

WYBRANE KIERUNKI W ZAKRESIE MODYFIKACJI POLIOLEFIN

SELECTED DIRECTIONS IN THE FIELD OF POLYOLEFIN MODIFICATIONS

**Marzena Bialek*, Kornelia Bosowska, Paweł Groch,
Wioletta Ochędzan-Siodłak, Krystyna Czaja**

*Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów, Instytut Chemii, Wydział
Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: marzena.bialek@uni.opole.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Kopolimery multiblokowe olefin
2. Kopolimeryzacja olefin z innymi monomerami
 - 2.1. Monomery alkenylosilsekskwioksanowe
 - 2.2. Monomery polarne
 - 2.3. Monomery cykliczne
3. Telecheliczne poliolefiny
4. Modyfikacja poliolefin w kierunku właściwości antybakteryjnych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja po ukończeniu studiów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej i blisko trzyletniej pracy w ówczesnych Zakładach Chemicznych „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, zatrudniona w Instytucie Chemii (obecnie na Wydziale Chemii i Farmacji) Uniwersytetu Opolskiego (dawniej WSP). Stopnie naukowe oraz tytuł profesora uzyskała w rezultacie odpowiednich postępowań na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Specjalność naukowa: chemia i technologia polimerów i materiałów polimerowych, głównie poliolefinowych, procesy termodegradacji i fotodegradacji oraz starzenia atmosferycznego a także prace nad wykorzystaniem i utylizacją odpadów polimerowych.



<https://orcid.org/0000-0002-0953-5330>

Prof. dr hab. Marzena Bialek jest absolwentką Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w roku 1999, stopień doktora habilitowanego w roku 2011, a tytuł profesora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne w roku 2023. Jej tematyka badawcza jest związana z projektowaniem, syntezą i charakterystyką właściwości katalitycznych katalizatorów na bazie kompleksów metali przejściowych z ligandami wielodonorowymi, otrzymywaniem oraz charakterystyką homoi kopolimerów olefin o zaprojektowanym składzie i mikrostrukturze, a także syntezą polimerów biodegradowalnych.



<https://orcid.org/0000-0003-3926-3337>

Dr hab. Wioletta Ochędzan-Siodlak, prof. UO od 1996 roku jest zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Pracę doktorską obroniła w 2004 roku. W 2018 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych po przedstawieniu cyklu publikacji pt. „Metalocenowe i postmetalocenowe układy katalityczne z udziałem cieczy jonowych w polimeryzacji etylenu”. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i badanie aktywności metalocenowych i postmetalocenowych katalizatorów w homoi kopolimeryzacji etylenu z norbornem i jego pochodnymi oraz charakterystykę właściwości fizykochemicznych produktów.



<https://orcid.org/0000-0002-8226-4362>

Dr Kornelia Bosowska, starszy wykładowca na Wydziale Chemii i Farmacji UO. Specjalność naukowa: chemia i technologia polimerów, polimeryzacje kontrolowane: ATRP i polimeryzacja kationowa, synteza i właściwości polimerów oksazolin, amfilowe polimery blokowe, liniowe i gwiazdowe, materiały polimerowe reagujące na bodźce środowiska (“smart materials”): wrażliwe na temperaturę i pH.



<https://orcid.org/0000-0001-5513-9438>

Dr Paweł Groch studiował na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego, gdzie w 2013 roku uzyskał tytuł zawodowy magistra, a w 2019 roku ukończył studia III stopnia uzyskując tytuł doktora nauk chemicznych. Obecnie zatrudniony na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów UO. Obszar jego zainteresowań naukowych obejmuje syntezę hybrydowych materiałów polimerowych o zróżnicowanej budowie oraz o lepszych właściwościach (głównie odporności termicznej) w porównaniu z właściwościami polietylenu. Ponadto zajmuje się kompleksową analizą otrzymanych materiałów, w szczególności ich analizą reologiczną.



<https://orcid.org/0000-0002-4422-0692>

ABSTRACT

Polyolefins, which include various types of polyethylene and polypropylene and, to a much lesser extent, higher polyolefins and olefin copolymers, have been the dominant group of polymers for years. This is due to both the significant development of their production technology, which has become environmentally friendly over the years, and their diverse physicochemical properties. Additionally, the properties of polyolefins, and therefore their areas of application, can be significantly extended by copolymerization of olefins with other vinyl compounds, changing their topology and microstructure as well as by modifying their surface or making composite materials. This review reports the state of the art in the field of copolymerization of olefins with alkenylsilsequioxanes, polar monomers and cycloolefins, which give the resulting materials favorable characteristics in terms of thermal resistance, adhesion and others properties. The next subjects of consideration were the synthesis of multiblock olefin copolymers by chain shuttling polymerization and the synthesis of telechelic polyolefins using, among others, anionic and coordination polymerization. Finally, the modification of polyolefins towards obtaining antibacterial materials and their use in the field of medicine and the packaging industry were discussed.

Keywords: polyolefins, multiblock copolymers, copolymers with cyclic monomers, copolymers with polar monomers, copolymers with alkenylsilsequioxanes, polyolefins with antibacterial properties

Słowa kluczowe: poliolefiny, kopolimery multiblokowe, kopolimery z monomerami cyklicznymi, kopolimery z monomerami polarnymi, kopolimery z alkenylsilsekwioksanami, poliolefiny o właściwościach antybakteryjnych

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|--|--|
| ADMET | – acykliczna polimeryzacja metatetyczna dienu (<i>ang. acyclic diene metathesis polymerization</i>) |
| <i>a</i> PP | – ataktyczny polipropylen |
| ATRP | – polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (<i>ang. atom transfer radical polymerization</i>) |
| B(C ₆ F ₅) ₃ | – tris(pentafluorofenylo)boran |
| Bn | – benzyl |
| CCD | – rozkład chemicznego składu (<i>ang. chemical composition distribution</i>) |
| CFU | – jednostka tworząca kolonię (<i>ang. colony-forming unit</i>) |
| CHE | – cykloheksen |
| CHP | – cyklohepten |
| CHX | – chlorheksydyna |
| COC | – cykliczny kopolimer olefinowy (<i>ang. cyclic olefin copolymer</i>) |
| COE | – cyklookten |
| COP | – cykliczny polimer olefinowy (<i>ang. cyclic olefin polymer</i>) |
| CPE | – cyklopenten |
| CSA | – związek przenoszący łańcuch pomiędzy katalizatorami (<i>ang. chain shuttling agent</i>) |
| CSP | – polimeryzacja koordynacyjna z przetransportowaniem łańcucha (<i>ang. chain shuttling polymerization</i>) |
| CTA | – czynnik przenoszący łańcuch (<i>ang. chain transfer agent</i>) |
| Cy | – grupy cykloheksylowe |
| Dip | – 2,6-diizopropylfenyl |
| DMAEMA | – metakrylan (2-dimetyloamino)etylu |
| EVA | – kopolimer etylen/octan winylu |
| GeneO-MPC | – tlenek grafenu z (2-metakryloiloksy)etylofosforylocholiną |
| GF | – grupa funkcyjna |
| HDPE | – polietylen dużej gęstości (<i>ang. high density polyethylene</i>) |
| <i>i</i> Bu | – grupy izobutyłowe |
| <i>i</i> PP | – izotaktyczny polipropylen |
| LCB | – rozgałęzienie długołańcuchowe (<i>ang. long chain branching</i>) |
| LDPE | – polietylen małej gęstości (<i>ang. low density polyethylene</i>) |
| LLDPE | – liniowy polietylen małej gęstości (<i>ang. linear low density polyethylene</i>) |
| Lut | – 2,6-lutydyna |
| MAO | – metyloaluminoksan |
| Mes | – 2,4,6-trimetylofenyl |
| MMAO | – modyfikowany metyloaluminoksan |
| MMT | – montmorylonit |
| NB | – norbornen |
| OBC | – kopolimer blokowy olefin (<i>ang. olefin block copolymer</i>) |
| OCT | – dichlorowodorek oktenidyny |
| PDCPD | – policyklopentadien |
| PDMAEMA | – poli(metakrylan(2-dimetyloamino)etylu) |
| <i>p_e</i> | – ciśnienie etylenu |
| PE | – polietylen |
| Ph | – grupy fenylowe |

| | |
|---|---|
| Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄ | – tetrakis(perfluorofenylo)boran trifenyłometylowy |
| POSS | – wielościenny poliedryczny oligomeryczny silseskwioksan (ang. <i>polyhedral oligomeric silsesquioxane</i>) |
| PNB | – polinorbornen |
| PP | – polipropylen |
| PP/Ag | – nanokompozyt polipropylen/srebro |
| PP/Cu | – nanokompozyt polipropylen/miedź |
| PTFE | – politetrafluoroetylen |
| ROMP | – metatetyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ang. <i>ring-opening metathesis polymerization</i>) |
| sPP | – syndiotaktyczny polipropylen |
| UHMWPE | – polietylen o bardzo dużej masie cząsteczkowej (ang. <i>ultra high molecular weight polyethylene</i>) |
| U-OH | – 10-undecen-1-ol |
| VLDPE | – polietylen o bardzo małej gęstości (ang. <i>very low density polyethylene</i>) |

WPROWADZENIE

Aktualnie (dane dla 2022 r. [1]) globalna produkcja tworzyw sztucznych przekracza 400 mln ton. Spośród kilku tysięcy wytwarzanych różnorodnych gatunków polimerów zdecydowanie przodują poliolefiny, czyli grupa polimerów otrzymywanych z węglowodorów alkenylowych o ogólnym wzorze C_nH_{2n} . Należą do nich głównie różne gatunki polietylenu, polipropylenu oraz, w wyraźnie mniejszym stopniu, wyższe poliolefiny, a także kopolimery olefin. Historia poliolefin ma swoje początki w laboratoriach brytyjskiej firmy Imperial Chemical Industries, gdzie w 1933 roku pierwszy raz przeprowadzono syntezę wielkocząsteczkowego polietylenu uzasadnionym ekonomicznie sposobem wobec śladowych ilości tlenu, według mechanizmu rodnikowego. Dostateczną szybkość polimeryzacji osiągnięto dzięki zastosowaniu bardzo wysokiego ciśnienia (1000 do 4000 barów) i wysokiej temperatury (200 do 300°C) [2]. Proces ten został opatentowany przez koncern Imperial Chemical Industries w 1937 roku [3], a pierwszy zakład produkcyjny zaczął działać w 1939 roku. Produktem w tym procesie jest polietylen o makrocząsteczkach rozgałęzionych, charakteryzujący się dużą różnorodnością strukturalną rozgałęzień o krótkim i długim łańcuchu. Taka budowa łańcuchów polimerowych, wynikająca z rodnikowego mechanizmu polimeryzacji sprawia, że polimer ten charakteryzuje się małą gęstością i oznaczany jest symbolem LDPE. Duży udział rozgałęzień nadaje mu doskonale właściwości przetwórcze i wysoką rozciągliwość stopu, korzystne przy otrzymywaniu cienkich folii wykorzystywanych głównie na opakowania żywności oraz leków i wyrobów medycznych jako produkt nietoksyczny i niezawierający metali, a także folie w ogrodnictwie i rolnictwie czy osłony kabli.

Znaczącym postępem w rozwoju produkcji poliolefin były odkrycia lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia dotyczące katalizatorów na bazie metali przejściowych, które umożliwiły prowadzenie polimeryzacji w znacznie łagodniejszych warunkach oraz uzyskanie polimeru charakteryzującego się większą gęstością i krystalicznością w porównaniu z polimeryzacją rodnikową. I tak Hogan i Banks, z firmy Phillips Petroleum Company w stanie Oklahoma, opatentowali katalizator do polimeryzacji etylenu bazujący na tlenku chromu naniesionym na krzemionkę [4]. Obecnie katalizator Phillipsa jest nadal stosowany ze względu na jego zdolność do tworzenia makrocząsteczek z udziałem niewielkich ilości rozgałęzień długołańcuchowych (LCB) poprzez insercję makromonomeru, co wpływa na poprawę właściwości mechanicznych tworzywa i łatwość jego formowania [5,6]. Należy zauważyć, że Hogan i Banks z udziałem katalizatora chromowego po raz pierwszy otrzymali krystaliczny PP, jednak proces ten nie został skomercjalizowany [4,7].

