môže spúšťať degradačný proces na polymérnom reťazci, buď cez odštiepenie vodíka z polymérneho reťazca, alebo cez fotosenzibilizáciu, t.j. prenos energie na niektorú skupinu v polymérnom reťazci¹⁴.

2.1. Priama fotodegradácia polylaktidu UV-C žiarením

Svetlo s vlnovou dĺžkou v oblasti UV-C žiarenia (100–280 nm) je absorbované ozónovou vrstvou a teda materiály vystavené slnečnému žiareniu na zemi nie sú bežne ovplyvnené týmto vysokoenergetickým UV žiarením. Pre špeciálne aplikácie, napr. v biomedicíne, sa však žiarenie s vlnovou dĺžkou 254 nm používa na sterilizáciu materiálov. Keďže polyméry ako napr. PLA absorbujú svetlo s touto vlnovou dĺžkou, je veľmi dôležité poznať zmeny, ku ktorým dochádza v PLA materiáloch počas ich vystavenia UV-C žiareniu.

Ikada¹⁵ študoval fotodegradáciu PLLA celým spektrom strednotlakovej ortuťovej výbojky t.j. svetlom s vlnovou dĺžkou nad 220 nm. Fotodegradáciu študoval v dusíkovej atmosfére a na vzduchu. Zistil, že počet pretrhnutí polymérneho reťazca sa zvyšoval kontinuálne s časom

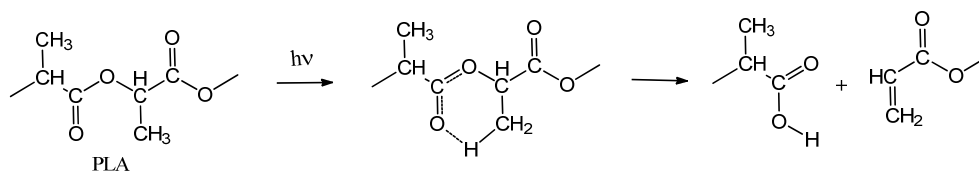


Schéma 3. Fotodegradácia poly(laktidu) cez Norrishove štiepenie II. typu

ožarovania, pričom degradácia bola len o málo rýchlejšia v dusíkovej atmosfére. Dramatický pokles mólovej hmotnosti približne na polovicu bol pozorovaný už po jednej hodine ožarovania. Na základe získaných výsledkov a FTIR spektier, v ktorých pozoroval vznik C=C dvojitých väzieb v oblasti 990 cm^{-1} a kyselinových OH skupín v oblasti 3290 cm^{-1} , navrhol, že fotodegradácia prebieha cez Norrishove štiepenie II. typu po priamej absorpcii svetla karbonylovými skupinami polyesterov (Schéma 3).

Zmeny v štruktúre PLLA pri priamej excitácii karbonylových skupín poly(laktidu) použitím UV svetla ($\lambda = 254\text{ nm}$) sledovali Yasuda a spol.¹⁶. Počas ožarovania pozorovali rýchly pokles mólovej hmotnosti sprevádzaný postupným poklesom optickej čistoty monomérnych jednotiek v reťazci, čo naznačilo, že počas ožarovania dochádzalo aj k racemizácii. Paralelný nárast pomerov štiepenia reťazca a D-laktidovej jednotky naznačil, že na každé jedno štiepenie reťazca sa vytvorila približne jedna D-laktidová jednotka. Autori predpokladali, že racemizácia rovnováha nastáva ako na karboxylovom, tak aj na hydroxylovom konci reťazca, pričom originálne L-jednotky sa menili na D-jednotky (Schéma 4).

O porovnanie fotodegradácie PLA pri priamej excitácii sterilizačnou lampou (95 % žiarenia pri 254 nm) s fotodegradáciou pri ožarovaní strednotlakovou ortuťovou výbojkou v oblasti 230–500 nm sa pokúsili Janorkar a spol.¹⁷. Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch pri

ožarovaní pri 254 nm pozorovali dramatický pokles priemernej číselnej mólovej hmotnosti (M_n), pričom po 12 hodinách ožarovania M_n klesla z pôvodných $110\,000\text{ g mol}^{-1}$ až na 4000 g mol^{-1} a PLA film sa stal značne krehkým. O niečo pomalšiu degradáciu pozorovali pri použití strednotlakovej ortuťovej výbojky, kedy po 12 hodinách ožarovania M_n klesla na $40\,000\text{ g mol}^{-1}$. Rýchlosť degradácie sa v oboch prípadoch významne znížila, ak sa vzorka umiestnila do pyrexového skla, ktoré čiastočne filtruje svetlo s vlnovou dĺžkou pod 300 nm. Vo všetkých prípadoch ožarovania autori nepozorovali žiadnu významnú zmenu v uhloch zmáčania vody. Na základe svojich výsledkov navrhli dva mechanizmy degradácie PLA počas ožarovania UV svetlom (Schéma 5). Prvý mechanizmus popisuje fotolýzu vedúcu k štiepeniu C-O väzieb, druhý mechanizmus zahŕňa fotooxidáciu PLA, ktorá vedie k tvorbe hydroperoxidov, ktorých degradáciou môžu vzniknúť zlúčeniny obsahujúce karboxylové skupiny a koncové diketónové skupiny. Následná fotolýza diketónov môže spôsobovať homolytické štiepenie C-C väzby za vzniku dvoch karbonylových radikálov, ktoré môžu vytvárať ďalšie fotorozkladné produkty. Tieto mechanizmy však nevytvárajú vznik C=C väzieb, ktoré pozoroval v FTIR spektroch Ikada¹⁵.

