

Polimery, zarówno naturalne jak i syntetyczne, są powszechnie stosowane w technice i obecne w naszym codziennym życiu. Rury, którymi dostarczana jest woda do naszych domów, foliowe torby i opakowania, opony i inne części naszych samochodów, materiały, z których uszyte są nasze ubrania, obudowy urządzeń elektronicznych, farby i lakiery, kable – to tylko wybrane przykłady codziennego zastosowania polimerów. Polimery znajdują także zastosowanie w medycynie, jako nici chirurgiczne, strzykawki, opatrunki, składniki leków czy wreszcie elementy nowoczesnych układów do dostarczania leków i genów. Naturalne polimery – białka, polisacharydy i kwasy nukleinowe – są podstawowymi składnikami żywych organizmów. Dlatego bardzo ważne jest poznanie i zrozumienie reakcji chemicznych zachodzących z udziałem polimerów.

Polimery to długie cząsteczki zbudowane z wielu powtarzających się elementów, mają więc charakter molekularnych łańcuchów. Łańcuchy większości polimerów są giętkie. W polimerach w stanie stałym łańcuchy albo ułożone są bezładnie, w sposób chaotyczny (to jest tzw. faza amorficzna), albo wykazują pewne uporządkowanie polegające na tym, że segmenty łańcuchów ułożone są na pewnej długości równoległe do siebie, tworząc regularne struktury (faza krystaliczna). O ile istnienie fazy krystalicznej zwykle poprawia wytrzymałość mechaniczną polimeru, wciąż jest on zbudowany z pojedynczych łańcuchów, które nie są silnie i trwale ze sobą powiązane. Jeśli jednak zdołamy celowo połączyć łańcuchy między sobą silnymi i trwałymi wiązaniami chemicznymi (proces ten nazywamy sieciowaniem), otrzymamy trójwymiarową sieć łańcuchów, a otrzymany w ten sposób materiał będzie miał zupełnie inne, najczęściej znacznie lepsze, właściwości od polimeru zbudowanego z niepołączonych, pojedynczych łańcuchów. Usieciowane polimery mają lepsze właściwości mechaniczne, są elastyczne, odporne na działanie rozpuszczalników, wykazują się wyższą odpornością termiczną, itp. Ponadto można z nich wytwarzać interesujące i cenne materiały, w tym hydrożele. Te ostatnie, zbudowane z usieciowanych łańcuchów polimerów hydrofilowych, mogą pęcznić w wodzie do osiągnięcia stanu równowagi i przypominają galaretki z żelatyny, są jednak od nich bardziej wytrzymałe mechanicznie. Stosuje się je na przykład jako przezroczyste opatrunki do leczenia ran. Specjalne formy hydrożeli, tzw. żele inteligentne, reagują na bodźce takie jak zmiana pH lub temperatury, światło czy pole elektryczne i są cennymi materiałami do konstruowania układów do kontrolowanego uwalniania leków. Niektóre z tych produktów, przykładowo te przeznaczone do podawania dożylnego, muszą mieć bardzo małe wymiary, by swobodnie przemieszczać się przez naczynia włosowate w układzie krwionośnym. Mówimy wówczas o mikrożelach i nanożelach. Te ostatnie można wytwarzać poprzez wewnętrzne usieciowanie pojedynczych łańcuchów polimeru. Łańcuchy w roztworach często przybierają kształt kłębków. Jeśli połączymy ze sobą niektóre segmenty takiego kłębka, otrzymamy sferyczną, molekularną klatkę, która może być użyta do przenoszenia leków, fragmentów DNA lub radioizotopów do wybranych tkanek, a zatem może stanowić nośnik w nowoczesnych formach terapii. Polimerami stosowanymi do konstruowania takich układów są często polielektrolity, czyli łańcuchy obdarzone dodatnim lub ujemnym ładunkiem, co pozwala łatwiej sterować ich oddziaływaniami z przenoszonym lekiem i komórkami w docelowych tkankach czy organach.

W tym projekcie będziemy badać reakcje sieciowania wybranych polielektrolitów w roztworach wodnych, skupiając się zarówno na „zwykłym” sieciowaniu między łańcuchami polimeru, jak i na wewnętrznym sieciowaniu segmentów w obrębie tego samego łańcucha. Aby lepiej zrozumieć, w jaki sposób zachodzą te reakcje, czyli poznać ich mechanizm, będziemy badać ich szybkość (kinetykę), dla łańcuchów o różnych długościach i dla różnych warunków reakcji. Zadanie to nie jest trywialne. Szybkości reakcji chemicznych są zwykle opisywane przy użyciu modeli opracowanych dla małych cząsteczek. W naszych badaniach będziemy musieli zastosować bardziej złożone, nieklasyczne modele kinetyczne, ponieważ badane reakcje zachodzą między długimi łańcuchami lub ich segmentami. Ponieważ te reakcje są bardzo szybkie, będziemy je inicjować w bardzo krótkim czasie (od nanosekund do mikrosekund), generując wolne rodniki na makrocząsteczkach bardzo krótkimi impulsami promieniowania jonizującego. Po wytworzeniu rodników, będziemy śledzić ich reakcje prowadzące głównie do sieciowania, za pomocą unikalnych, bardzo szybkich metod detekcji: spektrofotometrii (ponieważ rodniki absorbują światło) i rozpraszania światła (ponieważ natężenie światła rozproszonego zależy od masy i rozmiaru makrocząsteczki, które zmieniają się podczas sieciowania).

Otrzymane wyniki badań kinetycznych pozwolą nam głębiej zrozumieć mechanizmy reakcji sieciowania w wodnych roztworach polimerów. Ta wiedza posłuży w przyszłości do projektowania i otrzymywania coraz bardziej zaawansowanych usieciowanych struktur polimerowych, również w nanoskali, do zastosowań w nowoczesnej medycynie i innych zaawansowanych technologiach.