Szczególnym jednak impulsem rozwoju poliolefin stały się dokonane w połowie lat pięćdziesiątych XX wieku przez Karla Zieglera (1898-1973) z Instytutu Maxa

Plancka odkrycia metaloorganicznych układów katalitycznych, które umożliwiły syntezę polietylenu na drodze polimeryzacji koordynacyjnej pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego [8]. Katalizatory te to heterogeniczne kompleksy metali 4 - 5 grupy układu okresowego (głównie tytanu) aktywowane związkiem glikoorganicznym. Zmiana mechanizmu polireakcji (z rodnikowego na koordynacyjny) zaowocowała otrzymaniem liniowego polietylenu o niewielkim udziale krótkich rozgałęzień, co skutkuje możliwością większego upakowania makrocząsteczek i stąd większą gęstością tworzywa oznaczanego skrótem HDPE. Niemał w tym samym czasie Giulio Natta (1903-1979) z Politechniki w Mediolanie opatentował podobny metaloorganiczny katalizator umożliwiający polimeryzację propylenu do pożądanego produktu o strukturze izotaktycznej (*iPP*) [9]. Doniosłość odkryć obydwu twórców została uznana przyznaniem Zieglerowi i Nattcie w 1963 r. wspólnej nagrody Nobla za ich osiągnięcia w zakresie chemii i technologii polimerów. Prace Zieglera i Natty zainicjowały lawinę trwających do dziś na całym świecie badań nad nowymi, coraz bardziej aktywnymi i stereoselektywnymi układami katalitycznymi do polimeryzacji olefin [2]. I tak odkrycie metyloaluminoksanu (MAO) z początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku przez Sinna i Kaminsky'ego z Uniwersytetu w Hamburgu zapoczątkowało rozwój nowej klasy wysoce aktywnych katalizatorów polimeryzacji olefin, które umożliwiły syntezę poliolefin o strukturze i czystości nieosiągalnych wobec klasycznych, heterogenicznych i wielocentrowych katalizatorów Zieglera-Natty [10,11]. Okazało się bowiem, że różne metalocenowe kompleksy metali przejściowych aktywowane MAO, jako katalizatory monocentrowe, pozwalają na syntezę polimerów o wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej, ściśle określonej mikrostrukturze, taktyczności i stereoregularności, a także nowych kopolimerów cykloolefinowych lub blokowych o doskonałych właściwościach.

W latach dziewięćdziesiątych XX wieku zapoczątkowano rozwój kolejnej generacji katalizatorów metaloorganicznych do polimeryzacji olefin, a mianowicie układów bazujących na kompleksach metali, nie tylko bliższych (4-5), ale też dalszych grup układu okresowego (8-10) z ligandami α -diiminowymi, fenoksyiminowymi, jak również z innymi ligandami wielodonorowymi [12,13]. Katalizatory te wykazały obok wysokiej aktywności także znaczną wszechstronność w tworzeniu szerokiej gamy poliolefin o różnej masie cząsteczkowej, nawet o szczególnie wysokiej jej wartości rzędu kilku milionów (UHMWPE), różnej topologii (liniowe i rozgałęzione), a także pożądanego mikrostrukturze (np. polietylen z końcową grupą winylową zdolny do funkcjonalizacji), czy wysokiej stereoregularności (np. *iPP*, *sPP*, stereoblokowy PP).

Wiek XXI przyniósł kolejne osiągnięcia w zakresie syntezy poliolefin poprzez opracowanie nowoczesnych katalizatorów wielocentrowych stanowiących

kombinację układów umożliwiających uzyskanie bi-, lub multimodalnych poliolefin o założonych właściwościach, w tym ulepszonej przetwarzalności, sztywności i odporności na pękanie, poprzez zastosowanie katalizatorów hybrydowych. Niemal równolegle opracowane zostały także katalizatory tandemowe do syntezy rozgałęzionych poliolefin stanowiące kombinację katalizatorów oligomeryzacji i polimeryzacji [14].

Wzrost aktywności i selektywności katalizatorów metaloorganicznych umożliwił znaczący rozwój technologii wytwarzania poliolefin. Dla przykładu, pierwsze instalacje syntezy *i*PP z przełomu lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych ubiegłego wieku to realizowane w rozpuszczalniku lub zawieszynie wieloetapowe, procesy materiało- i energochłonne oraz generujące toksyczne ścieki zawierające produkty rozkładu katalizatora oraz odpady, głównie ataktyczny PP (*a*PP). Rozwój technologii w kolejnych dziesięcioleciach doprowadził do opracowania ekonomicznej, niemal kompaktowej technologii w fazie gazowej, z fluidalnym złożem wysoce aktywnego i stereospecyficznego katalizatora, co eliminuje stosowanie rozpuszczalnika oraz etapy oczyszczania polimeru od katalizatora i usuwania *a*PP [15,16]. Obecnie na świecie, spośród ponad 100 znanych technologii, na największą skalę stosowane są dwa ekonomiczne procesy w fazie gazowej, a mianowicie proces SPHERIPOL firmy LyondellBasell oraz UNIPOL licencjonowany przez firmę Grace [17].

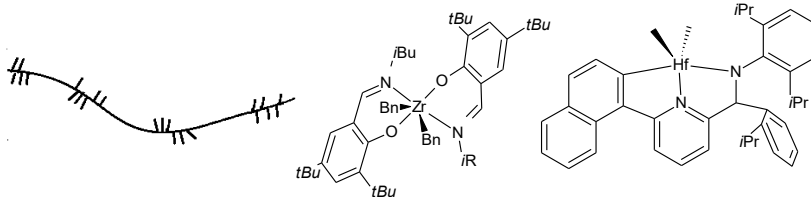
Scharakteryzowany wyżej niebywały rozwój poliolefin oraz ich różnorodne właściwości fizykochemiczne uwarunkowane różnicami molekularno-strukturalnymi a przy tym obojętność fizjologiczna i czystość ekologiczna sprawiają, że polimery te utrzymują wiodącą rolę w branży tworzyw sztucznych i są obecnie powszechnie wykorzystywane. W największym stopniu stosuje się je jako materiały opakowaniowe, folie i pojemniki, ale także w przemyśle motoryzacyjnym, w branży budowlanej, AGD, elektrotechnicznej, włókienniczej, farmaceutycznej i wielu innych.

W obecnym wieku, zgodnie ze współczesnymi wymaganiami, badania skoncentrowane są na zrównoważonym rozwoju poliolefin uwzględniającym ich oddziaływanie na środowisko w całym „cyklu życia” [18] oraz opracowywaniu nowych materiałów poliolefinowych, głównie w procesach funkcjonalizacji i modyfikacji poliolefin, dla poszerzenia palety ich zastosowań. Tym ostatnim zagadnieniom poświęcony jest obecny artykuł.

1. KOPOLIMERY MULTIBLOKOWE OLEFIN

Komercyjnie dostępne kopolimery olefin to przede wszystkim otrzymywane metodą wysokociśnieniową kopolimery etylenu z monomerami polarnymi oraz wytwarzane z udziałem katalizatorów metaloorganicznych kopolimery etylenu

z propylenem i liniowymi wyższymi 1-olefinami, w tym liniowy polietylen małej gęstości (LLDPE) i polietylen o bardzo małej gęstości (VLDPE). Te ostatnie są zwykle kopolimerami statystycznymi, które różnią się ilością wbudowanego komonomeru do łańcucha polimerowego i rozkładem chemicznego składu (CCD), które zależą od warunków kopolimeryzacji, a przede wszystkim od rodzaju użytego katalizatora. Z udziałem katalizatorów Zieglera-Natty powstają kopolimery o szerszym CCD i mniejszym wbudowaniu komonomeru, natomiast z udziałem katalizatorów metallocenowych otrzymuje się kopolimery z większą zawartością wyższej 1-olefiny i bardziej jednorodne. Najnowszą grupę kopolimerów stanowią kopolimery blokowe olefin (OBC) różniące się rozmiarami bloków, ilością bloków i ich rozłożeniem w łańcuchach polimeru [19,20]. Zostały one wprowadzone na rynek w bieżącym wieku przez Dow Chemical Company i są sprzedawane pod nazwą INFUSE™ OBC [20]. Do ich syntezy wykorzystuje się katalizatory postmetallocenowe oraz metodę kopolimeryzacji koordynacyjnej zwaną *Chain Shuttling Polymerization*, co można przetłumaczyć jako polimeryzację z przetransportowaniem łańcucha (CSP) [19-21]. W metodzie tej stosuje się dwa katalizatory różniące się zdolnością wbudowania komonomeru oraz związek przenoszący pomiędzy nimi, w sposób odwracalny, rosnący łańcuch polimerowy (CSA). Taki sposób postępowania pozwala otrzymać kopolimery multiblokowe z naprzemiennymi blokami krystalicznego polietylenu (blok „twardy”) i amorficznego kopolimeru etylenu z 1-olefiną (blok „miękki”). W efekcie otrzymuje się materiały poliolefinowe o unikalnych właściwościach, a mianowicie charakteryzujące się jednocześnie wysokimi temperaturami topnienia i niskimi temperaturami zeszklenia, co przekłada się na ich doskonałe właściwości elastomeryczne w wysokich temperaturach. Multiblokowe kopolimery etylenu i 1-oktenu mają temperaturę topnienia wyższą, o co najmniej 40°C, niż typowe bezładne kopolimery etylen/1-okten o równoważnej gęstości [22]. Ponadto temperatura topnienia kopolimerów multiblokowych jest praktycznie niezależna od stopnia wbudowania komonomeru [19].



Rysunek 1. Struktura kopolimeru multiblokowego oraz kompleksów wykorzystanych do syntezy OBC [22]
Figure 1. Structure of multiblock copolymers and complexes used for the synthesis of OBC [22]

Metoda CSP pozwala na kontrolę mikrostruktury produktów. Stosunek bloków krystalicznych do amorficznych w kopolimerze można regulować względną ilością katalizatorów. Zawartość komonomeru w poszczególnych blokach miękkich i twardych można dostosowywać składem mieszaniny reakcyjnej lub poprzez

modyfikację struktury katalizatorów. Z kolei średnią długość bloków kontroluje się zmieniając stosunek stężenia CSA i monomeru [22]. Obecnie Dow oprócz kopolimerów multiblokowych INFUSE™ produkuje kopolimery INTUNE™ OBC na bazie etylenu i propylenu [20].

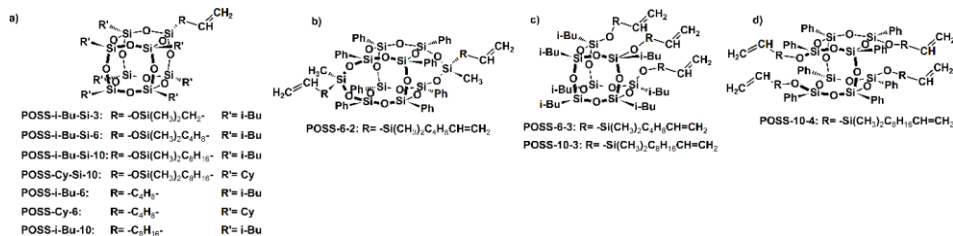
Arriola i współautorzy do syntezy pierwszych kopolimerów blokowych olefin z naprzemiennymi segmentami półkryształicznymi i amorficznymi wykorzystali katalizatory zawierające bis(fenoksyiminowy) kompleks cyrkonu o niewielkiej zdolności wbudowania komonomeru oraz kompleks pirydylo-amidowy hafnu wykazujący dużą zdolność włączania komonomeru do łańcucha polimerowego (rys. 1). Czynnikiem przenoszącym łańcuch był $ZnEt_2$ [22]. Obecnie do tego celu stosuje się także inne katalizatory postmetalocenowe, w tym katalizatory o wymuszonej geometrii i katalizatory zawierające metale dalszych grup układu okresowego, a także katalizatory metalocenowe [20,23]. Tych ostatnich użyto do syntezy kopolimerów multiblokowych z liniowymi i hiper-rozgałęzionymi blokami wykorzystując tylko jeden monomer - etylen. Zastosowany α -diiminowy kompleks niklu umożliwił syntezę rozgałęzionych bloków polietylenu, natomiast wobec związku metalocenowego powstawał liniowy polietylen. Wymianę łańcuchów pomiędzy centrami aktywnymi obydwu katalizatorów zapewnił $ZnEt_2$ [23]. Busico i in. [24] zsyntezowali metodą CSP izotaktyczny-stereoblokowy polipropylen. Wykorzystali do tego celu racemiczną mieszaninę kompleksu hafnu i MAO zawierające $AlMe_3$, który pełnił rolę CSA. Stereoblokowy PP powstał w wyniku statystycznej wymiany rosnących łańcuchów pomiędzy centrami aktywnymi o przeciwnej chiralności [24]. Powyższe przykłady wskazują, że właściwe dobranie układów katalitycznych w CSP pozwala otrzymać kopolimery multiblokowe olefin nie tylko z udziałem różnych komonomerów, ale także w homopolimeryzacji wybranego monomeru. Ponadto należy zaznaczyć, że koncepcja zastosowania związku przenoszącego łańcuch polimerowy została także wykorzystana w statystycznej kopolimeryzacji z udziałem pojedynczego katalizatora w celu zwiększenia wydajności i lepszej kontroli procesu [25].