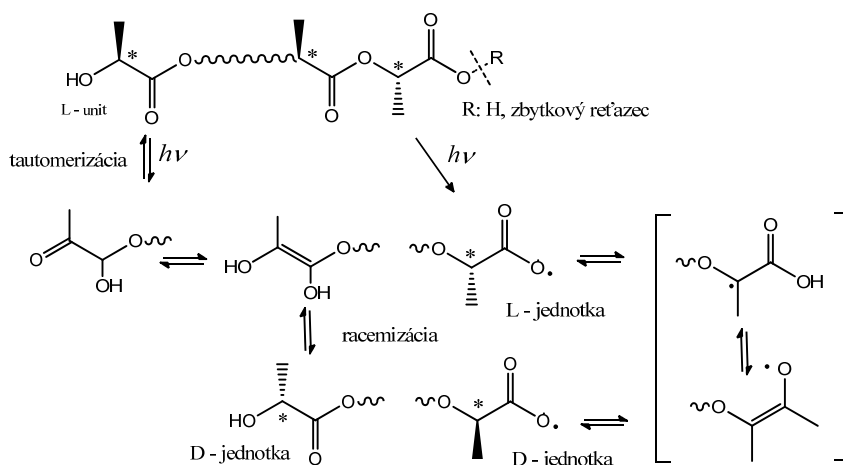


Schéma 4. Fotodegradácia a racemizácia poly(L-laktidu)

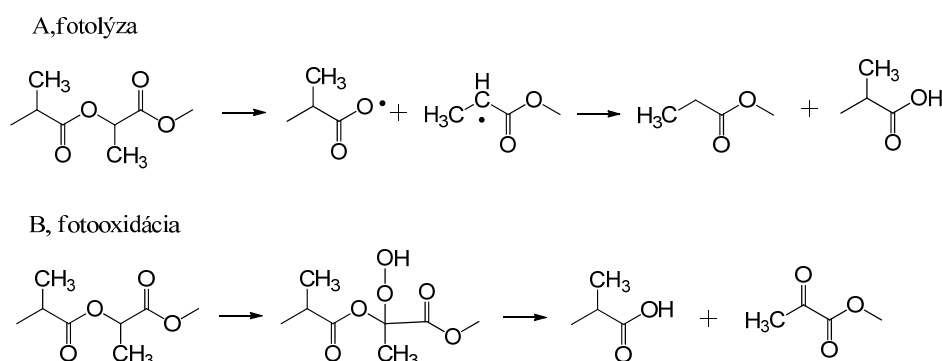


Schéma 5. Fotolýza a fotooxidácia polyaktidu počas ožarovania

2.2. Fotodegradácia polyaktidu svetlom s vlnovou dĺžkou nad 300 nm

Tsuiji a spol.¹⁸ sledovali fotodegradáciu amorfného (PLLA-A) a semikryštalického PLLA (PLLA-C) ožarovaním do 200 hodín UV svetlom s vlnovou dĺžkou nad 300 nm. Prišli k záverom, že vďaka dobrému prestupu UV svetla do objemu PLLA filmu prebieha fotodegradácia PLLA v celom objeme polyméru, bez ohľadu na kryštalinitu polyesterov. Rýchlosť fotodegradácie reťazcov PLLA v kryštalických regiónoch bola nižšia ako v amorfnej časti, pričom sa pozoroval asi 30% pokles M_n po 60 hodinách ožarovania. Tí istí autori v inej práci¹⁹ študovali i vplyv fotodegradácie na následnú enzymatickú degradáciu PLLA filmov. Počas enzymatickej degradácie sa v prípade PLLA-A nepozoroval žiaden rozdiel v rýchlosti straty hmotnosti ožiareného a neožiareného filmu. V prípade PLLA-C boli rozdiely v rýchlosti enzymatickej degradácie a poklesu M_n ožiareného a neožiareného filmu minimálne. V SEM fotografiách ožiareného PLLA-C po jeho enzymatickej degradácii pozorovali vláknité štruktúry, ktoré autori pripísali tvorbe ťažko enzymaticky degradovateľných C=C väzieb vznikajúcich počas ožarovania. Prítomnosť C=C väzieb však nebola dokázaná žiadnou analytickou alebo spektrálnou metódou. Autori vychádzali len z literatúry¹⁵ popisujúcej tvorbu takýchto väzieb pri Norishovom štiepení II. typu PLA reťazca, ku ktorému dochádza priamou excitáciou karbonylových skupín polyesteru pri ožarovaní v oblasti pod 300 nm. V štúdiu použité svetlo s vlnovou dĺžkou nad 300 nm tomuto predpokladu odporuje. Navyše Bocchini a spol.²⁰ neskôr popísali iný mechanizmus štiepenia PLA reťazca. Bocchiniho skupina sledovala degradáciu PLA pôsobením UV žiarenia s $\lambda > 300$ nm pri 60 °C na vzduchu. Chemické zmeny počas fotooxidácie čistého PLA a PLA obsahujúceho prírodné a organomodifikované nanoplnivá sledovali pomocou FTIR. Na základe FTIR analýzy pozorovali tvorbu anhydridov pri 1845 cm^{-1} . Navrhli mechanizmus degradácie PLA fotooxidačným radikálovým mechanizmom s tvorbou hydroperoxidov ako medziproduktov bez výraznej tvorby C=C väzieb (Schéma 6). Keďže PLA prakticky neabsorbuje

je v oblasti nad 300 nm, tvorbu radikálov zdôvodnili prítomnosťou nečistôt na báze prechodných kovov, ktoré absorbujú UV svetlo nad 300 nm, a/alebo termickým rozkladom. Fotooxidácia pravdepodobne začína abstrakciou vodíka z terciárneho uhlíka z polymérneho reťazca za vzniku terciárneho uhlíkového radikálu. Tento radikál po reakcii s kyslíkom vytvára peroxidové radikály, ktoré môžu ľahko odštiepiť ďalší vodík z terciárneho uhlíku za tvorby polymérneho hydroperoxidu a polymérneho radikálu. Hydroperoxid podlieha neskôr fotolýze za tvorby PO^\bullet radikálu (P označuje polymér), ktorého β -štiepením vznikajú rôzne fragmenty. Autori vzhľadom na stabilitu jednotlivých medziproduktov za najpravdepodobnejšie popísali β -štiepenie vedúce k tvorbe anhydridových skupín (Schéma 6). Tvorba anhydridových skupín bola dokázaná i reakciou s amoniakom, pričom sa pozoroval vznik amidov a amóniových solí karboxylových kyselín. Zistili taktiež, že koncentrácia anhydridov počas ožarovania rástla lineárne. Katalytický vplyv prechodných kovov potvrdili nárastom rýchlosti tvorby anhydridov a s tým spojený nárast rýchlosti degradácie v prípade ožarovania PLA v prítomnosti nanoplnív na báze rôznych montmorilonitov. Prechodné kovy obsiahnuté v nanoplnivách ako nečistoty sa môžu podieľať následne i na katalytickom rozklade vznikajúcich hydroperoxidov. Tí istí autori v ďalšej práci ukázali, že rýchlosť tvorby anhydridov závisí na veľkosti a type plniva a na koncentrácii prísad železa v plnive²¹. Nanočastice s veľkým merným povrchom zabezpečujúcim lepší kontakt s matricou výrazne zvyšovali rýchlosť fotooxidácie PLA filmov.

