

Stanisław PENCZEK

Polimery – od biopolimerów do grafenu¹

Tak się złożyło, że zostałem zaproszony do wygłoszenia wykładu w dniu szczególnym – zmiany Zarządu naszej Akademii. Mogłem zatem podziękować Panu Prezesowi Andrzejowi Białasowi za wiele nie do zapomnienia lat świetnego kierowania Akademią. Pan Prezes na zawsze pozostanie – przy całym szacunku dla jego następcy, Pana Profesora Jana Ostrowskiego, i nowo wybranych władz Akademii – Prezesem Polskiej Akademii Umiejętności.

* * *

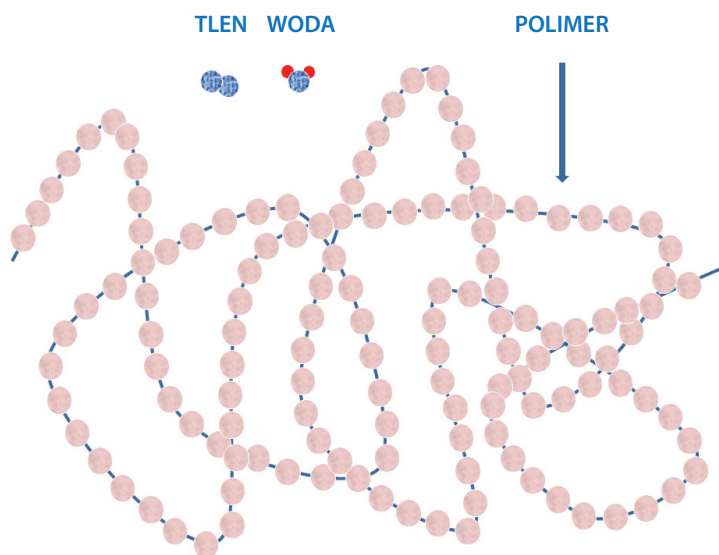
Polimery to grupa szczególnych związków chemicznych, w większości o bardzo długich łańcuchach i bardzo małym przekroju, ale są to również struktury przestrzenne.

Słowo polimer składa się z dwóch części, obydwie pochodzą z greki – *poly-merēs* oznacza wieloczęściowy, złożony z wielu części.

Cząsteczki, które nas otaczają, są na ogół bardzo małe: cząsteczka tlenu to dwa atomy tlenu, cząsteczka azotu to dwa atomy azotu, a cząsteczka wody to dwa atomy wodoru i jeden atom tlenu. Natomiast polimery, a szczególnie polimery biologiczne, składają się z milionów, a nawet miliardów atomów, połączonych ze sobą mocnymi siłami.

Na ryc. 1 zostały przedstawione małe cząsteczki i fragment makrocząsteczki – polimeru. Nie ma ścisłej granicy, kiedy mała cząsteczka staje się

¹ Wykład wygłoszony podczas Uroczystego Posiedzenia Publicznego PAU w dniu 16 czerwca 2018 r.



Ryc. 1. Częsteczki małe i wielkie. Model polimeru na rysunku składa się zaledwie ze 134 tzw. „jednostek powtarzalnych”. W rzeczywistych polimerach są takich jednostek („merów”) tysiące, a w biopolimerach nawet miliony

makrocząsteczką. Przyjęto, że wówczas, gdy pojawiają się właściwości typowe dla polimerów.

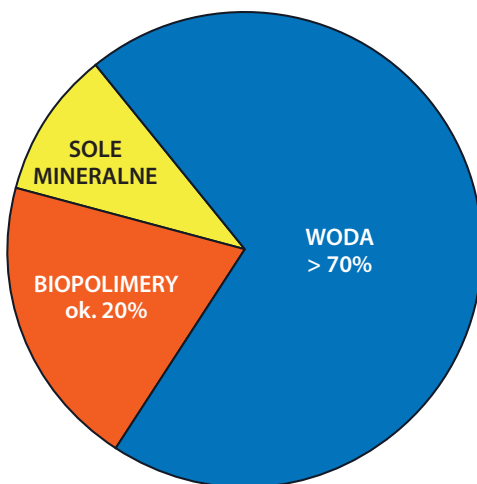
Człowiek składa się głównie z biopolimerów i wody: 70–80% wody i około 20% biopolimerów, jak pokazano na ryc. 2.