2. KOPOLIMERYZACJA OLEFIN Z INNYMI MONOMERAMI

2.1. MONOMERY ALKENYLOSILSESKWIOKSANOWE

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się hybrydowe homo- i kopolimery, do syntezy których wykorzystuje się funkcjonalizowane, jedno- lub wielofunkcyjne, wielościenne polidryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS). Związki te, do których należą styrylo-POSS, metakrylo-POSS, norborenylo-POSS, amino-POSS, hydroksylo-POSS, epoksylo-POSS i alkenylo-POSS [26,27], były

polimeryzowane i kopolimeryzowane zgodnie z różnymi mechanizmami, w tym wykorzystano polikondensację [28], metatetyczną polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROMP) [29] i polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP) [30]. W literaturze naukowej znajdują się także informacje dotyczące koordynacyjnej kopolimeryzacji olefin z alkenylosilsekwioksanami prowadzonej wobec katalizatorów metalocenowych i postmetalocenowych [31-35]. Zastosowane komonomery POSS różniły się budową, w tym rodzajem klatki krzemowo-tlenowej POSS oraz rodzajem i liczbą reaktywnych i niereaktywnych podstawników (rys. 2). W przypadku monoalkenylosilsekwioksanów budowa reaktywnych podstawników w klatce krzemowo-tlenowej różnicowana była długością łańcucha węglowodorowego łączącego grupę winylową z klatką POSS, a także obecnością lub brakiem mostka dimetylosiloksanowego (-OSi(CH₃)₂-). Ponadto monoalkenylosilsekwioksany zawierały podstawniki izobutylowe (*i*Bu) lub cykloheksylowe (Cy) jako niereaktywne grupy funkcyjne (rys. 2a). Alkenylosilsekwioksany zawierając dwie, trzy i cztery reaktywne grupy alkenylowe miały *i*Bu lub fenylowe (Ph) podstawniki jako grupy niereaktywne, a dodatkowo klatka POSS różniła się budową, tj. była całkowicie skondensowana lub niecałkowicie skondensowana (rys. 2b-2d).



Rysunek 2. Struktury wykorzystanych monomerów POSS [32,34-36]: monoalkenylosilsekwioksany (a), dialkenylosilsekwioksany (b), trialkenylosilsekwioksany (c) i tetraalkenylosilsekwioksany (d)
 Figure 2. Structures of the POSS monomers used [32,34-36]: monoalkenylsilsequioxanes (a), dialkenylsilsequioxanes (b), trialkenylsilsequioxanes (c) and tetraalkenylsilsequioxanes (d)

Wykazano, że struktura komonomerów POSS jest jednym z kluczowych czynników determinujących przebieg kopolimeryzacji etylenu z POSS. Spośród pochodnych POSS z grupami *i*Bu jako podstawnikami niereaktywnymi i różną długością reaktywnego podstawnika alkenylowego: POSS-*i*-Bu-2, POSS-*i*-Bu-3, POSS-*i*-Bu-6 oraz POSS-*i*-Bu-10 (rys. 2a), najefektywniej do makrocząsteczek polietylenu został włączony POSS-*i*-Bu-6 [32]. Ponadto stwierdzono większy stopień wbudowania komonomeru w przypadku kopolimerów etylenu z monoalkenylo(siloksy)-POSS (0,10–3,15 %mas.) w porównaniu do kopolimerów etylenu z monoalkenylo-POSS (0,07–2,32 %mas.) Obecność lub brak mostka dimetylosiloksanowego pełniącego funkcję łącznika podstawnika alkenylowego z klatką POSS decydowała także o sposobie włączenia monofunkcyjnego POSS do łańcucha polimeru, tj. tylko na końcach lub na końcach i wewnątrz makrocząsteczek. Kopolimery etylenu z monofunkcyjnym POSS syntetyzowane

z udziałem katalizatorów postmetalocenowych (z ligandami fenoksyiminowymi i salenowymi) charakteryzowały się znacznie większą zawartością komonomeru (do 6,40 %mas.) niż te wytwarzane z udziałem *ansa*-metalocenu (do 3,15 %mas.) [32, 33]. Spośród badanych kompleksów salenowy kompleks cyrkonu był najskuteczniejszy w tym procesie

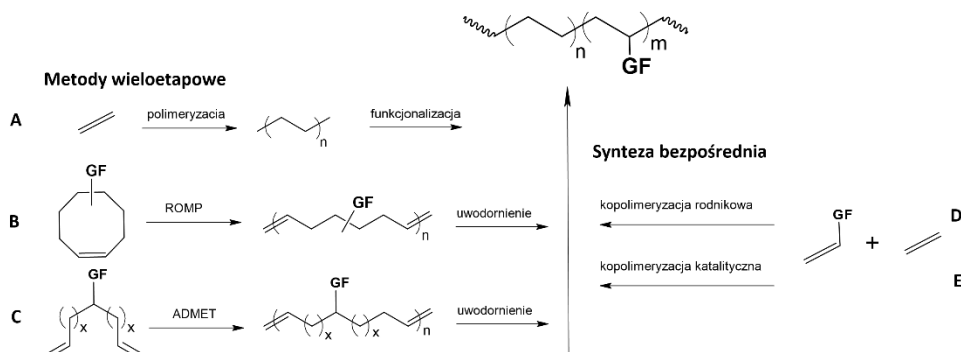
W przypadku kopolimeryzacji etylenu z multialkenylosilsekwioksanami stwierdzono, że w zależności od warunków polimeryzacji di- i tetraalkenylosilsekwioksany (rys. 2b, d) można włączyć do łańcucha polimeru jako grupę boczną otrzymując liniowy kopolimer (przy $p_e = 0,5$ MPa) lub mogą działać jako środek sieciujący makrocząsteczki (przy $p_e = 0,2$ MPa). Z kolei trialkenylosilsekwioksany (rys. 2c) zostały włączone do polimeru jedynie jako odgałęzienie boczne głównego łańcucha polimeru, tak samo jak monoalkenylosilsekwioksany (rys. 2a). Ponadto dwufunkcyjne pochodne POSS charakteryzowały się znacznie wyższą reaktywnością kopolimeryzacji w porównaniu do monoalkenylo- i monoalkenylo(siloksy)silsekwioksanów [34,35].

Badania właściwości morfologicznych, lepkosprężystych i dynamicznych właściwości mechanicznych kopolimerów o różnej architekturze (liniowej i usieciowanej) wykazały, że jednostki POSS, niezależnie od ich budowy, zawsze znajdują się w fazie amorficznej kopolimeru [33,35]. Z kolei badania reologiczne wykazały, że czysty PE i liniowe kopolimery etylen/multi-alkenylosilsekwioksany zachowywały się jak lepka struktura cieczy, w przeciwieństwie do kopolimerów usieciowanych, które były lepkosprężystym żelem. Ponadto stwierdzono istotny wpływ procesu sieciowania di- i tetra-alkenylosilsekwioksanów na poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych kopolimerów E/POSS [37]. Wprowadzenie komonomeru POSS do makrocząsteczek polietylenu znacząco wpłynęło także na zmianę właściwości termicznych tego polimeru. Niezależnie od stopnia wbudowania oraz rodzaju alkenylosilsekwioksanu, kopolimery charakteryzowały się wyższą stabilnością termiczną w warunkach niezotermicznych w porównaniu z czystym polietylenem. W przypadku kopolimerów etylenu z multialkenylosilsekwioksanami ich stabilność termiczna zależała od sposobu wbudowania POSS w łańcuch polimeru; większą stabilność wykazywały kopolimery usieciowane [38,39]. Z kolei długotrwałe ogrzewanie kopolimerów etylenu z monoalkenylosilsekwioksanami w warunkach statycznych (w stałej temperaturze) wykazało, że niski stopień włączenia jednostek silsekwioksanu do łańcucha polimeru skutkuje przyspieszeniem procesu degradacji termicznej produktów. Natomiast kopolimery o dużej zawartości POSS charakteryzowały się wyższą stabilnością termooksydacyjną w porównaniu z czystym polietylenem [40]. Ponadto stwierdzono, że kopolimery etylenu z komonomerami POSS zawierającymi mostek dimetylosiloksyłowymi w reaktywnym podstawniku charakteryzowały się mniejszą

szybkością degradacji termooksydacyjnej niż produkty otrzymane z komonomerami bez mostków.

2.2. MONOMERY POLARNE

Wprowadzenie polarnych grup funkcyjnych do niepolarnych makrocząsteczek poliolefin nadaje tym polimerom szereg korzystnych właściwości, przede wszystkim wpływa na ich adhezyjność, zwilżalność, drukowalność, właściwości termiczne, reologiczne, na kompatybilność z innymi polimerami, a także dostarcza miejsc do zainicjowania kopolimeryzacji szczepionej [41-43]. W wyniku połączenia typowych właściwości materiałów poliolefinowych z właściwościami wynikającymi z obecności grup funkcyjnych, poliolefiny zdobywają nowe kierunki zastosowań, w tym w obszarach związanych z energią. Są stosowane m.in. w kondensatorach foliowych (z folią polimerową) do magazynowania energii elektrycznej czy jako superchłonne polimery do odzyskiwania wycieków ropy [41,44].

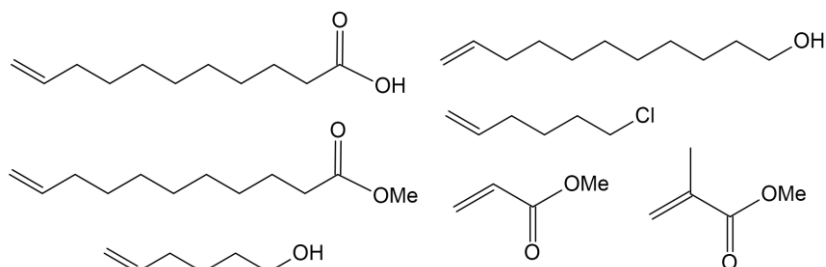


Rysunek 3. Sposoby otrzymywania poliolefin z grupami funkcyjnymi [41,45]

Figure 3. Methods of preparing polyolefins with functional groups [41,45]

Poliolefiny z polarnymi grupami funkcyjnymi, jak pokazano na rysunku 3, można otrzymać stosując różne podejścia syntetyczne. Należą do nich metody wieloetapowe, takie jak funkcjonalizacja otrzymanego wcześniej polimeru (A), metatetyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia funkcjonalizowanych cyklooktenów połączona z uwodornieniem otrzymanego produktu (B) oraz acykliczna metateza dienów (ADMET) z wykorzystaniem funkcjonalizowanych dienów, po której także wymagane jest uwodornienie makrocząsteczek polimeru (C) [41,45]. Zdecydowanie efektywniejsza jest bezpośrednia kopolimeryzacja olefiny z polarnym monomerem. Rodnikowa kopolimeryzacja etylenu z różnymi polarnymi monomerami winylowymi (D) jest realizowana w skali przemysłowej. W ten sposób otrzymuje się m.in. kopolimery etylenu z octanem winylu, akrylanami i metakrylanami, czy akrylonitrylem [45]. Kopolimeryzacja rodnikowa nie zapewnia

jednak dobrej kontroli masy cząsteczkowej i rozgałęzień oraz rozmieszczenia polarnych grup funkcyjnych, a ponadto wymaga drastycznych warunków reakcji [45,46]. Potencjalną metodą zapewniającą kontrolowaną syntezę kopolimerów etylenu z monomerami polarnymi, tj. umożliwiającą kontrolę ilości polarnych grup funkcyjnych i ich rozkładu w makrocząsteczkach polimeru, w łagodnych warunkach jest kopolimeryzacja koordynacyjna (E) [46,41]. Ta strategia ma jednak także swoje wady i ograniczenia wynikające z udziału w procesie kopolimeryzacji katalizatorów metaloorganicznych na bazie związków metali przejściowych i mechanizmu polimeryzacji. W przypadku użycia monomeru polarnego może nastąpić jego koordynacja do centrum aktywnego poprzez wiązanie podwójne (π -koordynacja) lub przez wolną parę elektronową zlokalizowaną na heteroatomie (σ -koordynacja). W tym drugim przypadku następuje dezaktywacja katalizatora [47]. Należy zauważyć, że katalizatory na bazie związków metali przejściowych bliższych grup układu okresowego są bardziej podatne na zatrucie grupami polarnymi od mniej oksofilowych katalizatorów zawierających związki metali przejściowych dalszych grup układu okresowego, dlatego bezpośrednia kopolimeryzacja jest możliwa głównie z udziałem tych drugich. Zastosowanie katalizatorów bliższych grup wymaga stosowania ochrony grup funkcyjnych w monomerach polarnych. Mimo istniejących przeszkód w ostatnich latach z sukcesem przeprowadzono kopolimeryzację etylenu i propylenu z komonomerami winylowymi zawierającymi różne grupy funkcyjne. Przykładowe związki stosowane jako polarne komonomery przedstawiono na rysunku 4. Z kolei wybrane katalizatory stosowane w kopolimeryzacji etylenu z polarnymi monomerami winylowymi zostały pokazane na rysunku 5.