Vyššie uvedený mechanizmus tvorby anhydridov počas fotooxidácie PLA pri ožarovaní $\lambda > 300$ nm, ktorý popísali Bocchini a spol., potvrdili následne i Gardette a spol.²², ktorí študovali vplyv špeciálneho typu sádry CaSO_4 β -anhydridu II na fotooxidáciu PLA. Autori ukázali, že prítomnosť plniva neovplyvňuje mechanizmus fotooxidácie PLA, keďže pozorovali rovnaké produkty ako v prípade fotooxidácie čistého PLA. Prítomnosť CaSO_4 však ovplyvňovala, podobne ako v predchádzajúcom prípade montmorilonit, rýchlosť vzniku anhydridov. Zvyšovanie koncentrácie plniva zvyšovalo rýchlosť fotooxidácie.

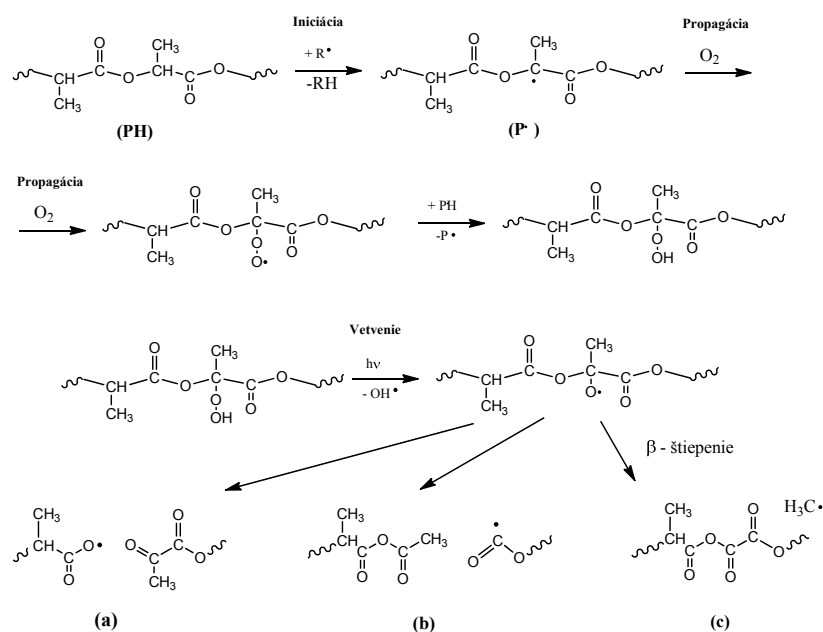


Schéma 6. Radikálový mechanizmus fotooxidácie polyaktidu

Autori zároveň pozorovali, že sa rýchlosť fotooxidácie zvyšovala zmenšovaním veľkosti častíc. Zatiaľčo pre častice menšie ako 9 μm bol vplyv veľkosti častíc na rýchlosť tvorby anhydridov výrazný, pre častice väčšie ako 9 μm bol rozdiel v rýchlosti minimálny.

Santonja-Blasco a spol.²³ študovali podrobnejšie kinetiku fotodegradácie PLA a porovnávali ju s kinetikou enzymatickej degradácie PLA. Zistili, že závislosť poklesu M_n od času ožarovania so svetlom $\lambda > 300$ nm sa riadi kinetikou druhého rádu, zatiaľčo v prípade enzymatickej degradácie možno závislosť poklesu M_n od času fitovať kinetikou prvého rádu.

Pre niektoré aplikácie PLA, napríklad ako mulčovacie fólie v poľnohospodárstve, je dôležité poznať vplyv súčasného pôsobenia viacerých faktorov, ako napr. UV žiarenia, vlhkosti a teploty, na rýchlosť degradácie materiálu. Takými štúdiami sa zaoberali Copinet a spol.^{12,24}, ktorí pozorovali mierne urýchlenie hydrolytickej degradácie PLA filmov, ak boli súčasne vystavené UV žiareniu s vlnovou dĺžkou $\lambda = 315$ nm. Žiadny mechanizmus vysvetľujúci fotochemické urýchlenie hydrolytickej degradácie však nebol navrhnutý.

Vplyv fotodegradácie na mechanické vlastnosti študovali Belbachir a spol.²⁵. Vo svojej štúdii sa zamerali len na amorfný PDLA, ktorý ožarovali UV žiarením $\lambda > 300$ nm a sledovali zmeny M_n a mechanických vlastností v závislosti od dávky žiarenia. Zistili, že po ožarení PDLA filmov dávkou 91,2 mJ mm⁻² klesla M_n z pôvodných 100 000 g mol⁻¹ asi na polovicu. Zároveň pozorovali dramatické zhoršenie mechanických vlastností, keď napätie na medzi klzu kleslo z pôvodných 36 na 10 MPa a Youngov modul z 3880 na 1010 MPa. Autori taktiež vyvinuli model, ktorý

simuluje priebeh ťahových kriviek pre rôznu stupeň fotodegradácie amorfného PDLA.

Zatiaľčo v predchádzajúcich prípadoch ožarovania nad 300 nm bola degradácia PLA vyvolaná buď nečistotami prítomnými v PLA alebo prechodnými kovmi prítomnými v plnivách, Sakai a spol.²⁶ skúmali fotodegradáciu PLLA a amorfného PDLA v prítomnosti fotosenzibilizátora *N,N,N',N'*-tetrametyl-1,4-fenyléndiamínu (TMPD). Filmy ožarovali so svetlom s $\lambda = 356$ nm pri teplote 77 K, čo im umožnilo sledovať priebeh reakcie pomocou ESR. V ESR spektrách pozorovali TPMD^{•+} kation radikály, radikály vznikajúce štiepením hlavného reťazca PLA a terciárne radikály na hlavnom reťazci PLA. Zároveň pomocou GPC pozorovali pokles M_n . Na základe získaných výsledkov navrhli mechanizmus, kde je počas ožarovania svetlo absorbované TMPD a spôsobuje jeho ionizáciu za vzniku TPMD^{•+} a voľného elektrónu. Po zachytení elektrónu esterovou skupinou PLA vzniká anión radikál, ktorý je iniciátorom degradačnej reakcie. Následne alifatická esterová väzba hlavného reťazca RCOO-R' podlieha štiepeniu za vzniku radikálu acylového typu. Degradáčny proces ďalej pokračuje odštiepením terciárneho vodíka z PLA reťazca za vziku terciárneho radikálu na hlavnom reťazci PLA (Schéma 7).