Do największych polimerów zaliczamy białka i kwasy nukleinowe (DNA), odpowiedzialne – jak wiadomo – za przekazywanie cech dziedzicznych. Na ryc. 3 przedstawione są schematycznie fragmenty łańcuchów białek (np. kolagenu) oraz DNA.

Realna długość jednej cząsteczki DNA wynosi ponad 1 m. W organizmie w jednej komórce jest jedna cząsteczka DNA, a biorąc pod uwagę liczbę komórek, łączna długość wszystkich makrocząsteczek DNA u jednego statystycznego człowieka jest większa niż odległość Ziemi od Słońca (150 mln km).

Drugą grupą biopolimerów są białka (polipeptydy), spełniające szereg funkcji, między innymi budulca (skóra) i katalizatorów, a więc substancji przyspieszających reakcje chemiczne w organizmie.

Niektóre białka są spoiwem związków nieorganicznych w budowie kości. Polipeptydy uczestniczą również w procesie zwanym biomineralizacją,



Ryc. 2. Udział biopolimerów w organizmie człowieka



Ryc. 3. Potrójna helisa kolagenu i podwójna helisa DNA. Każdy oddzielny łańcuch jest jedną makrocząsteczką

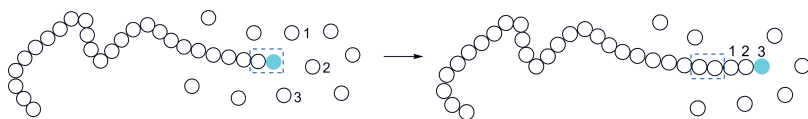
a więc wspólnie z rozpuszczonymi solami tworzą substancje stałe, wchodzące następnie w skład kości. Istnieje pogląd, że sole są utrzymywane w roztworze dzięki połączeniom z biomakrocząsteczkami. Znalazłem również taki pogląd, ale w niezbyt pewnym źródle, że pod wpływem silnego stresu te połączenia mogą zostać zerwane i wytrącone wówczas z roztworu sole zamieniają człowieka w słup soli. Mogło się to wydarzyć żonie Lota, niepomnej nakazu anioła, że wychodząc z Sodomy, nie wolno się oglądać za siebie. Być może stres, wywołany strasznym widokiem, był tak silny! Jeden z wielu obrazów, ukazujących żonę Loty już jako słup soli, przedstawia ryc. 4 (istnieje również piękny obraz Rubensa, przedstawiający całą rodzinę Loty).

Przygotowując niniejsze opracowanie, przeczytałem również, nieznane mi wcześniej, wiersze Achmatowej i Szymborskiej o żonie Loty. Te wielkie poetki tłumaczą, dlaczego żona Loty musiała się obejrzeć, mimo boskiego zakazu. Płonęło ukochane miasto. Miłość do ginącego miasta była zbyt silna.

W ten sposób, w wieloetapowym procesie, dzięki żonie Loty, polimery weszły do wielkiej literatury i malarstwa. Biopolimerom, ich budowie, właściwościom i funkcjom są także poświęcone wielotomowe monografie.



Ryc. 4. Żona Loty przemieniona w słup soli, gdy wbrew boskiemu zakazowi obejrzała się i zobaczyła płonącą Sodomę. Wówczas sole, połączone początkowo z biopolimerami, wytrąciły się z roztworu pod wpływem silnego stresu (ilustracja z *Kroniki norymberskiej*, 1493)



Ryc. 5. Schemat procesu polimeryzacji. Przyłączanie cząsteczek monomeru (○) do centrum aktywnego łańcucha polimeru (●)

Teraz przejdę do polimerów syntetycznych. Zbudowane są, na ogół, podobnie jak biopolimery, z dużych łańcuchów, w których powtarzają się mery – jednostki powtarzalne.

Typowym polimerem syntetycznym jest polietylen, z którym się wszyscy stykamy pod postacią folii opakunkowej. Ale polietylen o większej masie cząsteczkowej – dłuższych łańcuchach, jest stosowany jako element protezy stawu biodrowego, dzięki twardości, świetnym właściwościom poślizgowym oraz wytrzymałości na ścieranie.