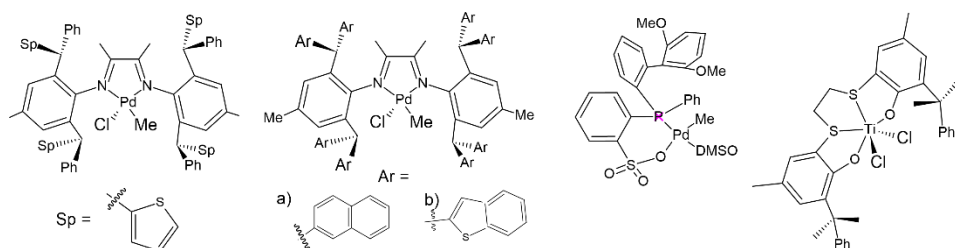


Rysunek 4. Przykładowe monomery winylowe z grupami polarnymi [42,43,47,48]

Figure 4. Examples of vinyl monomers with polar groups [42,43,47,48]

Chen i jego współpracownicy [48] otrzymali poliolefiny funkcjonalizowane grupami polarnymi o różnej topologii z udziałem katalizatorów palladowych. Stwierdzili, że kompleks Pd z ligandem fosfinowo – sulfonianowym efektywnie kopolimeryzuje etylen z 6-chloro-1-heksenem, 10-undekenianem metylu, kwasem 10-undekenowym i 10-undekenolem dając kopolimery o strukturze odpowiadającej LLDPE i wysokiej zawartości komonomeru (1,9-10,7%), dużej masie cząsteczkowej

(w zakresie od $3,8 \times 10^4$ do $19,4 \times 10^4$) i gęstości z zakresu 0,89 – 0,94 g/cm³. Palladowe kompleksy z tego samego typu ligandami sprawdziły się także w kopolimeryzacji etylenu z monomerami allilowymi, w tym z alkoholem allilowym i octanem allilu, dając kopolimery zawierające jednostki -CH₂CH(CH₂GF)- (GF=OAc, OH) w ilości od 1 do 8 %mol [49]. Z udziałem α -diiminowego kompleksu palladu aktywowanego tetrakis(3,5-bis(trifluorometylo)fenylo)boranem sodu, wobec którego powstają polietyleny przypominające strukturą LDPE, otrzymano rozgałęzione kopolimery etylenu z monomerami polarnymi zawierające od 0,19 do 6,8 %mol komonomera, zmienną ilość rozgałęzień (14 - 46 na 1000 atomów węgla) i charakteryzujące się bardzo małą gęstością z zakresu 0,92–0,94 g/cm³ [48]. Z kolei zastosowanie w bezpośredniej kopolimeryzacji etylenu z akrylanem metylu α -diiminowych katalizatorów palladowych z podstawnikami naftalenowymi lub benzotiofenowymi umożliwiło otrzymanie kopolimerów o masach cząsteczkowych bliskich lub większych od 1×10^6 i zawartości polarnego monomeru do 1 %mol. Wobec tych samych katalizatorów można otrzymać kopolimery o znacząco większym wbudowaniu komonomera jednak skutkuje to wyraźnym obniżeniem masy cząsteczkowej produktu i aktywności układu katalitycznego [50].



Rysunek 5. Przykładowe katalizatory stosowane w kopolimeryzacji etylenu z polarnymi monomerami winylowymi [48,50,51]

Figure 5. Examples of catalysts used in the copolymerization of ethylene with polar vinyl monomers [48,50,51]

Kopolimeryzację akrylanów metylu, etylu, *n*-butylu i *tert*-butylu przeprowadzono z udziałem kompleksu niklu z ligandem *o*-bis(arylo)fosfino-fenolanowym, nie wymagającym użycia aktywatora [52]. Uzyskane dane pokazały, że aktywność katalizatora i masa cząsteczkowa kopolimeru rosną, a zawartość akrylanu ulega zmniejszeniu (od 4,5 do 1,1 %mol) wraz ze wzrostem objętości akrylanu. Bardzo efektywne w kopolimeryzacji etylenu z polarnymi monomerami o różnej budowie (monomery winylowe/allilowe zawierające krzem, eter allilowy, cyjanek allilowy, polarnie funkcjonalizowane norborneny i długołańcuchowe komonomery zawierające grupy OH/COOMe/Br/Cl) okazały się kompleksy niklu

z ligandami fosfinowo – sulfonianowymi. Łączą one dużą aktywność (do $1,9 \times 10^5$ g/(mol·h)) i stabilność termiczną z dobrym wbudowaniem komonomeru (do 7,6%) [53]. Z kolei Nakano i Nozaki [54] otrzymali kopolimery propylenu z akrylanem metylu, octanem allilu i piwalanem allilu stosując w charakterze katalizatora kompleksy palladu z *N*-heterocyklicznymi karbenami. Należy jednak podkreślić, że zsyntezowane kopolimery były ataktyczne i zawierały maksymalnie do 2 %mol grup funkcyjnych, a zatem nie miały dobrych właściwości materiałowych, przede wszystkim mechanicznych i termicznych, które pojawiają się przy wysokiej stereoregularności polimeru.

Znane są także przykłady katalizatorów zawierających metale przejściowe bliższych grup układu okresowego, które pomyślnie zastosowano w kopolimeryzacji etylenu z monomerami polarnymi, kiedy grupy polarne zabezpieczano stosując różne reagenty, najczęściej związki glinoorganiczne. Do tej grupy należą zarówno katalizatory metalocenowe, których efektywność w tym procesie szczegółowo opisano w pracy [55], jak i katalizatory postmetalocenowe [51,56,57]. W kopolimeryzacji etylenu z hydroksyalkenami (10-undeken-1-olem, 9-deken-1-olem and 5-heksen-1-olem), które wcześniej zostały poddane reakcji ze związkiem glinoorganicznym w celu zabezpieczenia grup hydroksylowych, zastosowano dimeryczny kompleks cyrkonu z ligandem diamino-bis(fenolanowym) aktywowany $(iBu)_3Al/Ph_3CB(C_6F_5)_4$ [56]. W przeciwieństwie do innych opisywanych w literaturze katalizatorów, aktywność tego układu katalitycznego w kopolimeryzacji etylen/alkenol była większa niż w homopolimeryzacji etylenu, a otrzymane kopolimery zawierały znaczące ilości polarnego komonomeru (do 16,4 %mol). Dalsze badania wykazały występowanie między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w tych kopolimerach i ich istotną rolę we właściwościach lepkosprężystych [57]. Badania Yuqiong Zhu i współpracowników [51] potwierdziły, że również bis(fenolanowy) kompleks tytanu aktywowany MAO w reakcji kopolimeryzacji etylenu z *para*-hydroksystyrenem, z grupą polarną zabezpieczoną eterem *tert*-butylodimetylosililowym, nie ulega dezaktywacji. Co więcej, wbudowanie komonomeru w tym przypadku może być kontrolowane przez stężenie polarnego monomeru w środowisku reakcji. Otrzymano produkty zawierające od 10,9 do 50,9 %mol komonomeru i potwierdzono, że obecność już około 13 %mol *para*-hydroksystyrenu w łańcuchu polietylenowym znacząco poprawia jego hydrofilowość.

2.3. MONOMERY CYKLICZNE

Materiały poliolefinowe z cyklicznymi jednostkami w łańcuchu głównym otrzymuje się zwykle dwoma metodami: przez metatezę z otwarciem pierścienia lub

polimeryzację koordynacyjną. W literaturze można również znaleźć informacje dotyczące polimeryzacji rodnikowej i jonowej, zwykle kationowej, cyklicznych monomerów, jednakże te metody mają marginalne znaczenie. Niewątpliwie jest to związane z łatwym zakańczaniem łańcucha polimerowego w trakcie tego typu reakcji oraz występowaniem niepożądanych przegrupowań, które skutkują niską wydajnością i oligomerycznymi produktami [58-61].

W branży tworzyw sztucznych poliolefiny otrzymane w wyniku polimeryzacji cyklicznych monomerów przez metatezę z otwarciem pierścienia określa się zwykle mianem cyklicznych polimerów olefinowych (COP), natomiast te uzyskane w efekcie mechanizmu koordynacyjnego nazywamy cyklicznymi kopolimerami olefinowymi (COC). Ten podział nie jest jednak zbyt precyzyjny, ponieważ ROMP można wykorzystać także do wytwarzania kopolimerów, stosując dwie lub więcej różnych cykloolefin. Z kolei polimeryzacja koordynacyjna umożliwia również syntezę homopolimerów cyklicznych olefin. Jednakże taki podział pozwala na ich łatwe rozróżnienie [61].

Poli(cykliczne olefiny) otrzymywane przez metatezę z otwarciem pierścienia ROMP, dzięki zastosowaniu katalizatorów na bazie W, Mo, Ru, Ta, V i Ti, były bardzo szeroko badane i niektóre z nich doczekały się komercjalizacji np. polinorbornen (PNB) i polidicyklopentadien (PDCPD). Niestety metoda ROMP wymaga użycia monomerów o znacznym naprężeniu kątowym pierścienia. Takie kryterium spełnia np. norbornen (NB). Co więcej, otrzymany produkt ze względu na obecność wiązań typu π jest niestabilny termicznie i łatwo ulega degradacji oksydacyjnej. To utrudnia jego przetwarzanie i konieczne jest katalityczne uwodornienie takiego polimeru. Ze względu na znaczne ograniczenia tej metody rynek zdominowały cykliczne kopolimery olefinowe uzyskiwane z bardzo dobrą wydajnością w wyniku jednoetapowej reakcji [62,63].

Największymi producentami COP są obecnie firmy Zeon oraz Japan Synthetic Rubber (JSR), których produkty handlowe to Zeonex® i Zeonor® oraz Arton®. Z kolei w produkcji COC dominują: TOPAS Advanced Polymers, która swoje produkty sprzedaje pod nazwą TOPAS® oraz Mitsui wytwarzając kopolimer nazwany APEL® [61,64]. Prognozuje się, że rynek COC ze względu na rosnące zapotrzebowanie na zrównoważone i innowacyjne produkty, a także nowe technologie, będzie bardzo dobrze się rozwijał w nadchodzących latach, co potwierdzają dane finansowe. W 2023 r. wielkość globalnego rynku COC wyceniono na 923,1 mln USD i przewiduje się, że do 2030 r. osiągnie ok. 1470,4 mln USD [65]. Obecnie na rynku największe znaczenie mają COC TOPAS® - kopolimery etylenu z norbornenem. Jest to grupa wysoce przezroczystych termoplastycznych polimerów o amorficznej strukturze i zróżnicowanej zawartości losowo rozmieszczonych

w głównym łańcuchu jednostkach NB. Taka budowa umożliwia ich przetwarzanie typowymi dla tworzyw sztucznych metodami wytłaczania czy wtrysku. Dodatkowo, ze względu na kompatybilność z większością poliolefin, można je mieszać w stanie stopionym w dowolnym stosunku z LLDPE, EVA, LDPE, PP i HDPE, co przyczynia się do ich szerokiego zastosowania [61-64,66-72].

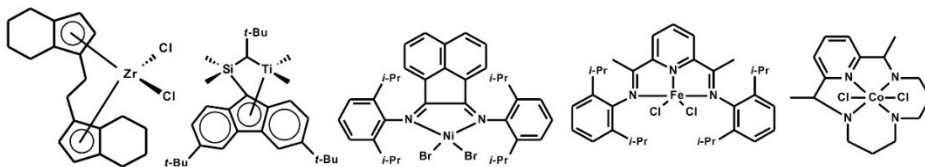
Produkowane kopolimery COC znalazły zastosowanie w przemyśle powłok, opakowań, sprzętu medycznego oraz elektronice czy optyce. Wynika to niewątpliwie z ich wyjątkowych właściwości, między innymi: wysokiej temperatury zeszklenia i wysokiej stabilności termicznej, doskonałej przezroczystości przypominającej szkło, niskiej stałej dielektrycznej i niskiej gęstości, dobrej odporności na rozpuszczalniki, jak również biokompatybilności. Kopolimery tego typu posiadają także bardzo dobre właściwości mechaniczne, w tym wysoki moduł rozciągania, niskie wydłużenie przy zerwaniu, dużą sztywność i dobrą twardość [61,63,70-74]. Dodatkowym atutem COC jest możliwość modyfikacji ich właściwości poprzez zmianę struktury monomeru oraz kontrolę składu i mikrostruktury kopolimeru, wynikającej przede wszystkim z rodzaju użytych do syntezy katalizatorów i zastosowanych warunków polireakcji [61-64,66-76].

Warto wspomnieć, że pierwsze COC zsyntezowano już w latach 60-tych XX wieku, przy użyciu katalizatorów Zieglera-Natty. Były to kopolimery etylenu z monocyklicznymi monomerami olefinowymi, takimi jak: cyklopenten (CPE), cykloheksen (CHE), cyklohepten (CHP) lub cyklookten (COE). Nie znalazły one jednak szerszego zastosowania ze względu na niską wydajność kopolimeryzacji. Przełom nastąpił dopiero w latach 90-tych, po odkryciu bardzo aktywnych katalizatorów metalocenowych, a później postmetalocenowych z różnymi metalami dalszych i bliższych grup układu okresowego. Obecnie jako katalizatory do polimeryzacji i kopolimeryzacji cykloolefin stosuje się aktywowane metyloaluminoksanem oraz tradycyjnymi związkami glinoorganicznymi, np. Et_2AlCl , EtAlCl_2 , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ lub perfluorowanymi związkami boru, np. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kompleksy Ti, Zr, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pd i Cu z różnego typu ligandami. Opracowanie nowych katalizatorów umożliwiło nie tylko kopolimeryzację etylenu z CPE, CHP i COE, ale również z NB, który stał się najpopularniejszym bicyklicznym monomerem [61,66-76].