Tsuji a spol.²⁷ pokračovali v štúdiách fotodegradácie amorfného a kryštalického PLA v prítomnosti TMPD, pričom potvrdili, že TMPD účinne urýchľuje fotodegradáciu, a to nezávisle od stupňa kryštalinity. Navyše ukázali, že ožarovanie ovplyvnilo i termické vlastnosti PLA ako napr. teplotu skelného prechodu T_g , teplotu studenej kryštalizácie T_{cc} a teplotu topenia T_m .

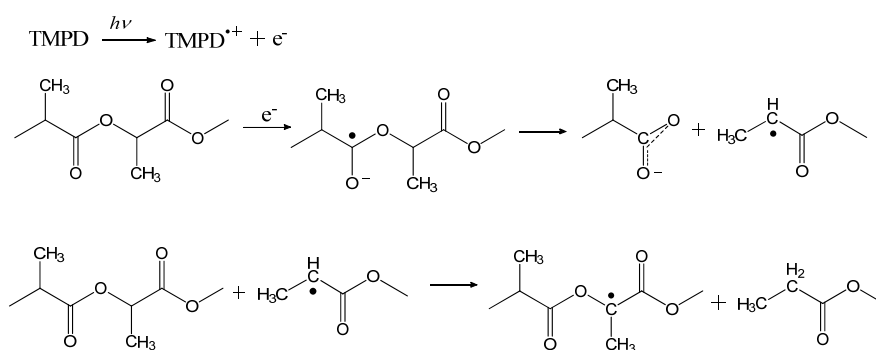


Schéma 7. Fotodegradácia poly(laktidu) v prítomnosti fotosenzibilizátora TMPD

3. Fotochemické sieťovanie poly(laktidu)

Sieťovanie rozširuje možnosti aplikácie PLA. Okrem iného sa mení rýchlosť a mechanizmus degradácie, čo vedie najmä k rovnomernejšej degradácii v materiáli. Potrebné je ešte upresniť, že na rozdiel od vysokomolekulových PLA vhodných na aplikácie, kde sa vyžaduje určitá mechanická pevnosť (obaly, mulčovací fólie, ale aj chirurgické nite a ortopedické náhrady a pomôcky a pod.), sieťované PLA materiály boli pripravované prevažne z oligomérov PLA alebo z PLA s nízkou molekulovou hmotnosťou. Tieto materiály sú vhodnejšie pre biomedicínske aplikácie ako podpora tkanív, kontrolované uvoľňovanie liečiv a pod.²⁸ Bolo použitých niekoľko metód na sieťovanie materiálov na báze PLA. V prípade samotného PLA je možné sieťovanie dosiahnuť výhradne po post-funkcionalizácii hydroxylových koncových skupín vinylovými dvojíťmi väzbami a následnou fotochemicky iniciovanou radikálovou alebo redoxnou polymerizáciou, prípadne zavedením fotochemicky aktívnych skupín do hlavného reťazca PLA polykondenzáciou. Polykondenzácia ako aj post-funkcionalizácia polymérov predstavuje dodatočný krok v syntéze a medzi jej nevýhody patrí tvorba vedľajších produktov a dlhý čas reakcie. Málokedy je dosiahnutá úplná konverzia polykondenzácie alebo post-funkcionalizácie. Nedostatočne odstránené nízkomolekulové východiskové látky v prípade biomedicínskych aplikácií môžu viesť k rôznym nežiadúcim (často zápalovým) reakciám s tkanivom. Okrem samotného PLA homopolymérov sa fotochemicky sieťujú aj kopolyméry PLA s polyetylén glykolom (PEG), poly(ϵ -kapolaktónom) (PCL), polyglykolidom (PGA) a pod., pričom zloženie týchto kopolymérov závisí od požadovanej aplikácie. Fotochemické sieťovanie je obvyčajne rýchly, efektívny a dobre kontrolovateľný proces, výhodou je aj nízka spotreba energie. Fotoaktívne aditíva nie sú väčšinou škodlivé látky a sú stabilné v porovnaní napríklad s výbušnými peroxidmi. V porovnaní s chemickými iniciátormi, sieťovanie môže byť uskutočnené pri nízkych teplotách. V tomto prehľade sme sa zamerali iba na fotochemicky iniciované sieťovanie fotocitlivých alebo vinylových derivátov.

V tabuľke I sú podľa literatúry zhrnuté použité polyméry a podmienky prípravy sieťovaných materiálov na báze PLA.