Jak wiadomo, polietylen odegrał również wybitną rolę w bitwie o Anglię. Anglicy opanowali bowiem jako pierwsi produkcję polietylenu, który jest świetnym dielektrykiem i został przez nich wykorzystany do budowy radarów. Mogły mieć małe rozmiary i były umieszczone na samolotach. Dawały wówczas przewagę, dzięki możliwości szybkiej lokalizacji samolotów wroga.

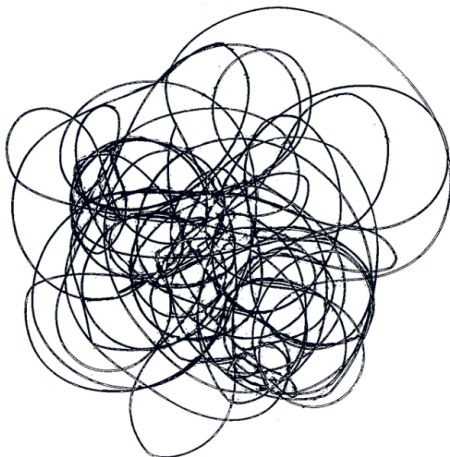
Polietylen powstaje w procesie nazywanym polimeryzacją, w którym wielokrotnie ten sam związek chemiczny, zwany monomerem, przyłącza się do rosnącego łańcucha. Schematycznie ten proces jest zilustrowany na ryc. 5.

W niektórych procesach polimeryzacji, kiedy źródło monomeru zostaje wyczerpane, makrocząsteczki nadal mają zdolność do wzrostu. Taki proces nazwany został procesem żyjącym przez amerykańskiego uczonego polskiego pochodzenia – prof. Michała Szwarcza (urodzonego w Będzinie), doktora honoris causa Uniwersytetu Jagiellońskiego i kilkunastu innych uniwersytetów. W innych procesach takie rosnące łańcuchy reagują ze sobą, tworząc gotową makrocząsteczkę – polimer.

Długość typowej cząsteczki polietylenu, np. w folii polietylenowej, to ok. jedna tysięczna milimetra. Jest to milion razy mniej niż wspomniana wcześniej cząsteczka DNA, osiągająca długość jednego metra. Ale do specjalnych zastosowań, np. jako element protezy stawu biodrowego, pojedyncze cząsteczki polietylenu osiągają długość ok. 1 mm.

Modelem prostej makrocząsteczki polietylenu może być przedstawiona na ryc. 6 linka o długości 10 m i średnicy ok. 1 mm.

Zwraca uwagę typowa właściwość polimerów – wielka długość, mała średnica.

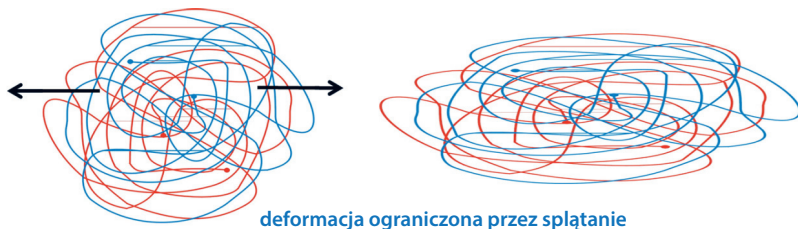


Ryc. 6. Częsteczka polietylenu o masie molowej 100 000 (ok. 100 000 atomów wodoru; realna długość ok. 0.001 mm), powiększona dziesięć milionów razy – do 10 m

Kiedy splecie się z sobą takie dwie makrocząsteczki – linki, to splątanie uniemożliwia ich rozdzielenie. Tym bardziej kiedy jest ich więcej i splątania tworzą przestrzenną sieć.

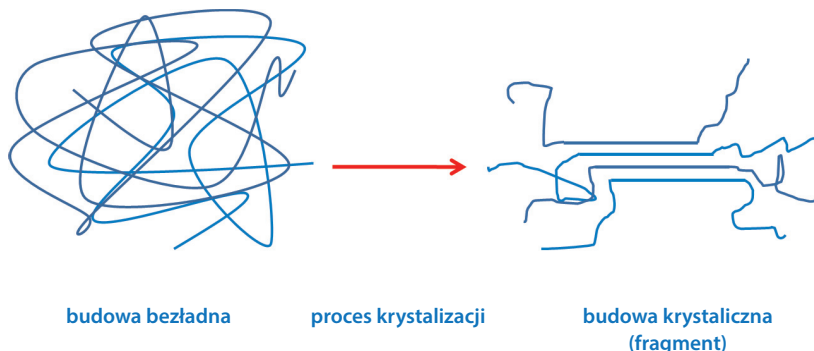
Splątania cząsteczek polimerów w ciele stałym są główną cechą polimerów odpowiedzialną za właściwości fizyczne i mechaniczne. Splątania nie mogą powstać wśród cząsteczek o małych wymiarach.