Policykloalkeny uzyskane w wyniku polimeryzacji koordynacyjnej wykazują niezwykle wysokie temperatury topnienia, co niestety sprawia, że homopolimery są trudne w przetwarzaniu. Przykładowo, sztywny bicykliczny szkielet PNB, który z jednej strony decyduje o wysokiej stabilności termicznej, przy temperaturze zeszklenia przekraczającej 380°C , z drugiej czyni z niego kruchy, trudny do przetwarzania, słabo rozpuszczalny polimer o bardzo niskiej adhezyjności [62,74]. Dlatego od kilkunastu lat wiele wysiłków wkłada się w badania zmierzające do

poprawy rozpuszczalności i właściwości przetwórczych policyklicznych homopolimerów, jak również kopolimerów norbornenu z etylenem. Doskonałą metodą pozwalającą to osiągnąć jest kopolimeryzacja cykloolefiny, np. norbornenu, z wyższymi 1-alkenami, styrenem, czy funkcjonalizowanymi pochodnymi NB [61,77-95].

Wiadomo, że aktywność polimeryzacyjna cykloolefin zależy w dużej mierze od stabilności i zawady przestrzennej. Między innymi dlatego kopolimer etylenu z cyklopentenenem – najstabilniejszym spośród monocykloolefin udało się dopiero otrzymać w 2005 roku [76]. Ze względu na znaczne ograniczenia wynikające z zawady sterycznej nadal stosunkowo niewielką popularnością cieszy się kopolimeryzacja norbornenu z propenem i innymi wyższymi 1-olefinami (1-heksenem, 1-oktenem, 1-dodecenenem). Ta tendencja jest spowodowana głównie trudnościami związanymi ze skutecznym, jednoczesnym wprowadzeniem 1-olefiny i NB w łańcuch polimerowy. Co więcej, reakcji towarzyszą znaczne ograniczenia wynikające z konieczności stosowania stereospecyficznego katalizatora metalocenowego lub półmetalocenowego, zwykle tytanu lub cyrkonu, rzadziej niklu, żelaza, czy kobaltu (rys. 6), którego aktywność niestety jest niska, niewielki jest również stopień wbudowania 1-olefiny. Warto jednak podkreślić, że włączenie 1-olefiny wyraźnie zwiększa elastyczność, poprawia rozpuszczalność i obniża temperaturę topnienia polimeru, przy zachowaniu wysokiej temperatury zeszklenia. Wraz ze wzrostem zawartości i długości grupy alkilowej wzrasta wydłużenie przy zerwaniu kopolimerów NB/1-olefina i jednocześnie zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie [61,73,77-83].

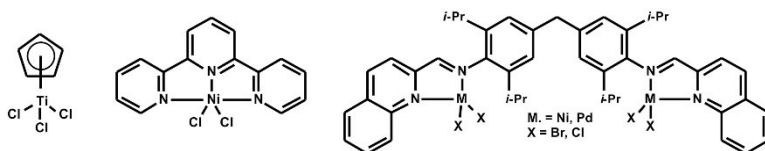


Rysunek 6. Przykłady kompleksów Zr, Ti, Ni, Fe oraz Co do kopolimeryzacji NB z wyższymi 1-olefinami [77-83]

Figure 6. Examples of Zr, Ti, Ni, Fe and Co complexes for copolymerization of NB with higher 1-olefins [77-83]

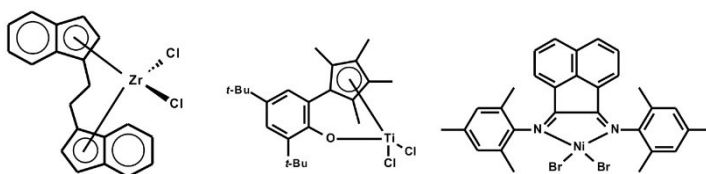
Inną metodą pozwalającą na poprawę właściwości przetwórczych PNB jest kopolimeryzacja NB ze styrenem. Dzięki zastosowaniu kompleksów tytanu, niklu czy palladu, a ostatnio miedzi, z rozbudowanymi ligandami wokół centrum metalicznego (rys. 7), w obecności MAO lub $B(C_6F_5)_3$, można otrzymać kopolimer łączący ze sobą zalety dwóch homopolimerów. W porównaniu z PS zwiększeniu uległa stabilność termiczna, natomiast w stosunku do PNB poprawia się rozpuszczalność i przetwarzalność, zmniejsza się również masa cząsteczkowa.

Zwykle jednak, niezależnie od rodzaju użytego katalizatora, wzrost udziału styrenu skutkuje bardzo wyraźnym zmniejszeniem wydajności procesu [84-87].



Rysunek 7. Przykłady kompleksów Ti, Ni oraz Pd do kopolimeryzacji NB z styrenem [84-87]
Figure 7. Examples of Ti, Ni and Pd complexes for copolymerization of NB with styrene [84-87]

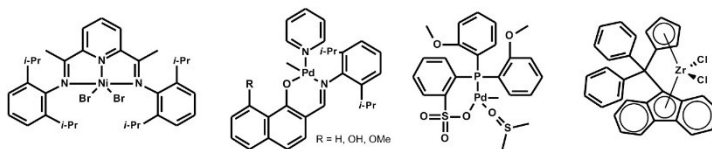
Metodą pozwalającą na obniżenie temperatury wymaganej do przetwarzania COC jest wprowadzenie w strukturę kopolimeru podstawnika allilowego w łańcuchu bocznym. Zwykle robi się to wykorzystując tzw. funkcjonalizowane pochodne cyklicznych komonomerów, np. 5-winylo-2-norbornen, 4-winylo-1-cykloheksen lub dicyklopentadien. Niestety w przypadku kopolimeryzacji etylenu z wyżej wymienionymi niesprzężonymi dienami możemy napotkać spore trudności, gdyż większość standardowo dotąd stosowanych aktywnych katalizatorów jest w tym przypadku nieskuteczna. Wymagane jest bowiem użycie katalizatora zarówno tolerancyjnego wobec dezaktywujących reaktywnych grup funkcyjnych w komonomerze, jak i odpornego na eliminację β wodoru. Najczęściej te warunki spełniają kompleksy cyrkonu, tytanu i niklu (rys. 8). W efekcie powstałe kopolimery z nienasyconym wiązaniem podwójnym węgiel-węgiel, można dodatkowo modyfikować na drodze standardowych reakcji chemicznych, np. epoksydacji. To otwiera nowe możliwości ich przemysłowego wykorzystania, np. w wytwarzaniu poliolefinowych żywic, membran do separacji gazów, czy cienkich usieciowanych laminatów ogniów fotowoltaicznych [59,61,88-90].



Rysunek 8. Przykłady kompleksów Zr, Ti oraz Ni do kopolimeryzacji dienów z cyklicznymi olefinami [88-90]
Figure 8. Examples of Zr, Ti and Ni complexes for copolymerization of dienes with cyclic olefins [88-90]

Poprawę takich właściwości COC jak: adhezyjność, kompatybilność oraz wytrzymałość mechaniczna można uzyskać dzięki wprowadzeniu grup polarnych. Jednak w tym przypadku dobór odpowiedniego katalizatora do kopolimeryzacji etylenu z cyklicznymi monomerami polarnymi, np. estrem etylowym kwasu 5-norborneno-2-karboksylowego, estrem metylowym kwasu 5-norborneno-2-karboksylowego, octanem 5-norborneno-2-metylu czy 5-norborneno-2-metanolem jest bardzo trudny, a wydajność polireakcji jest zwykle mniejsza niż w przypadku

typowej kopolimeryzacji np. etylen-norbornen. Najlepsze rezultaty można osiągnąć stosując kompleksy niklu lub palladu, nieco gorsze w przypadku kompleksu cyrkonu (rys. 9). Ograniczeniu ulega również stopień wbudowania cyklicznej olefiny w łańcuchach polimerowy oraz masa cząsteczkowa kopolimeru [61,91-94].

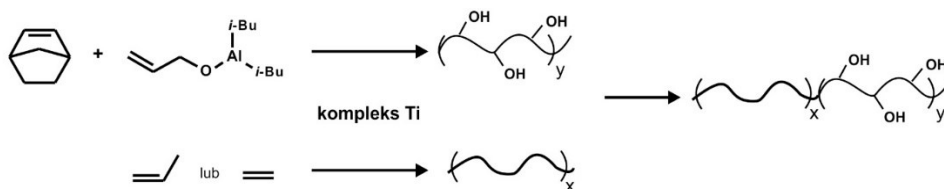


Rysunek 9. Przykłady kompleksów Ni, Pd oraz Zr do kopolimeryzacji etyleny i NB z polarnymi grupami [91-94]

Figure 9. Examples of Ni, Pd and Zr complexes for the copolymerization of ethylene and NB with polar groups [91-94]

Dopiero stosunkowo niedawno dzięki użyciu palladowego katalizatora, bez konieczności stosowania dodatkowo aktywatora, możliwe było przeprowadzenie z dobrą wydajnością kopolimeryzacji etyleny z pochodnymi norbornenu, tj. octanem 5-norbornenu-2-ylu i 5-norbornenu-2-metanolem [91].

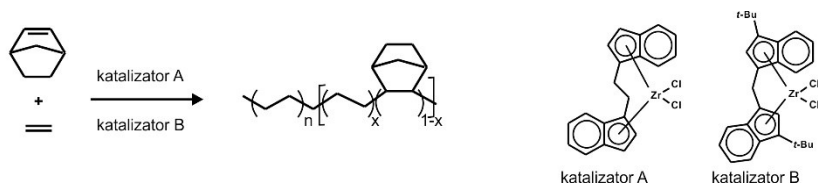
Szczególnym wyzwaniem jest otrzymanie kopolimerów blokowych w żyjącej, kontrolowanej kopolimeryzacji funkcjonalizowanych COC z możliwością regulowania masy cząsteczkowej oraz zawartości grup polarnych. Po raz pierwszy udało się tego dokonać dzięki kopolimeryzacji NB i 10-undecen-1-olu (U-OH) skompleksowanego z $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, przy udziale katalizatora tytanowego aktywowanego $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ lub MMAO. W wyniku tej reakcji uzyskano z bardzo dobrą wydajnością kopolimery blokowe o dużej masie cząsteczkowej, złożone z segmentu polinorbornenu z boczną grupą hydroksylową i segmentu semikrystalicznego polietylenu lub polipropylenu PE-poli(NB-U-OH) i sPP-poli(NB-co-U-OH), w których zawartość grup hydroksylowych oraz temperaturę zeszklenia można było skutecznie kontrolować (rys. 10) [95].



Rysunek 10. Schemat otrzymywania polimeru blokowego PE-poli(NB-U-OH) lub PE-poli(NB-U-OH) w żyjącej, kontrolowanej kopolimeryzacji [95]

Figure 10. Scheme of obtaining PE-poly(NB-U-OH) or PE-poly(NB-U-OH) block polymer in living, controlled copolymerization [95]

Jednym z najskuteczniejszych sposobów poprawy właściwości przetwórczych COC jest synteza wieloblokowych kopolimerów cyklicznych olefin zawierających naprzemienne bloki liniowego polietylenu lub polipropylenu i bloki kopolimeru poli(etylen-norbornen) (rys. 11). Tego typu polimery otrzymano wobec dwóch standardowych katalizatorów ansa-cykonocenowych rac -Et(Ind)₂ZrCl₂ i rac -CH₂(3-*tert*-BuInd)₂ZrCl₂ w obecności alkiloglinu (R₃Al, R = Me, Et lub *i*-Bu) z dodatkiem dietylocynku (Et₂Zn) - czynnika przenoszącego łańcuch, z wyjątkowo dużą wydajnością i przy znacznie niższych kosztach w porównaniu z typowymi materiałami COC. Wykazano również, że zawartość poszczególnych segmentów można łatwo regulować poprzez zmianę niektórych warunków polireakcji: stosunku molowego obu katalizatorów, ilości użytego norbornenu oraz Et₂Zn. Ten nowy hybrydowy materiał łączy zalety HDPE i COC, tj. plastyczność, sztywność, wytrzymałość mechaniczną, dzięki czemu na pewno wkrótce znajdzie szerokie zastosowanie w przemyśle opakowań, wyrobów medycznych, diagnostyce i elektronice [96].



Rysunek 11. Schemat otrzymywania multiblokowego kopolimeru PE-poli(etylen-norbornen) [96]

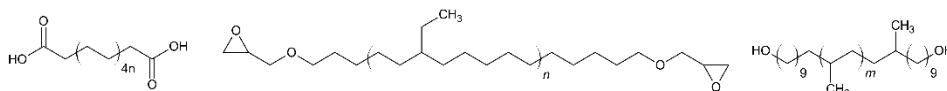
Figure 11. Scheme for obtaining the multiblock copolymer PE-poly(ethylene-norbornene) [96]

Pomimo wielu wysiłków włożonych w rozwój metod syntezy i modyfikacji cyklicznych poli(olefin), kwestie te w dalszym ciągu pozostają otwarte i zdecydowanie wymagają dalszych badań. Obecnie najbardziej obiecującą grupą materiałów wydają się cykliczne kopolimery hybrydowe, które ze względu na możliwość projektowania właściwości zyskują wyjątkowy charakter, co znacznie zwiększa ich potencjał produkcyjny i aplikacyjny.