3.1. Radikálové sieťovanie vinylových pre-polymérov fotoiniciátormi

Sawhney a Burdick^{29,30} pripravili sériu blokových kopolymérov typu ABA z PEG s PDLLA polymerizáciou s otvorením kruhu (ROP) D,L-laktidu použitím bis-hydroxylového PEG ako iniciátora. Shawney a spol.²⁹ porovnávali kopolyméry s rôznou dĺžkou PEG reťazcov v intervale 1000–20 000 g mol⁻¹ a stupňom polymerizácie PDLLA od 2 do 40 monomérnych jednotiek D,L-laktidu. Burdick a spol.³⁰ sa zamerali na oligomérmerné kopolyméry s M_n do 1500 g mol⁻¹. Vzniknuté hydroxylové konce pre-polymérov následne funkcionizovali akryloyl chloridom, čím dostali dvojfunkčný radikálovo polymerizovateľný makromonomér (sieťovadlo). Fotoiniciovanou radikálovou polymerizáciou v oblasti viditeľného svetla s použitím 2,2-dimetoxi-2-fenylacetofenónu²⁹ ako fotoiniciátora alebo iniciačného systému gáforchinón/etyl-4-*N,N*-dimetylaminobenzoátu³⁰ získali presietený materiál vhodný pre biomedicínske aplikácie. Získaný obsah gélu z polymerizačnej zmesi bol v oboch prípadoch v pomerne úzkom rozmedzí 60–85 %, ale pre dlhšie reťazce PEG alebo PDLLA blokov bol obsah gélu nižší²⁹. Rovnako pre dlhšie reťazce bola nižšia i hustota siete. Charakteristiky siete korelovali s rýchlosťou hydrolytickej degradácie. V oboch štúdiách bola úplná degradácia siete na vodorozpustné produkty vo fyziologických podmienkach (HEPES alebo PBS pufof s pH 7,3; 0,9 hm.% NaCl; 37 °C) v rozsahu 1 až 120 dní v závislosti od zloženia resp. dĺžky reťazcov PEG-PDLLA. Pre hustejšie siete, čiže pre kratšie reťazce bola degradácia pomalšia. Vyšší obsah hydrofilného PEG urýchlil degradáciu, pretože molekuly vody potrebné na hydrolytické štiepenie esterových väzieb PDLLA mali lepší prístup k materiálu. Zároveň možno povedať, že degradácia materiálov prebiehala v celom objeme a nie iba z povrchu.

Fotopolymerizácia koncových akrylátov funkcionizovaných blokových kopolymérov hydrofilných PEG, poly

Tabuľka I

Prehľad sieťovaných materiálov na báze PLA s uvedením chemického zloženia a topológie polymérov, aktívnej (sieťovacej) skupiny, fotoiniciátora a použitého svetla

Materiál [literatúra]	Sieťujúca skupina / % funkcionalizácie	Fotoiniciátor	Vlnová dĺžka / Dávka žiarenia	Čas ožarovania	Obsah gélu [%]
PDLLA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PDLLA ^[29]	Koncový akrylát / NA	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	365 nm / 8 mW/cm ²	7–21 s	65–74 ^a
PDLLA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PDLLA ^[30]	Koncový akrylát / 91–96 %	Gáforchinón / etyl-4- <i>N,N</i> -dimetylamino-benzoát	400–500 nm / 25 mW/cm ²	30 min	89–100 ^a
PDLLA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PDLLA ^[31]	Koncový akrylát / NA	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	NA / 50 mW/cm ²	10 min	78–100 ^a
PDLLA- <i>b</i> -PPG- <i>b</i> -PDLLA ^[31]	Koncový akrylát / NA	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	NA / 50 mW/cm ²	10 min	93–99 ^a
PDLLA- <i>b</i> -PTMG- <i>b</i> -PDLLA ^[31]	Koncový akrylát / NA	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	NA / 50 mW/cm ²	10 min	95–97 ^a
PDLLA- <i>b</i> -PCL ^[32]	Koncový metakrylát / 70–100 %	Gáforchinón / etyl-4- <i>N,N</i> -dimetylamino-benzoát	400–500 nm / 160 mW/cm ²	20 min	vysoko zosietený
P(CL-co-LLA-co-GA) ^[33]	Koncový akrylát / ~ 100 %	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	365 nm / 10 mW/cm ²	10 min	> 95
hviezdicový 4-ramenný PDLLA ^[34]	Koncový metakrylát / 91–100 %	2-hydroxy-1-[4-(hydroxyetoxy)fenyl]-2-metyl-1-propanón (Irgacure 2959)	365 nm / NA	15 min	96
hviezdicový 4-ramenný PDLLA-co-PCL ^[35]	Koncový akrylát / NA	1-hydroxy-cyklohexylfenyl ketón (Irgacure 184)	365 nm / NA	7 min	NA
hviezdicový 3-ramenný P(CL-co-DLLA) ^[36]	Koncový akrylát / 80–85 %	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	320–480 nm / 1 mW/cm ²	5 min	93–96 ^a
hviezdicový 4-ramenný PDLLA-co-PCL ^[37]	Koncový metakrylát / NA	Gáforchinón	viditeľné svetlo / 0,5 mW/cm ²	10 min	NA
hviezdicový 3-ramenný P(TMC-co-DLLA) ^[38]	Monoetyléster kys. fumarovej / 90–96 %	2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenón (Irgacure 651)	300–460 nm / (15 W žiarivka)	3h	67–82 ^a
PLLA ^[39]	3-fenylprop-2-én – bočná skupina / 100 %	–	> 280 nm / 1,0 mW/cm ²	40–120 min	50–100 ^a
PLLA ^[40]	3-fenylprop-2-én – skupina v hl. reťazci / 100 %	–	> 280 nm / 1,0 mW/cm ²	30–180 min	9–86 ^a

^a Obsah gélu závisel od M_n a/alebo zloženia kopolyméru; NA – údaj nebol prístupný

(propylénglykolu) (PPG) a poly(tetrametylénglykolu) (PTMG) s hydrofóbnym PDLLA tiež viedla k tvorbe biodegradovateľnej siete³¹. Makroiniciátorom polymerizácie D,L-laktidu boli hydrofilné polyétery s koncovými hydroxylmi. Autori sa v tomto prípade zamerali na štúdium rozdielov kvality siete a degradácie polyéterov s rôznou dĺžkou reťazca. Oligométny koniec PDLLA bol vo všetkých prípadoch rovnaký. Obsah gélu po fotopolymerizácii rástol od 78 % pre PEG-PDLLA s $M_n(\text{PEG}) = 10\,000\text{ g mol}^{-1}$ až po 99% obsah gélu pre krátke reťazce PEG, PPG alebo PTMG ($M_n \sim 400\text{--}650\text{ g mol}^{-1}$). Rýchlosť hydrolytickej degradácie bola vyššia pre hydrofilnejšie PEG-PDLLA ako pre hydrofóbnejšie PPG a PTMG-PDLLA.