Nie jest to jedyna właściwość strukturalna odpowiedzialna za wytrzymałość mechaniczną polimerów. Jeśli bowiem taką folię rozciąga się szybko, to dość łatwo ją zerwać. Splątania się przeciwstawiają, jeżeli natomiast



Ryc. 7. Splątanie makrocząsteczek w masie polimeru (ciele stałym) jest źródłem szczególnych właściwości polimerów

rozciągamy folię powoli, to makrocząsteczki, początkowo ułożone bezładnie, zaczynają się orientować wzdłuż kierunku przyłożonej siły. W tym obszarze pojawi się struktura krystaliczna, makrocząsteczki będą ze sobą ściśle oddziaływały i do rozerwania folii w tym miejscu będzie wymagana znacznie większa siła. Ten proces jest zobrazowany na ryc. 8.



Ryc. 8. Uporządkowanie i krystalizacja makrocząsteczek pod wpływem rozciągania

Zarówno polietylen, jak i inne polimery syntetyczne są kluczowymi materiałami w zastosowaniach technicznych i w gospodarstwie domowym. Prąd płynie przez metalowe przewodniki, ale niezbędna izolacja jest z polimerów.

Ciągle otrzymujemy informacje o nowych zastosowaniach polimerów: giętkie ekrany telewizyjne z elastycznych polimerów, elastyczne klawiatury do komputerów i wiele innych niezwyklejnych wynalazków.

Chciałbym jednak trochę więcej czasu poświęcić roli polimerów w biomedycynie. Klasycznym, od dawna znanym przykładem jest aspiryna – tabletki powlekane są polimerem, który nie rozpuszcza się w żołądku, zapobiegając podwyższeniu kwasowości. Pastylki uwalniają lek – aspirynę, dopiero w jelitach. Podobnych rozwiązań jest więcej. Na przykład, sól żelaza związana jest chemicznie z polipeptydem, który uwalnia żelazo dopiero w dolnej części przewodu pokarmowego; połączenie jest trwałe w kwaśnym środowisku.

Jest wiele biologicznie czynnych protein i peptydów, które byłyby bardzo skutecznymi lekami, gdyby nie ich mała trwałość w krwioobiegu, ponieważ są degradowane przez enzymy. Kiedy natomiast są połączone z odpowiednim polimerem, to takie hybrydy nie są rozpoznawane i są odpowiednio trwałe, zachowując właściwości lecznicze. Najbardziej rozwiniętą grupą są połączenia z polimerem o nazwie poli(glikol etylenowy). W skrócie PEG. PEG jest



Ryc. 9. „PEG-ylacja”: łączenie polipeptydów z PEG

biozgodnym, rozpuszczalnym w wodzie polimerem. Na ryc. 9 przedstawione są takie połączenia.

A kolejny rysunek (ryc. 10) zawiera informację o dwóch spośród ponad 20 stosowanych już w praktyce lekarskiej „PEG-yłowanych” polipeptydach.

Wielkie znaczenie ma szczególnie PEG-yłowany interferon, który stworzył możliwości wyleczenia z żółtaczki typu C, na którą choruje w świecie blisko 200 mln ludzi.

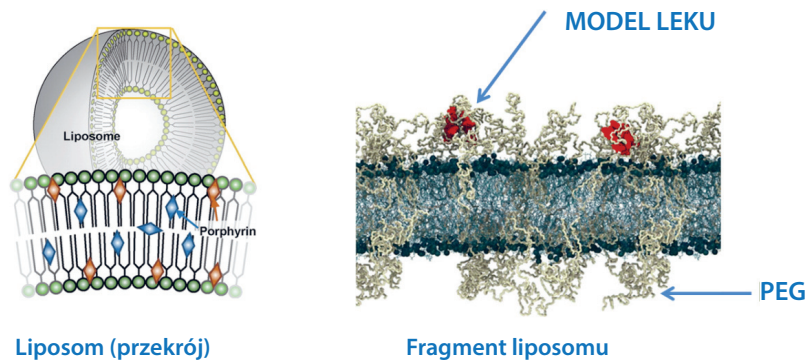
Adynovate — PEGylated : Przeciwhemofilowy, (Baxalta, 2015);