3. TELECHELICZNE POLIOLEFINY

Polimery telecheliczne to polimery z dwiema reaktywnymi grupami końcowymi. Reaktywność tych grup końcowych wykorzystuje się do uzyskania kopolimerów blokowych lub polimerów o złożonej architekturze w wyniku reakcji polimeryzacji [97]. Obecnie polimery telecheliczne są otrzymywane na drodze kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, żyjącej polimeryzacji anionowej i metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia [97]. Te metody polimeryzacji, choć bardzo skuteczne, nie umożliwiają syntezy polietylenu i polipropylenu,

w związku z czym poliolefiny telecheliczne stanowią spore wyzwanie syntetyczne. Mimo dużych ograniczeń, na przestrzeni lat opracowano różne metodologie syntezy telechelicznych poliolefin. Trzy najczęściej stosowane to: metatetyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia, anionowa polimeryzacja dienów oraz żyjąca polimeryzacja insercyjna. Należy zaznaczyć, że tylko ta ostatnia metoda pozwala na otrzymanie stereoregularnego polipropylenu, co stanowi poważne ograniczenie pozostałych metod, ponieważ produkcja izotaktycznego PP stanowi największy udział (ok. 19 %) w ogólnej ilości produkowanych polimerów [98]. Przykładowe struktury poliolefin z reaktywnymi grupami końcowymi przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Przykładowe struktury poliolefin telechelicznych [99,101,105]

Figure 12. Examples of structures of telechelic polyolefins [99,101,105]

Wraz z opracowaniem efektywnych katalizatorów do metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia, ta metoda polimeryzacji stała się jedną z najpowszechniej wykorzystywanych do syntezy dobrze zdefiniowanych poliolefin telechelicznych [99]. Ośmioczłonowe cykliczne olefiny, takie jak cyklookten i 1,5-cyklooktadien, są zwykle polimeryzowane w obecności dwufunkcyjnych acyklicznych olefin, które służą jako czynniki przenoszące łańcuch (CTA) umożliwiając kontrolę stopnia polimeryzacji oraz uzyskanie polienu z funkcjonalnymi grupami końcowymi [99,100]. Docelowe poliolefiny telecheliczne otrzymuje się w wyniku posyntetycznej modyfikacji, tj. uwodornienia polienu. Różnorodność końcowych grup funkcyjnych w CTA i obecność różnych odgałęzień alkilowych pochodzących z modyfikowanych cyklicznych monomerów olefinowych pozwala otrzymać telecheliczne poliolefiny o różnej budowie [98,100]. Metodą ROMP cyklicznych olefin w połączeniu z katalitycznym uwodornieniem i dalszą modyfikacją, zsyntezowano m.in. telecheliczny PE z grupami epoksydowymi o unikalnej strukturze, na bazie którego otrzymano usieciowane i fotoutwardzalne elastomery [101].

Inną metodą otrzymywania poliolefin telechelicznych jest anionowa polimeryzacja żyjąca dienów, połączona z uwodornieniem nienasyconych grup funkcyjnych makrocząsteczek po reakcji polimeryzacji. Zapewnia ona wysoki stopień kontroli masy cząsteczkowej polimeru i dystrybucji grup funkcyjnych w makrocząsteczkach poliolefin i kopolimerów blokowych zakończonych grupami funkcyjnymi [97]. Jednym z niewielu dostępnych na rynku kopolimerów blokowych zawierających poliolefiny, wytwarzanych w ten sposób, jest elastomer termoplastyczny styren-*b*-etylen-*ran*-butylen-*b*-styren (SEBS), który jest stosowany w przemyśle obuwniczym oraz środków klejących [102]. Polimeryzację anionową

monomerów dienowych wykorzystano także do syntezy poliolefin telechelicznych zakończonych grupami hydroksylowymi [103]. Do zainicjowania polimeryzacji 1,3-butadienu wykorzystano m.in. naftalenolit otrzymując makrocząsteczki polimeru zakończone grupami C_4H_6Li z obydwu stron, które po reakcji z tlenkiem etylenu zostały przekształcone w grupy hydroksylowe [104]. Powstały polien zawierał ponad 80% struktury addycyjnej 1,2. Jego uwodornienie prowadzone przy użyciu Pd/C pozwoliło na otrzymanie nasyconego szkieletu poliolefinowego. Co więcej, otrzymane uwodornione polibutadieny zakończone grupą hydroksylową można dalej przekształcić w polimery funkcjonalizowane grupami aminowymi [104]. Należy zaznaczyć, że synteza telechelicznych poliolefin metodą żyjącej anionowej polimeryzacji dienów ma istotne ograniczenia. Można ją stosować tylko z ograniczoną liczbą monomerów, a ponadto nie zapewnia stereokontroli.

Przeprowadzenie żyjącej polimeryzacji koordynacyjnej z udziałem kompleksu metalu przejściowego alkilowanego związkiem z zablokowaną grupą funkcyjną i wygaszenie jej odczynnikiem zawierającym zablokowane grupy końcowe stanowi najprostsze podejście do syntezy polimerów telechelicznych. Fujita i Makio otrzymali funkcjonalizowany na końcach łańcuchów sPP z udziałem postmetalocenowego katalizatora tytanowego [105]. Dichlorek bis(fenoksyimino)tytanu poddali reakcji ze stechiometryczną ilością trimetylo(undec-10-en-1-yloksy)silanu z wytworzeniem kationowego kompleksu tytanowo-alkilowego, zawierającego zabezpieczoną grupę hydroksylową. Ten utworzony *in situ* kompleks wykorzystali następnie do zainicjowania żyjącej stereospecyficznej polimeryzacji propyleny do sPP. Po określonym czasie reakcji usunięto propylen i dodano trimetylo(undec-10-en-1-yloksy)silan w celu wprowadzenia grupy funkcyjnej na drugim końcu łańcucha makrocząsteczki. Hydroliza grupy alkoksylanowej spowodowała otrzymanie hydroksytelechelicznego syndiotaktycznego PP o wagowo średniej masie cząsteczkowej równej 9600 i dyspersji wynoszącej 1,08, a jego stereoregularność została potwierdzona wysoką temperaturą topnienia ($T_m = 143^\circ C$). To samo podejście syntetyczne zastosowano także w przypadku syntezy telechelicznego PE. Jednak niska rozpuszczalność PE w toluenie, stosowanym jako rozpuszczalnik, spowodowała jego wytrącanie się, co znacząco utrudniało wprowadzenie monomeru blokującego końce łańcucha. W efekcie w wyniku polimeryzacji uzyskano głównie półtelecheliczny PE.

4. MODYFIKACJA POLIOLEFIN W KIERUNKU WŁAŚCIWOŚCI ANTYBAKTERYJNYCH

Modyfikowane poliolefiny, w tym polipropylen, polietyleny małej i dużej gęstości oraz polietylen o bardzo dużej masie cząsteczkowej są tworzywami, na bazie

których otrzymuje się także materiały antybakteryjne mające zastosowanie m.in. w obszarze medycyny i higieny, w przemyśle opakowaniowym czy w procesach uzdatniania i oczyszczania wody. Poliolefiny jako materiały biozgodne wykorzystuje się w wyrobach medycznych o długotrwałym bezpośrednim zastosowaniu wewnątrz organizmu ludzkiego typu: siatki chirurgiczne, cewniki moczowe, protezy panewek stawowych, implanty kości płaskich, a także w częściach urządzeń medycznych i maskach chirurgicznych [106,107]. Są to zatem materiały, w których pożądane są właściwości antybakteryjne. Właściwości antydrobnoustrojowych wymagają także tzw. powierzchnie dotykowe sprzętów czy mebli tam, gdzie szczególnie wymagane jest zachowanie higieny, przede wszystkim w placówkach ochrony zdrowia, gdyż infekcje bakteryjne są jedną z głównych przyczyn wtórnych problemów zdrowotnych, a nawet śmiertelności w szpitalach. Naprzeciw tym wyzwaniom wychodzą zespoły specjalistów, syntezując i badając tworzywowe materiały antybakteryjne, których właściwości powodują ograniczenie lub całkowitą likwidację tworzenia się biofilmu na wyrobach medycznych, ograniczenie wzrostu drobnoustrojów i zabicie już obecnych bakterii.

Modyfikacja poliolefin w kierunku właściwości antybakteryjnych polega na napełnianiu materiałów polimerowych nanocząstkami nieorganicznymi, głównie Ag, Au, Cu, ZnO, TiO₂, a także tlenkiem grafenu, nanorurkami węglowymi czy olejkami eterycznymi. Innym sposobem nadania właściwości antybakteryjnych poliolefinom jest ich pokrywanie powłokami i warstwami nanocząstek przeciwdziałającymi adhezji mikroorganizmów, takich jak: *Acinetobacter*, *Pseudomonas* oraz niektóre enterobakterie, w tym *Klebsiella*, *Escherichia coli*, *Serratia* i *Proteus*, które mogą być przyczyną poważnych infekcji, np. zakażenia krwi i zapalenia płuc, a nawet mogą być przyczyną zgonu [108].

Pongnop i współpracownicy otrzymali materiały na bazie polietylenu i koloidów nanosrebra techniką mieszania w stanie stopionym oraz metodą powlekania natryskowego. Modyfikowany w taki sposób PE wykazał hamowanie wzrostu bakterii *E. coli* do 99,9 % przy zawartości srebra 75 ppm w czasie 2,5 godzin. Okazało się także, że powlekanie natryskowe jest metodą dającą lepszy poziom dyspersji srebra w porównaniu z techniką mieszania [109]. Srebro jako środek antybakteryjny jest bardzo wygodne, gdyż posiada zdolność do zwalczania wielu gatunków bakterii, także opornych na antybiotyki, ale trzeba kontrolować jego uwalnianie z materiałów. Do tego celu wykorzystano koordynacyjne cząstki srebra typu [Ag₂(Me₄bpz)] oraz [Ag(Me₄bpz)] (Me₄bpz = 3,3',5,5'-Tetrametylo-4,4'-bipirazol). Polietylen i polikaprolakton jako polimerowe powłoki z dodatkiem powyższych związków srebra wykazały dobrą szybkość uwalniania jonów srebra i aktywność antybakteryjną przeciwko *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* [110]. Nanokompozyty polietylenowe ze srebrem oraz z kompleksami tlenku grafenu

z 2-(metakryloiloksy)etylofosforylocholiną (PE/GeneO-MPC) wytworzono jako materiał na cewniki medyczne. Badania wykazały, że takie kompozyty PE ze srebrem są skuteczne przeciw bakteriom *E. coli* i *S. aureus* oraz bezpieczne dla komórek sródbłónka, a nanokompozyt PE/GeneO-MPC wykazywał zmniejszoną adhezję płytek krwi do materiału, zahamowanie wzrostu masy dominujących bakterii, a przy tym właściwości mechaniczne tworzywa uległy znacznej poprawie [108, 111]. Innym podejściem jest zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych do modyfikacji LDPE. Otrzymano w ten sposób materiał, którego właściwości antybakteryjne wynikają ze zmniejszenia adhezji komórek bakterii *E. coli* i zmiany ich metabolizmu [108]. W kolejnych badaniach wykorzystano polietylen o bardzo dużej masie cząsteczkowej, który charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i niską ścieralnością, i jest idealnym materiałem do otrzymywania panewek implantów stawów biodrowych. Dodatkowa modyfikacja tego polimeru za pomocą tlenku cynku z aminopropylotrietoksysilanem zabezpiecza organizm przed infekcją. Wykazano, że modyfikowany materiał polimerowy posiada wyższą wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu oraz ma wyższą odporność na zużycie w porównaniu do czystego UHMWPE, a także wykazuje aktywność przeciwbakteryjną w stosunku do *E. coli* i *S. aureus* [112].

Srebro stosuje się także do modyfikacji polipropylenu, który jako materiał włóknotwórczy stosowany jest do wytwarzania implantów kości płaskich (np. implant wzmacniający ciemieniowy), siatek stosowanych w operacjach przepuklin czy wyrobów higienicznych. Może mieć postać modyfikowanego plazmowo wielowarstwowego materiału, gdzie jedna z warstw zawierająca nanocząstki srebra posiada systemy otwartych/zamkniętych pęknięć pozwalających na kontrolowane uwalnianie się srebra w postaci jonowej, a pozostałe warstwy stanowią odpowiednią barierę dla spontanicznego uwalniania się jonów Ag. Dostosowane uwalnianie substancji czynnej można osiągnąć poprzez mechaniczną stymulację zaprojektowanego materiału [107]. Badaniom w kierunku właściwości antybakteryjnych poddano nanokompozyty polipropylen/srebro (PP/Ag) i polipropylen/miedź (PP/Cu). Po przygotowaniu dyspersji nanokompozytów drogą sonifikacji wspomaganą mieszaniem w stanie stopionym i odlaniu w stanie stopionym folii, powierzchnię poddano obróbce plazmą argonową. Wszystkie te zabiegi miały na celu polepszenie kontaktu między powierzchnią filmu a patogenem, co skutkuje lepszą aktywnością materiału w likwidowaniu bakterii. Badana aktywność antybakteryjna otrzymanych folii przeciwko *S. aureus* i *P. aeruginosa* podczas trzygodzinnej próby była dużo większa, ok. 400%, w stosunku do filmów bez nanocząstek [113]. Dodatkowo do folii i włókien polipropylenowych o doskonałej aktywności przeciwdrobnoustrojowej okazał się także montmorylonit

modyfikowany miedzią. Z takiego materiału przygotowano filament o morfologii rdzeń-powłoka, w którym tylko powłoka zawierała montmorylonit z miedzią. Badane pod kątem aktywności antybakteryjnej przeciwko *E. coli* tworzywa wykazały bardzo dobrą, sięgającą 98% skuteczność [113].