Davis a spol.³² pripravili telechelické pre-polyméry PLA a kopolyméry PLA/PCL polymerizáciou s otvorením kruhu D,L-laktidu a ϵ -kaprolaktónu použitím dietylénglykolu ako hydroxylového iniciátora, ktoré následne funkcionalizovali metakryl chloridom. Pre vytvorenie hustej siete je potrebná pomerne vysoká koncentrácia vinylových dvojitých väzieb, takže polyesterový pre-polymér mal M_n iba v rozmedzí 1500–2400 g mol^{-1} . Pre dlhšie reťazce sa molárny podiel koncových skupín znižuje. Následná fotochemicky iniciovaná polymerizácia vinylových väzieb použitím gáforchinónu viedla k tvorbe presieteného materiálu. Neúplná funkcionalizácia koncových skupín metakrylátom vnáša do systému nefunkcionalizované reťazce, ktoré sa nezúčastňujú sieťovania a znižujú percento vytvoreného gélu. Rýchlosť hydrolytickej degradácie štiepením esterových väzieb bola závislá od pomeru PDLLA/PCL, materiál s vyšším podielom PCL degradoval pomalšie. V práci

nebolo porovnanie degradácie sieteného PDLLA s materiálom vytvoreným iba lineárnym PDLLA. Napriek tomu možno predpokladať, že zosietený PDLLA degraduje pomalšie. Veľmi podobnou štúdiou je práca Shen a spol.³³, ktorí pripravovali sietený materiál z terpolyméru PDLLA-PCL-PGA ukončeného akrylátom na oboch koncoch prepolyméru. UV svetlom iniciované sieťovanie použitím komerčného UV iniciátora Irgacure 651 viedlo už po krátkom čase (1–2 minúty) k vytvoreniu siete s obsahom gélu viac ako 95 %, pričom aj tu autori potvrdili vytvorenie hustejšej siete pre kratšie pre-polyméry, kde bola vyššia koncentrácia sieťujúcich akrylátov. S hustejšou sieťou a s vyšším obsahom PCL v materiáli súvisela aj pomalšia hydrolytická degradácia.

Podobný prístup presieteného polyesteru funkcionalizovaného na koncoch reťazcov metakrylátovou dvojistou väzbou vyzužil Melchels a spol.³⁴. V ich prípade bolo ďalším prvkom tvorby hustejšej siete použitie hviezdicovitých PLA polymérov s tromi alebo šiestimi ramenami využitím ROP D,L-laktidu iniciáciou glycerolom alebo sorbitolom s 3 resp. 6 -OH skupinami. Tvorbu siete z hviezdicovitých polymérov porovnávali s telechelickým PDLLA využitím hexándiolu ako iniciátora. Po úplnej modifikácii koncov PDLLA reťazcov metakrylátom bola sieť vytvorená fotopolymerizáciou použitím 2 hm.% biokompatibilného UV fotoiniciátora Irgacure 2959 svetlom s $\lambda = 365\text{ nm}$. Autori porovnávali kvalitu siete vyhodnocovaním mechanických vlastností a stupňom napučievania pre PDLLA prepolyméry s dĺžkou polymérneho ramena 200–6000 g mol^{-1} . Vo všetkých prípadoch dosiahli až 96 % gélu, pričom

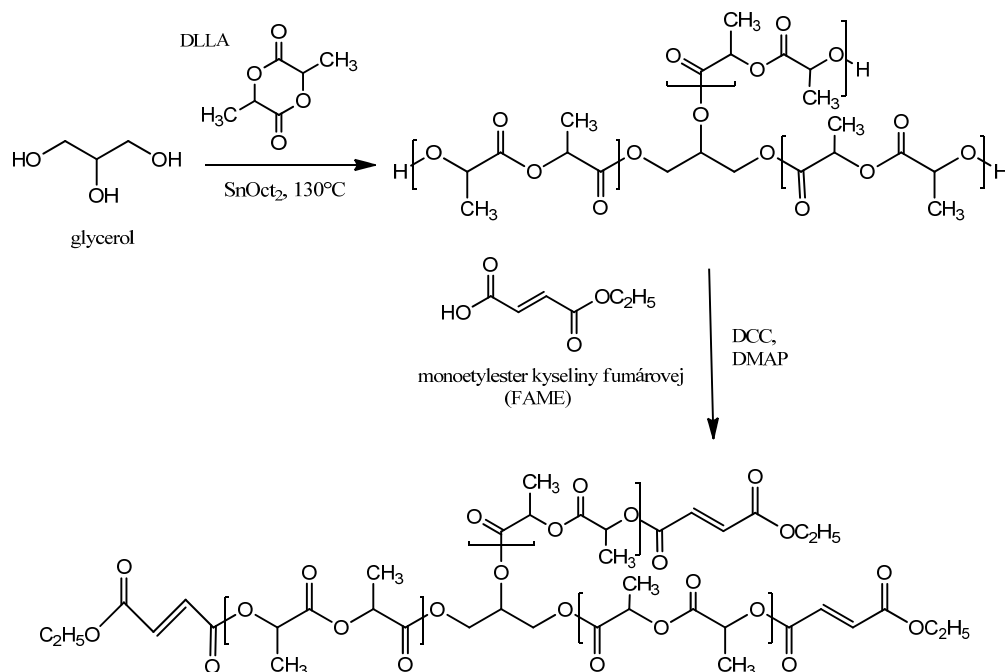


Schéma 8. Oligométny poly(D,L-laktid) pripravený pomocou ROP v prítomnosti glycerolu za vzniku hviezdicovitých štruktúr a následná post-funkcionalizácia s FAME. Táto schéma zároveň predstavuje všeobecný prístup prípravy prekursorov pre prípravu biodegradovateľných sietených materiálov na báze polylaktidu pre biomedicínske aplikácie

z mechanického hladiska bola sieť najlepšia pri použití pre-polymérov s dĺžkou ramena 600 g mol^{-1} . Na študovaných poréznych materiáloch vytvorených stereolitografickou technikou sa naočkované myšie osteoblasty ľahko adherovali a proliferovali, čo potvrdilo biokompatibilitu pripravených PDLLA materiálov.