**PEGinterferon alfa-2a — Żółtaczka C , (hepatitis C)
(Hoffmann-La Roche, 2001)**

Ryc. 10. Wykorzystuje się obecnie w medycynie ponad 20 PEG-yłowanych polipeptydów

Kolejnym krokiem w praktycznym zastosowaniu polimerów do transportu leków jest wykorzystanie polimerowych substancji pochodzenia naturalnego. Są nimi, na przykład, odkryte dopiero 50 lat temu liposomy, które można otrzymywać z produktów naturalnych. Są to twory kuliste z wolną przestrzenią wewnątrz. Ale liposomy mają krótki czas życia. Powstała więc koncepcja zwiększenia ich trwałości za pomocą omówionej już metody PEG-ylacji.

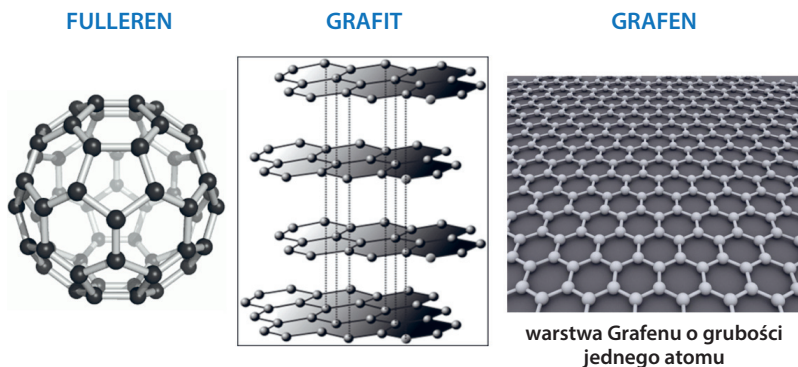
Ważne osiągnięcie ma w tej dziedzinie zespół prof. Marii Nowakowskiej z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Na ryc. 11 przedstawiono schematycznie przekrój kulistego liposomu, a z prawej strony fragment (wycinek) liposomu modyfikowanego PEG. W zespole prof. Nowakowskiej ustalono m.in. miejsce lokowania hydrofobowych modeli leków w liposomach; lokują się nie tylko w samym liposomie, ale również we fragmentach PEG na powierzchni.



Ryc. 11. PEG-yłowane liposomy. Z lewej strony przekrój kulistego liposomu. Z prawej fragment liposomu i połączony z udziałem PEG model leku

Na koniec kilka słów o grafenie – polimerze zbudowanym z płaskich arkuszy złożonych wyłącznie z wielokrotnie powtórzonych atomów węgla. Odkrycie grafenu nie byłoby możliwe bez wcześniejszego odkrycia tzw. fulerenów. Ich pierwszy przedstawiciel składa się wyłącznie z 60 atomów węgla i ma budowę kulistą. Na ryc. 12 przedstawiony jest z lewej strony fuleren, pośrodku – grafit, a po prawej – grafen.

Wśród odkrywców fulerenu, laureatów Nagrody Nobla z 1996 r., szczególną rolę odegrał Sir Harold Kroto (fot. 1), doktor honoris causa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie z 2001 r. oraz 42 innych uczelni.



Ryc. 12. Polimery zbudowane wyłącznie z atomów węgla (1 mm „grubości” grafitu zawiera 3 mln warstw grafenu)



Fot. 1. Sir Harold Kroto (1939–2016), doktor h.c. Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków, 2001 r.

Prof. Kroto był referentem plenarnym na Światowym Kongresie Polimerów, zorganizowanym wspólnie przez nasze Centrum w Łodzi i Politechnikę Warszawską. Poniższe zdjęcie (fot. 2), wykonane podczas Kongresu, ukazuje prof. Kroto razem ze współpracownikami Centrum i dr. Edwinem Bendykiem, obecnym kierownikiem działu naukowego tygodnika „Polityka”.