Na folie HDPE, LDPE i PP można nanosić substancje o właściwościach przeciwbakteryjnych, jak np. 3'-hydroksy-4-metoksychalkon, który powoduje, że takie folie są materiałami o dobrych właściwościach przeciwbakteryjnych na skutek dobrej korelacji chropowatości powierzchni (charakteryzowanej metodą mikroskopii sił atomowych) i hydrofobowości bakterii. Materiały te powodowały zmniejszenie adhezji mikroorganizmów i wykazały znaczną aktywność biobójczą (45 i 48% redukcji) przeciwko *E. coli* i *S. aureus*. Komórki bakteryjne miały uszkodzoną ścianę komórkową, co wskazało na mechanizm działania chalkonu [115]. Interesującą strategią jest obróbka powierzchni LDPE plazmą niskotemperaturową i dalsze pokrywanie zmodyfikowanej powierzchni polimeru warstwą polialliloaminową w formie szczotek polimerowych, co powoduje spadek chropowatości powierzchni i pojawienie się grup antybakteryjnych w warstwie powierzchniowej. Działanie antybakteryjne takiego materiału dodatkowo pokrytego chlorheksydyną i triklosanem było skuteczne zarówno przeciwko *S. aureus*, jak i *E. coli* [116].

Powierzchnię PP w postaci włókniny modyfikowano metodą „mokrej chemii” i niskoenergetycznego osadzania wiązką elektronów z politetrafluoroetylenem (PTFE) oraz dichlorowodorkiem oktenidyny (OCT) i tlenkiem cynku (ZnO) jako substancjami antybakteryjnymi. Taki polipropyleń wykazuje właściwości antybakteryjne przeciw *S. aureus*, *E. coli* i *Kl. pneumoniae*, i ogranicza wzrost bakterii w obecności OCT w 100 %, a w obecności ZnO o 70%. PTFE zmienia kąt zwilżania ze 141,3° do 152,7° i zapewnia dobre właściwości barierowe. Jednocześnie materiał ten nie powoduje działania cytotoksycznego w stosunku do komórek fibroblastów ludzkiej skóry [117]. Z kolei siatki PP stosowane w operacjach przepuklin powlekane chlorheksydyną (CHX) w ilości 15% wag. naniesioną na polimer na bazie bromku *N,N*-dimetylo-*N*-benzylo-*N*-(2-metakryloiloksyetylo)amoniowego badano w kierunku właściwości antybakteryjnych przeciwko *S. aureus*, *S. epidermidis* oraz *E. coli*. Powłoka polimerowa w kontrolowany sposób uwalniała CHX przez 3 dni i zapobiegała przyleganiu bakterii do siatki. Mimo pewnego działania cytostatycznego w stosunku do hodowanych fibroblastów istnieje potencjalna możliwość zastosowania jej w celu zminimalizowania ryzyka infekcji po wszczepieniu do organizmu [118]. Powierzchnię polipropylenu modyfikowano także metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu w celu otrzymania antybakteryjnego materiału. Przeprowadzono powierzchniowo inicjowaną ATRP metakrylanu (2-dimetyloamino)etylu (DMAEMA), a następnie czwartorzędowanie, które po-

zwoliło na konwersję łańcuchów PDMAEMA w łańcuchy z czwartorzędowymi jonami amoniowymi. Otrzymano dobrze zdefiniowaną powłokę o bardzo dobrych właściwościach biobójczych wobec *E. coli* [119].

Przemysł opakowaniowy jest kolejnym obszarem, w którym mają zastosowanie materiały wykazujące właściwości antybakteryjne na bazie poliolefin. Wykonuje się z nich aktywne lub inteligentne opakowania żywności w celu zachowania dobrej jakości pakowanej żywności i wydłużenia jej okresu przydatności do spożycia. Ponadto, w razie przekroczenia ustalonych bezpiecznych warunków, zmiana koloru opakowania może poinformować o stanie zapakowanej żywności i stanie materiału opakowaniowego. Takimi materiałami mogą być kompozyty LDPE z TiO_2 lub srebrem przygotowane metodą wysokoenergetycznego mielenia kulowego, które są aktywne przeciwko *P. fluorescens* [108], a także folie LDPE napełnione nanocząstkami srebra czy folie modyfikowane z użyciem plazmy koronowej, na które naniesiono srebro otrzymane w wyniku redukcji soli srebrowych fruktozą. Okazały się one wysoce aktywne przeciwko *E. coli* i *S. aureus* [120, 121]. W modyfikacji materiałów polimerowych przeznaczonych do pakowania żywności jako substancje biobójcze, oprócz nanocząstek nieorganicznych, stosuje się także olejki eteryczne. Przy czym, ze względu na ich dużą lotność, problemem jest ich odparowywanie i degradacja w czasie wysokotemperaturowego przetwarzania termoplastycznych polimerów. Materiałem polimerowym o dobrej aktywności przeciwbakteryjnej była folia polietylenowa napełniona nanosrebrem i olejkim laurylowym rozproszonymi w chitozanie, który następnie był enkapsulowany z wykorzystaniem liposomów. Wytworzone filmy wykorzystane do pakowania mięsa wieprzowego zapewniały utrzymanie jego jakości na odpowiednim poziomie przez 15 dni w temperaturze 4°C. Okres ten jest znacznie dłuższy w porównaniu do opakowań z czystej folii polietylenowej, w których mięso bez utraty jakości można przechowywać tylko przez 9 dni [120].

Stosowano także modyfikowane glinki montmorylonitu (MMT) i karwakrol, do napełnienia folii LDPE. Otrzymane w wyniku wstępnego mieszania tych składników hybrydy glinki MMT i karwakrolu pozwalają na poprawę stabilności termicznej dodatku. Stwierdzono, że filmy LDPE/(glinka/karwakrol) są długotrwale aktywne przeciw *E. coli* i *L. innocua*, w przeciwieństwie do filmów LDPE z dodatkiem czystego karwakrolu, które tracą właściwości antybakteryjne w ciągu kilku dni. Powodem tak dobrych właściwości antybakteryjnych jest znacznie wyższa zawartość karwakrolu w folii i wolniejsza dyfuzja jego cząsteczek w porównaniu do folii LDPE/karwakrol [122]. W przypadku opakowań stosowanych w przemyśle spożywczym ich wadą może być migracja metalu do żywności czy zmiana barwy opakowania na skutek dodania substancji antybakteryjnej. Przeprowadzone badania

wykazują jednak, że ilości migrujących cząstek są o wiele niższe niż wyznaczone limity [120].

Oprócz powyższych zastosowań także technologia oczyszczania wody wymaga materiałów wykazujących właściwości antybakteryjne. Na powierzchni membran do mikrofiltracji wykonanych z polipropylenu może tworzyć się biofilm (zjawisko tzw. biofoulingu), co zmniejsza ich wydajność. Zatem modyfikacja właściwości membran w kierunku zminimalizowania adhezji mikroorganizmów na powierzchni i utrzymania ich wydajności na odpowiednim poziomie jest wysoce pożądana. W tym celu prowadzi się funkcjonalizowanie polipropylenowych membran do oczyszczania wody za pomocą nanocząstek mających właściwości bakteriostatyczne i bakteriobójcze, takich jak: Ag, Au, ZnO, TiO₂, CuO. W pracy [123] opisano modyfikację membran ZnO metodą chemicznej depozycji, która obejmowała zaszczerpienie centrów nukleacji na powierzchni membrany, a następnie wzrost nanopręcików tlenku cynku z roztworu zawierającego amoniak, octan cynku i 2-etanolaminę. Zaletą tej metody jest równomierne pokrycie zewnętrznej powierzchni membrany substancją aktywną [123].

UWAGI KOŃCOWE

Dzięki ogromnemu rozwojowi w zakresie syntezy i technologii wytwarzania, szczególnie w drugim półwieczu XX wieku oraz właściwościom, które można modyfikować w szerokim zakresie, poliolefiny dominują wśród wszystkich tworzyw sztucznych. Obecnie ich udział przekracza 45 % globalnej produkcji tych materiałów, co stanowi ok. 180 mln ton/rok, w tym różnych gatunków polietylenu (LDPE, LLDPE, HDPE i MDPE) produkuje się ponad 105 mln ton/rok (26,3 %) zaś polipropylenu blisko 60 mln ton/rok (18,9 %) [1]. Kiedy pod koniec ubiegłego wieku wydawało się, że osiągnięto szczyt możliwości rozwoju w zakresie syntezy poliolefin, środowisko naukowe skoncentrowało swoje wysiłki na procesach modyfikacji właściwości tej grupy polimerów dla poszerzenia obszarów ich zastosowań, poza dotychczas stosowane, w tym takich jak medycyna, elektrotechnika i inne. W rezultacie mimo pewnego zahamowania rozwoju polimerów w tym poliolefin w ostatnich kilku latach, spowodowanego nieprzewidywalną mieszkanką niesprzyjających wydarzeń (pandemia koronawirusa, chaos logistyczny i przerwane łańcuchy dostaw, wojna i rosnąca inflacja), prognozy globalnego rynku wskazują na wzrost wielkości produkcji poliolefin, już w 2023 roku, wobec realizowanych inwestycji syntezy polietylenu i polipropylenu praktycznie we wszystkich regionach świata, w tym szczególnie w krajach azjatyckich [124,125]. W najbliższych latach planowany jest też wzrost produkcji bio-PE i bio-PP bazujących na surowcach odnawialnych choć oczywiście w wyraźnie mniejszym stopniu niż dotyczy to odpowiedniego wzrostu biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego) [126]. Zatem

wiodąca pozycja poliolefin, polimerów tanich, nietoksycznych i stosunkowo łatwo przetwarzalnych, wydaje się być nadal niezachwiana mimo nacisków na ograniczanie ich zużycia w branży opakowań szczególnie, że również w tym zakresie właściwości tych polimerów są tak modyfikowane, aby sprostać współczesnym trendom i wyzwaniom. Ponadto, poliolefiny jako tworzywa termoplastyczne mogą być poddawane procesowi recyklingu zgodnie z wytycznymi Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, a w końcu także poddane różnorodnym procesom termolizy ze znacznym odzyskiem energii jako produkty o wysokiej wartości opałowej. Poliolefiny zatem są niezbędne dla rozwoju społeczeństwa, spełniają społeczne oczekiwania odnośnie do standardu życia, a naukowcy i przemysł starają się zapewnić ich zrównoważoną gospodarkę i wykorzystanie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Dane za Plastic Europe – the fast Facts 2023.
- [2] D.W. Sauter, M. Taoufik, Ch. Boisson, *Polymers* 2017, **9**, 185.
- [3] E.W. Fawcett, R.O. Gibson, Patent GB471590 (1937).
- [4] J.P. Hogan, R.I. Banks, U.S. Patent 2825721 (1958) oraz Patent GB790195 (1957).
- [5] J.P. Hogan, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1970, **8**, 2637.
- [6] J. Janzen, R.H. Colby, *J. Mol. Struct.* 1999, **485–486**, 569.
- [7] www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/polypropylene.html (dostęp 15.03.2024)
- [8] K. Ziegler i inni, Patent DE973626 (1960) oraz Patent GB799392 (1957).
- [9] G. Natta i inni, U.S. Patent 3112300 (1963), U.S. Patent 3175999 (1965), U.S. Patent 3261820 (1966) oraz U.S. Patent 3245973 (1966).
- [10] W. Kaminsky, *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.* 2004, **42**, 3911.
- [11] W. Kaminsky, *Macromolecules* 2012, **45**, 3289.
- [12] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* 2002, **344**, 477.
- [13] Late Transition Metal Polymerization Catalysts, Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S. (Eds.), Wiley-VCh Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.
- [14] M. Stürzel, S. Mihan, *R. Mülhaupt Chem. Rev.* 2016, **116**, 1398.
- [15] K. Czaja, *Poliolefiny*, WNT Warszawa 2005. ISBN 83-204-3088-7.
- [16] J. Qiao, M. Guo, L. Wang, D. Liu, X. Zhang, L. Yu, W. Song, Y. Liu, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1611.
- [17] Polypropylene: Technology Review; www.townsendolutions.com/technology_22may2016_pptechnologyreview (dostęp 23.02.2024).
- [18] W. Xiao-Yan, G. Yanshan, T. Yong, *Prog. Polym. Sci.* 2023, **143**, 101713.
- [19] T.T. Wenzel, D.J. Arriola, E.M. Carnahan, P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, Chain Shuttling Catalysis and Olefin Block Copolymers (OBCs) w: Z. Guan (Ed.) *Metal Catalysts in Olefin Polymerization. Top. Organomet. Chem.*, 2009, **26**, 65.
- [20] M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 9722.
- [21] A. Vittoria, V. Busico, F.D. Cannavacciuolo, R. Cipullo, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 5051.
- [22] D.J. Arriola, E.M. Carnahan, P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, T.T. Wenzel, *Science*, 2006, **312**, 714.
- [23] A. Xiao, L. Wang, Q. Liu, H. Yu, J. Wang, J. Huo, Q. Tan, J. Ding, W. Ding, A. M. Amin, *Macromolecules*, 2009, **42**, 1834.
- [24] F. Alfano, H.W. Boone, V. Busico, R. Cipullo, J.C. Stevens, *Macromolecules* 2007, **40**, 7736.
- [25] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 3836.