Fotochemicky sieťované materiály pre tkanivové inžinierstvo a uvoľňovanie liečiv skúmali aj Leclerc, Amsden a Aoyagi^{35–37}. Štandardným postupom pripravili v prvom kroku štvoramenný^{35,37}, resp. trojramenný³⁶ PDLLA-PCL pre-polymér pomocou ROP D,L-laktidu a ϵ -kapolaktónu iniciáciou pentaerytritolom alebo glycerolom a katalýzou $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Oct})_2$, ktorý následne funkcionalizovali akrylátom alebo metakrylátom. Sieť bola vytvorená radikálovou polymerizáciou iniciovanou fotoiniciátorom Irgacure 184 a UV svetlom. Pomer jednotlivých komonomérov LA/CL vo hviezdach bol približne ekvimolárny. Leclerc a spol.³⁵ skúmali iba jeden materiál s M_n jednotlivých ramien približne 2500 g mol^{-1} . Štúdiá sa nezaoberala kvalitou siete z pohľadu mechanických vlastností alebo degradácie, ale porovnávala rôzne techniky prípravy fotorezistov z hľadiska ich presnosti tvaru a ostroty hrán. Ukázal, že pripravené štrukturované rezisty boli dobrej kvality. Amsden a spol.³⁶ naopak skúmali pre-polyméry s M_n v rozmedzí $1300\text{--}13\,000 \text{ g mol}^{-1}$ a detailne charakterizovali materiál vyhodnotením mechanických vlastností. Aplikovateľnosť týchto materiálov v biomedicíne bola ukázaná životaschopnosťou buniek na ich povrchoch. Aoyagi a spol.³⁷ študovali štvoramenné PLLA/PCL kopolyméry ako teplotne citlivý materiál pre kontrolované uvoľňovanie liečiv. Štúdiu robili pre celkovú M_n hviezd v rozmedzí $3600\text{--}12\,000 \text{ g mol}^{-1}$. Skúmali však iba termické vlastnosti sietí, ale neskúmali ich mechanické vlastnosti a hydrolyzu.

Jednou z ďalších vinylových skupín podliehajúcich radikálovej fotopolymerizácii s fotoiniciátorom je derivát kyseliny fumarovej. Prekursorné oligoméry boli pripravené pomocou ROP iniciovanou glycerolom a katalyzovanou $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Oct})_2$ za vzniku trojramenných hviezdovitých štruktúr a následne funkcionalizované monoetyl esterom kyseliny fumarovej (FAME) (Schéma 8)³⁸.

Účinnosť funkcionalizácie stanovomá z ^1H NMR spektroskopie bola od 90 do 96 %. Autori v štúdiu porovnávali homo-oligoméry PDLLA a oligoméne kopolyméry PDLLA s PCL a s poly(trimetylénkarbonátom). Biodegradovateľné siete boli pripravené fotopolymerizáciou použitím 2,2-dimetoxy-2-fenylacetofenónu (Irgacure 651) ako fotoiniciátora s UV svetlom s $\lambda = 365 \text{ nm}$. Fotosieťovanie bez prítomnosti ďalšieho reaktívneho zriedovadla alebo akrylátového monoméru viedlo k tvorbe sietí s obsahom gélu 67 až 86 %. Hustejšia sieť vznikala z pre-polymérov s vyššou M_n , pričom však M_n pre pre-polyméry bola iba v rozmedzí $2950\text{--}4850 \text{ g mol}^{-1}$.

3.2. Sieťovanie pomocou viazaných fotocitlivých skupín

Alternatívnou metódou je príprava PLA pre-polyméru a post-funkcionalizácia jeho koncových hydroxylov pria-

mo fotoaktívnou skupinou. 3-Fenylprop-2-énová skupina (derivát kyseliny škoricovej) podlieha fotochemickej 2+2 cykloadícii za tvorby cyklobutánového kruhu bez prítomnosti fotoiniciátora. Táto skupina vykazuje vysokú fotocitlivosť v porovnaní s akrylátmi alebo metakrylátmi, ktoré okrem iného vyžadujú použitie fotoiniciátora a/alebo fotosenzibilizátora a sú viac alebo menej toxické, čo má význam pri environmentálnych alebo medicínskych aplikáciách. Fotosenzitívne biodegradovateľné PLLA s bočnými skupinami esterov kyseliny škoricovej boli pripravené polykondenzáciou diacylchloridu kyseliny 5-(3-fenylprop-2-én) oxyisofthalovej (ICA) a PLLA-diolov s M_n v rozmedzí od 2300 až po $34\,500 \text{ g mol}^{-1}$ (cit.³⁹). Následne boli polykondenzáty zosieťované svetlom s $\lambda > 280 \text{ nm}$ v oblasti absorpcie 3-fenylprop-2-énovej skupiny. Zánik absorbancie tejto skupiny pri $\lambda = 282 \text{ nm}$ bol pozorovaný po asi 2 hodinách ožarovania. Autori sledovali pokles rýchlosti sieťovania aj množstva vznikajúceho gélu so vzrastajúcou M_n kopolyméru ICA/PLLA, ktorý pripisujú nižšej koncentrácii fotosenzitívnej zložky vo vzorke. Zatiaľčo pre PLLA s $M_n \sim 4000 \text{ g mol}^{-1}$ bol obsah gélu až 100 %, pre PLLA s $M_n \sim 9000 \text{ g mol}^{-1}$ bol stanovený obsah gélu iba 50 %. Analogický fotosenzitívny polyester majúci 3-fenylprop-2-énovú skupinu v hlavnom reťazci bol pripravený polykondenzáciou diacylchloridu kyseliny 4,4'-(adipoyldioxy) škoricovej (CAC) a telechelického PLLA⁴⁰. Z porovnania hodnôt rýchlosti sieťovania kopolymérov ICA/PLLA a CAC/PLLA s rovnakou M_n PLLA-diolov autori usudzujú, že 3-fenylprop-2-énová zložka v bočnom reťazci bola fotoreaktívnejšia ako v hlavnom reťazci³⁹. V oboch prípadoch sa po zosietení pozoroval pokles rýchlosti degradácie oproti nezosieťovaným funkcionalizovaným PLLA a čistým telechelickým PLLA.

4. Záver

Polylaktid (a materiály, v ktorých je obsiahnutý) má jednoznačne veľký význam v biomedicínskych a environmentálnych aplikáciách vďaka jeho biokompatibilite a biodegradovateľnosti. Jeho obrovskou výhodou je aj fakt, že pochádza z obnoviteľných zdrojov. Rôzne aplikácie však znamenajú aj rôzne požiadavky na jeho mechanické vlastnosti a rýchlosť (bio)degradácie. Energeticky nenáročná fotochemicky iniciovaná reakcia môže v závislosti od podmienok viesť k degradácii, alebo naopak sieťovaniu materiálu, a tým ovplyvniť jeho stabilitu. V tomto prehľade sme ukázali vplyv svetelného žiarenia najmä na degradáciu polylaktidu. Vzhľadom na chemickú štruktúru polylaktidu je jeho fotochemické sieťovanie komplikovanejšia záležitosť. Využíva sa na to prevažne (post)funkcionalizácia PLA. Získanie poznatkov o fotochemických procesoch v polylaktide a jeho kopolyméroch môže uľahčiť nastavenie jeho vlastností pre súčasné, ale i nové aplikácie tohto ekologicky i biologicky akceptovateľného polyméru.