Droga do odkrycia, wyodrębnienia i scharakteryzowania pierwszego fulerenu C_{60} była nieprosta i dramatyczna. Jej początek związany jest z obserwacją przez prof. Kroto liniowych związków węgla w przestrzeni międzygwiazdnej. Nazwa „fuleren” nawiązuje natomiast do nazwiska architekta Fullera, który budował kopuły budynków o zbliżonej strukturze.

Szkoda, że brak tu miejsca, by opisać tę momentami dramatyczną drogę. Należy jednak przypomnieć, że dziadkowie prof. Kroto wywodzili się



Fot. 2. Sir Harold na Macro 2000 (Światowy Kongres Polimerów, Łódź – Warszawa) w otoczeniu pracowników Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN (organizatorów Kongresu); w drugim szeregu (pierwszy z lewej) dr Edwin Bendyk, kierujący obecnie działem naukowym w „Polityce”

z Polski, z małej miejscowości w pobliżu Krotoszyna. Nosili nazwisko Krotoschiner, uproszczone już w Anglii. Sir Harry zmarł dwa lata temu.

Warto przeczytać autobiografię Sir Harry’ego, dostępną w Internecie (fragment jest wykładem „Noblowskim”). Kiedy się zacznie czytać tych kilkadziesiąt stron, to nie można się oderwać, aż się przeczyta cały tekst.

Sir Harry, zarówno przed, jak i po otrzymaniu Nagrody Nobla, zajmował się popularyzacją nauki. Również wśród dzieci i młodzieży. Na zamieszczonej poniżej fotografii (fot. 3) widzimy go wśród dzieci z modelem gigantycznego fullerenu

Jak już wspominałem, odkrycie fullerenu otworzyło drogę do odkrycia innych polimerów, zbudowanych wyłącznie z atomów węgla. Dotychczas były, oczywiście, znane diament i grafit. Grafit jest z kolei zbudowany z warstw grafenu. Odkrycie grafenu przyniosło kolejną Nagrodę Nobla w dziedzinie polimerów węgla w 2010 r., której laureatami zostali dwaj angielscy uczeni rosyjskiego pochodzenia: Andre Geim i Konstantin Novoselov.



Fot. 3. Sir Harold Kroto pokazuje dzieciom model wielkiego fulerenu

Wielkie nadzieje wiąże się z wykorzystaniem grafenu, a być może istnieją już praktyczne zastosowania, których nie znam. W Polsce Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych i m.in. Politechnika Łódzka mają osiągnięcia w opracowaniu technicznych metod otrzymywania grafenu. Jednak – jak można przeczytać w niektórych informacjach na temat „polskiego grafenu”: „...polski grafen nie osiągnął sukcesu, chociaż był najlepszy na rynku”. Można tam również znaleźć wiadomości o meandrach personalnych wokół „polskiego grafenu”.

Polimery stwarzają również, niestety, problemy ekologiczne. Stosowane na masową skalę, m.in. jako folie opakunkowe, zaśmiecają środowisko i są szczególnie groźne w zbiornikach wodnych. Nic więc dziwnego, że szybko rozwija się produkcja polimerów ulegających biodegradacji. Pod wpływem wody (hydrolizy) rozpadają się na mniejsze elementy, a następnie mikroorganizmy rozkładają te fragmenty i produktami końcowymi są woda i dwutlenek węgla. W Polsce, w ramach programu BIOPOL (koordynowanego przez Centrum PAN w Łodzi), zostały opracowane podstawy technologii polimerów biodegradowalnych, które oczekują na wdrożenie przemysłowe.

Wśród ważnych najnowszych opracowań należy wymienić baterie litowo-polimerowe, obecnie już masowo stosowane, o których sądzi się, że będą podstawą napędu samochodów elektrycznych. Przewidziana jest w Polsce budowa przez zagraniczny koncern odpowiedniej wytwórni.

W tym opracowaniu przedstawiłem podstawowe i typowe, moim zdaniem, informacje o polimerach. Kilkanaście lat temu również mówiłem o polimerach na posiedzeniu Prezydium Polskiej Akademii Nauk. Po zakończeniu wybitny historyk, wiceprezes Polskiej Akademii Nauk prof. Andrzej Wyczański powiedział mi: „Wiesz, ja wszystko zrozumiałem, one są bardzo długie”.

Wykład został przygotowany w ramach Grantu NCN: No DEC-2016/23/B/ST5/02448