- [26] G. Kickelbick, *Hybrid Materials – Past, Present and Future.*, Hybrid Materials, 2014. 1.
- [27] G. Li, L. Wang, H. Ni, C. Pittman, J. Inorg. Organomet. Polym., 2001, 11, 123.
- [28] B. Zhao, H. Mei, H. Wang, L. Li, S. Zheng, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, **4**, 509.
- [29] B. Zhao, H. Mei, S. Zheng, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 5819.
- [30] V. Raus, E. Čadová, L. Starovoytova, M. Janata, *Macromolecules*, 2014, 47, 7311.
- [31] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, *Polimery/Polymers*, 2015, **60**, 219.
- [32] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, B. Dudziec, B. Marciniak, *Eur. Polym. J.*, 2017, **90**, 368.
- [33] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, M. Białek, K. Adamczyk-Tomiak, S. Rabiej, B. Dudziec, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 3918.
- [34] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, M. Białek, K. Mituła, B. Dudziec, B. Marciniak, *Eur. Polym. J.*, 2018, **100**, 187.
- [35] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, M. Białek, D. Man, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2018, **567**, 122.
- [36] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, K. Mituła, B. Dudziec, *Polymers*, 2018, **10**, 223.
- [37] P. Groch, K. Czaja, U. Szeluga, S. Rabiej, M. Bączek, *Polymer*, 2021, **212**, 123172.
- [38] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, B. Sacher-Majewska, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2020, **142**, 1447.
- [39] P. Groch, K. Czaja, B. Sacher-Majewska, *Polym. Degrad. Stab.*, 2020, **172**, 109075.
- [40] P. Groch, K. Dziubek, K. Czaja, M. Grzymek, *Polym. Degrad. Stab.* 2018, **156**, 218.
- [41] N. M. G. Franssen, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Chem. Soc. Rev.* 2013, **42**, 5809.
- [42] J.-S. Mu, J.-Y. Liu, S.-R. Liu, Y.-S. Li, *Polymer* 2009, **50**, 5059.
- [43] L. Ahjopalo, B. Löfgren, K. Hakalab, L.-O. Pietilä, *Eur. Polym. J.*, 1999, **35**, 1519.
- [44] T. C. M. Chung, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6671.
- [45] B. P. Carrow, K. Nozaki, *Macromolecules*, 2014, **47**, 2541.
- [46] Y. Jiang, Z. Zhang, H. Jiang, Q. Wang, S. Li, D. Cui, *Macromolecules*, 2023, **56**, 1547.
- [47] A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5215.
- [48] Y. Na, S. Dai, C. Chen, *Macromolecules*, 2018, **51**, 4040.
- [49] S. Ito, M. Kanazawa, K. Munakata, J.-i. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1232.
- [50] S. Dai, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 13281.
- [51] Y. Zhu, S. Li, H. Liang, X. Xie, F. Zhu, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 26582.
- [52] B. S. Xin, N. Sato, A. Tanna, Y. Oishi, Y. Konishi, F. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 3611.
- [53] M. Chen, C. Chen, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1308.
- [54] R. Nakano, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 10934.
- [55] M. Atiqullah, M. Tinkl, R. Pfaendner, M. N. Akhtar, I. Hussain, *Polym. Rev.*, 2010, **50**, 178.
- [56] M. Białek, J. Fryga, *React. Funct. Polym.*, 2019, **137**, 11.
- [57] P. Groch, M. Białek, *Polymer*, 2022, **251**, 124913.
- [58] N.J. Galan, J.M. Burroughs, C.R. Maroon, B.K. Long, J.N. Brantley, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 5578.
- [59] A. Ali, A. Naveed, T. Rasheed, T. Aziz, M. Imran, Z.-K. Zhang, M.W. Ullah, A.A. Kubar, A.U. Rehman, Z. Fan, L. Guo, *Polymers*, 2022, **14**, 459.
- [60] K. Nomura, *Polyolefins J.*, 2023, **10**, 59.
- [61] W. Wang, S. Qu, X. Li, J. Chen, Z. Guo, W.-H. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **494**, 215351.
- [62] K. Isaji, S.I. Matsuoka, M. Suzuki, *J. Polym. Sci.*, 2021, **59**, 1952.
- [63] M. Li, H. Zhang, Z. Cai, M.S. Eisen, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 2741.
- [64] J. Cui, J.X. Yang, Y.G. Li, Y.S. Li, *Polymers* 2015, **7**, 1389.
- [65] <https://www.gminsights.com/industry-analysis/cyclic-olefin-polymer-market> (grudzień 2023)
- [66] A. M. Raspolli Galletti, M. Hayatifar, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 4459.
- [67] W. Ochędzan-Siodłak, D. Siodłak, A. Piontek, K. Doleżał, *Catalysts*, 2019, **9**, 1041.

- [68] W. Ochędzan-Siodłak, D. Siodłak, K. Banaś, K. Halikowska, S. Wierzba, K. Doleżał, *Catalysts*, 2021, **11**, 923.
- [69] F. Wang, D. Huang, H. Gao, F. Wang, L. Pan, Y. Li, *Chin. J. Chem.*, 2022, **40**, 1931.
- [70] Y.P. Zhang, W.W. Li, B.X. Li, H.L. Mu, Y.S. Li, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7382.
- [71] K.H. Yu, S.L. Huang, Y.H. Liu, Y. Wang, S.T. Liu, Y.C. Cheng, Y.F. Lin, J.T. Chen, *Molecules*, 2017, **22**, 1095.
- [72] L. Boggioni, H. Harakawa, S. Losio, K. Nomura, I. Tritto, *Polym. Chem.*, 2021, **12**, 4372.
- [73] W. Zhao, K. Nomura, *Macromolecules*, 2016, **49**, 59.
- [74] F. Blank, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 827.
- [75] G. Zanchin, I. Pierro, E. Parisini, J. Martí-Rujas, G. Ricci, G. Leone, *J. Organomet. Chem.* 2018, **861**, 142.
- [76] W. Wang, M. Fujiki, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4582.
- [77] X. He, Y. Deng, Z. Han, Y. Yang, D. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2016, **54**, 3495.
- [78] D. Yang, J. Dong, B. Wang, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 180.
- [79] H. Cheng, H. Wang, Y. Li, Y. Hu, X. Zhang, Z. Cai, *J. Catal.*, 2018, **368**, 291.
- [80] Z. Cai, R. Harada, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4527.
- [81] Y. Liu, M. Ouyang, X. He, Y. Chen, K. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **128**, 216.
- [82] Y. Liao, L. Liu, Z. Ma, Y. Li, *Macromolecules*, 2020, **53**, 2088.
- [83] H. Yuan, T. Kida, H. Kim, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, 2020, **53**, 4323.
- [84] S.I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymers*, 2019, **11**, 1100.
- [85] X. Mi, Z. Ma, L. Wang, Y. Ke, Y. Hu, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 868.
- [86] F.M. Rabagliati, D.E. Yanez, D. Canales, R. Quijada, P.A. Zapata, *Polym. Bull.*, 2013, **70**, 2111.
- [87] Y. Li, Q. Wu, M. Shana, M. Gao, *Appl. Organometal. Chem.*, 2012, **26**, 225.
- [88] H. Li, J. Li, Y. Zhang, Y. Mu, *Polymer*, 2008, **49**, 2839.
- [89] F.Y. Pong, S. Mandal, A. Sen, *Organometallics*, 2014, **33**, 7044.
- [90] I. Pérez-Ortega, A.C. Albéniz, *Polym. Chem.*, 2021, **12**, 5963.
- [91] A. Ravasio, L. Boggioni, I. Tritto, *Macromolecules*, 2011, **44**, 4180.
- [92] L. Ding, H. Cheng, Y. Li, R. Tanaka, T. Shiono, Z. Cai, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 5476.
- [93] M. Xu, Ch. Chen, *Sci. Bull.*, 2021, **66**, 1429.
- [94] W. Wang, S. Qu, X. Li, J. Chen, *Macromol. Chem. Phys.*, 2023, **224**, 2300005.
- [95] X. Song, L. Yu, T. Shiono, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Rapid Commun.* 2017, **38**, 1600815.
- [96] H. Gao, S. Chen, B. Du, Z. Dai, X. Lu, K. Zhang, L. Pan, Y. Li, Y. Li, *Polym. Chem.*, 2022, **13**, 245.
- [97] M.A. Tasdelen, M.U. Kahveci, Y. Yagci, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 455.
- [98] M. Rabnawaz, I. Wyman, R. Auras, S. Cheng, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4737
- [99] L.M. Pitet, M.A. Hillmyer, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2378.
- [100] H. Martinez, N. Ren, M.E. Matta, M.A. Hillmyer, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 3507.
- [101] L.A. Kassekert, C.E. Dingwell, G.X. De Hoe, M.A., *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 712.
- [102] A.C. Chang, R.J. Weeks, H. Peng, A.K. Doufas, Y.W. Cheung, U.S. Patent, 7355089 (2008).
- [103] M.N. Ganivada, M. Dhara, S. Jana, T. Jana, *J. Macromol. Sci. A*, 2022, **59**, 167.
- [104] W. Edward Lindsell, S. Tait, *Polymer*, 1997, **38**, 2835.
- [105] H. Makio, T. Fujita, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **28**, 698.
- [106] D. Lebeaux, J-M. Ghigo, Ch. Beloin, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 2014, **78**, 510.
- [107] E. Kulaga, L. Ploux, L. Balan, G. Schrodj, V. Roucoules, *Plasma Process. Polym.*, 2014, **11**, 63.
- [108] D. Olmos, J. Gonzales-Benito, *Polymers*, 2021, **13**, 613.
- [109] W. Pongnop, K. Sombatsompop, A. Kositchaiyong, N. Sombatsompop, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **122**, 3456.

- [110] R.J. Young, S.L. Begg, C.J. Coghlan, C.A. McDevitt, Ch.J. Sumby, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 3512.
- [111] S. Jin, D. Xu, N. Zhou, J. Yuan, J. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 884.
- [112] B.P. Chang, H.M. Akil, R.M. Nasir, S. Nurdijati, *Polym. Comp.*, 2013, 1020.
- [113] B.L. Espana-Sanchez, C.A. Avila-Orta, F. Padila-Vaca, M.G. Neira-Velazquez, P. Gonzalez-Moronez, J.A. Rodriguez-Gonzalez, E. Hernandez-Hernandez, A. Rangel-Serrano, E.D. Barriga-C., L. Yate, R.F. Ziolo, *Plasma Process. Polym.*, 2014, **11**, 353.
- [114] A. Roy, M. Joshi, *Polym. Int.*, 2018, **67**, 917.
- [115] P.M. Sivakumar, G.Iyer, L. Natesan, M. Doble, *App. Surface Sci.*, 2010, **256**, 6018.
- [116] F. Bilek, T. Krizova, M. Lehocky, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, **88**, 440.
- [117] E. Avdeeva, A. Petkevich, A. Mikhalko, A. Shumskaya, S. Sychik, N. Dudchik, M. Anisovich, M. Yarmolenko, N. Halinouski, A. Rogachev, *Polym. Eng. Sci.*, 2023, **63**, 3831.
- [118] B. Perez-Köhler, M. Fernandez-Gutierrez, G Pascual, F. Garcia-Moreno, J San Roman, J.M. Bellon, *Hernia*, 2016, **20**, 869.
- [119] J. Huang, H. Murata, R.R. Koepsel, A.J. Russel, K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1396.
- [120] R. Cierpiszewski, *Nauki Inzynierskie i Technologie*, 2021, **37**, 57.
- [121] A.S. Dehnavi, A. Aroujalian, A. Raisi, S. Fazel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 1180.
- [122] R. Shemesh, M. Krepker, D. Goldman, Y. Danin-Poleg, Y. Kashi, N. Nitzan, A. Vaxman, E. Segal, *Polym. Adv. Technol.*, 2015, **26**, 110.
- [123] M. Bojarska, M. Szwast, Sz. Jakubiak, J. Michalski, L. Gradoń, *Inż. Ap. Chem.*, 2013, **52**, 521.
- [124] Independent Commodity Intelligence Services. **2023** Global Market Outlook: Polypropylene; <https://icis.shorthandstories.com/2023-global-market-outlook-polyethylene/index.html> (dostęp 25.03.2024)
- [125] ICIS **2023** Global Market Outlook: Polypropylene; <https://icis.shorthandstories.com/2023-global-market-outlook-polypropylene/index.html> (dostęp 25.03.2024)
- [126] European Bioplastics, nova Institute (**2023**) <https://www.european-bioplastics.org/market> (dostęp 25.03.2024)

Praca wpłynęła do Redakcji 28 marca 2024 r.