Autori týmto ďakujú Európskemu fondu regionálneho rozvoja za financovanie projektu POLYFRIEND, číslo projektu HUSK/1101/1.2.1/0209 v rámci Programu cezhraničnej spolupráce HU-SK 2007-2013.

LITERATÚRA

- Gupta A. P., Kumar V.: Eur. Polym. J. 43, 4053 (2007).
- Duda A., Penczek S., v knihe: *Biopolymers* (Steinbuechel A., Doi Y., ed.), zv. 3b, kap. 12. Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- Vasanthan N., Ly O.: Polym. Degrad. Stab. 94, 1364 (2009).
- Ovitt T. M., Coates G. W.: J. Am. Chem. Soc. 121, 4072 (1999).
- Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P.: Bioresour. Technol. 101, 8493 (2010).
- Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E.: Prog. Polym. Sci. 35, 338 (2010).
- Pospíšil J., Nešpurek S.: Prog. Polym. Sci. 25, 1261 (2000).
- Gugumus F., v knihe: *Plastic Additives Handbook* (Zweifel H., Maier R. D., Schiller M., ed.), kap. 2. Carl Hanser Verlag, München 2001.
- Ohya Y., Nakai T., Ouchi T., Tanaka S., Kato K.: J. Bioact. Compat. Polym. 21, 557 (2006).
- Paakinaho K., Ellä V., Syrjälä S., Kellomäki M.: Polym. Degrad. Stab. 94, 438 (2009).
- Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y.: J. Polym. Environ. 14, 239 (2006).
- Copinet A., Bertrand C., Govindin S., Coma V., Couturier Y.: Chemosphere 55, 763 (2004).
- Ikada E.: J. Photopolym. Sci. Technol. 2, 251 (1999).
- Kubota H., Kimura M.: Polym. Degrad. Stab. 38, 1 (1992).
- Ikada E.: J. Photopolym. Sci. Technol. 10, 265 (1997).
- Yasuda N., Wang Y., Tsukegi T., Shirai Y., Nishida H.: Polym. Degrad. Stab. 95, 1238 (2010).
- Janorkar A. V., Metters A. T., Hirt D. E.: J. Appl. Polym. Sci. 106, 1042 (2007).
- Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y.: Polym. Degrad. Stab. 91, 1128 (2006).
- Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y.: J. Polym. Environ. 14, 239 (2006).
- Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Frache A., Geobaldo F.: Biomacromolecules 11, 2919 (2010).
- Bocchini S., Frache A.: eXPRESS Polym. Lett. 7, 431 (2013).
- Gardette M., Thérias S., Gardette J.-L., Murariu M., Dubois P.: Polym. Degrad. Stab. 96, 616 (2011).
- Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R. G.: Polym. Degrad. Stab. 98, 771 (2013).
- Copinet A., Bertrand C., Longieras A., Coma V., Couturier Y.: J. Polym. Environ. 11, 169 (2003).
- Belbachir S., Zaïri F., Ayoub G., Maschke U., Naït-Abdelaziz M., Gloaguen J. M., Benguediab M., Lefebvre J. M.: J. Mech. Phys. Solids 58, 241 (2010).
- Sakai W., Kinoshita M., Nagata M., Tsutsumi N.: J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 39, 706 (2001).
- Tsuji H., Echizen Y., Saha S. K., Nishimura Y.: Macromol. Mater. Eng. 290, 1192 (2005).
- Treiser M., Abramson S., Langer R., Kohn J., v knihe: *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E., ed.), 3. vyd., Elsevier 2013.
- Sawhney A. S., Pathak Ch. P., Hubbell J. A.: Macromolecules 26, 581 (1993).
- Burdick J. A., Philpott L. M., Anseth K. S.: J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 39, 683 (2001).
- Kim B. S., Hrkach J. S., Langer R.: Biomaterials 21, 259 (2000).
- Davis K. A., Burdick J. A., Anseth K.S., Biomaterials 24, 2485 (2003).
- Shen J. Y., Pan X. Y., Lim C. H., Chen-Park M. B., Zhu X., Beuerman R. M.: Biomacromolecules 8, 376 (2007).
- Melchels F. P. W., Feijen J., Grijpma D. W.: Biomaterials 30, 3801 (2009).
- Leclerc E., Furukawa K. S., Miyata F., Sakai Y., Ushida T., Fujii T.: Biomaterials 25, 4683 (2004).
- Amsden B., Misra G., Gu F., Younes H.: Biomacromolecules 5, 2479 (2004).
- Aoyagi T., Miyata F., Nagase Y.: J. Controlled Release 32, 88 (1994).
- Grijpma D. W., Hou Q., Feijen J.: Biomaterials 26, 2795 (2005).
- Nagata M., Inaki K.: Eur. Polym. J. 45, 1111 (2009).
- Nagata M., Sato Y.: Polym. Int. 54, 386 (2005).

K. Borská, M. Danko, and J. Mosnáček (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia*): **Photodegradation and Photochemical Cross-linking of Polylactide**

Thanks to biocompatibility, biodegradability and availability, renewable sources like polylactide materials have been increasingly used in various applications, such as packaging, agriculture and biomedicine. Controlled degradation of polylactide materials is very important in most of their applications. To affect their degradation rate the materials are exposed to various types of radiation. The influence of UV and visible light on changes in molecular characteristics of polylactides is reviewed. While UV radiation at $\lambda < 300$ nm leads to fast degradation of polylactide by direct photolysis, irradiation with daylight ($\lambda > 300$ nm), which is not absorbed by polylactide, leads to only slow degradation by radical processes due to the presence of impurities, fillers or photosensitizers. Polylactide can be crosslinked only after introduction of C=C bonds into polylactide chains by functionalization or copolymerization.