



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

Polimerizzazione anionica dei terpeni

Relatore: Prof. Edmondo Maria Benetti

Laureanda: Laura Grego

n° 2008946

Anno Accademico 2022/2023

Indice

Introduzione	3
Terpeni: cosa sono e struttura	4
Polimerizzazione anionica dei terpeni	5
β -Mircene	6
β -Farnesene	11
Polimerizzazione dei terpenoidi	14
Mentolo, Carvone	15
Polimerizzazione di terpeni e terpenoidi	16
Postmodificazioni e funzionalizzazioni.....	19
Introduzione di gruppi terminali	19
Reazioni di postmodificazione	20
Copolimerizzazione di monomeri funzionali	21
Applicazioni dei biopolimeri	22

Introduzione

L'accumulo della plastica e il suo smaltimento costituiscono una delle principali fonti di inquinamento per l'ambiente. Ne è una prova il "Great Pacific garbage patch"² (noto anche come "Pacific Trash Vortex"), l'agglomerato di enormi quantità di materiale plastico formatosi nell'Oceano Pacifico esteso migliaia di chilometri. La diminuzione, la sostituzione ed il riciclo di tali rifiuti sono oggetti di continue ricerche in campo universitario ed industriale e definisce una svolta importante per le generazioni future.^{3,4}

Negli ultimi decenni, in particolare, si è posta l'attenzione sulla produzione di materiali derivanti da biomassa in seguito al calo delle risorse fossili presenti in natura. Lo sviluppo di bio-materiali, derivanti specialmente da fonti vegetali, consente di ottenere bio-polimeri con ottime prestazioni e con una fase di riciclo semplificata, grazie alla rinnovabilità delle materie prime utilizzate.^{1,6,13}

La richiesta di produzione di materie plastiche con proprietà specifiche e il desiderio di sostituire le risorse fossili in diminuzione con delle alternative rinnovabili e facilmente reperibili, rappresentano la chiave per lo sviluppo di un futuro sostenibile e il punto di forza per la crescita del settore industriale in conformità e nel rispetto della condizione ambientale attuale, nonché sull'adozione di strategie sostenibili per la riduzione delle emissioni.⁷⁻¹⁰

Una classe rilevante di composti di origine biologica e valida per questi scopi sono i terpeni, molecole complesse molto diffuse in natura. Essi sono i componenti principali di oli essenziali e resine naturali e vengono opportunamente estratti da differenti specie di piante; sono inoltre ampiamente impiegati per esempio nel campo della cosmetica per le intense fragranze che conferiscono ai profumi, nell'ambiente culinario sotto forma di spezie per i loro sapori caratteristici e nella sintesi di prodotti farmaceutici in conseguenza ai benefici che offrono per la salute umana. Un'altra categoria sono invece i terpenoidi, anch'essi ottenibili dalla biomassa. Mentre i terpeni sono semplici idrocarburi, i terpenoidi sono derivati dei terpeni costituiti da strutture a base di unità isopreniche funzionalizzate, nello specifico contenenti gruppi funzionali ossidati. Terpeni e terpenoidi rivestono un'importanza significativa nella sintesi di bio-polimeri e co-polimeri. Questi composti offrono una grande varietà di monomeri rinnovabili, come ad esempio il β -mircene e il β -farnesene, i quali possono essere ciclici o aciclici.

Sebbene il numero di rapporti sulla polimerizzazione dei terpeni non sia molto consistente, vi sono diversi meccanismi di reazione come la polimerizzazione anionica vivente, cationica, ionica, o radicalica. Soltanto negli ultimi anni l'interesse verso la produzione di questi materiali biodegradabili è cresciuto notevolmente, riscuotendo parecchio successo e trovando sbocco in diversi campi applicativi.

Terpeni – Cosa sono e struttura

I terpeni costituiscono una delle più abbondanti classi di composti prodotti come metaboliti secondari, cioè vengono sintetizzati direttamente a partire da processi interni alla cellula. Assieme ai terpenoidi, derivano principalmente dalle piante; questi ultimi composti terpenici possono contenere gruppi funzionali ossigenati come quello etereo, estereo, carbonilico e idrossilico. Possono essere estratti, per esempio, da alcune conifere, ottenendo così i due componenti α -pinene e β -pinene, ma molti altri possono essere ottenuti da oli essenziali naturali, tra cui la pianta della menta (mentolo), della rosa (geraniolo) e di arancio e di limone (limonene).

Grazie alla loro struttura, i terpeni risultano essere piuttosto funzionali alla sintesi di biopolimeri, prevalentemente per la presenza di doppi legami all'interno della catena carboniosa. Terpeni e terpenoidi sono costituiti da unità isopreniche come quella di seguito riportata.

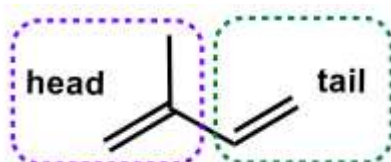


Figura 1: Struttura isoprenica; denominazione testa-coda

L'intera struttura delle specie terpeniche è formata dalla condensazione di più unità ripetute (Figura 1), ciascuna delle quali definita attraverso la denominazione testa-coda, istituita negli ultimi anni del diciannovesimo secolo, per distinguere la diversa posizione dei doppi legami nella molecola dell'isoprene.

Le molecole di terpene possono avere strutture più o meno complesse e per questo si possono distinguere diverse tipologie come i terpeni aciclici e ciclici, nonché monocicli, bicicli e policicli (Figura 2) Un'altra classificazione riguarda invece il numero di atomi di carbonio presenti nella catena alifatica, e quindi al numero di strutture isopreniche (Figura 3). Di seguito, si riportano alcuni esempi di molecole.

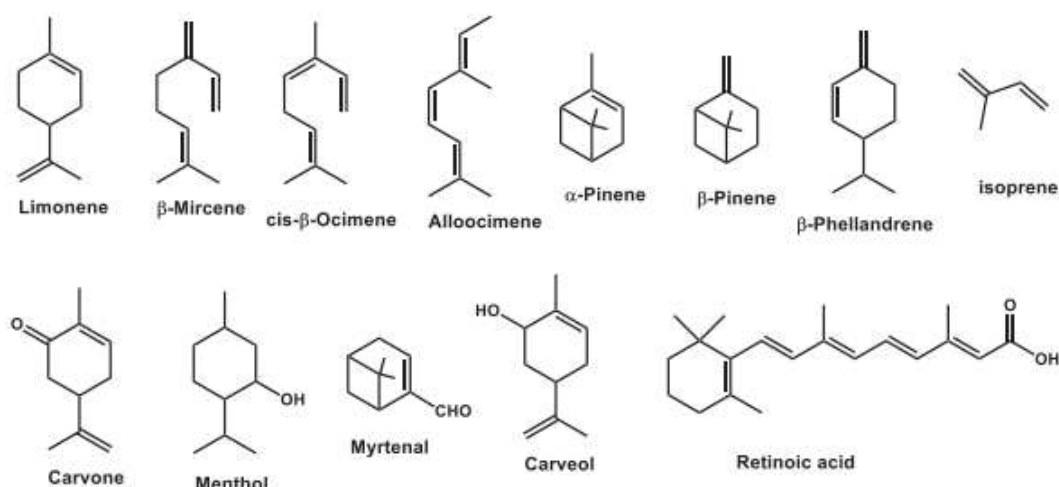


Figura 2: Strutture di terpeni e terpenoidi noti

CLASSIFICATION	CARBON ATOMS (Isoprene Units)	CHEMICAL STRUCTURE
Hemiterpenes	5 (1)	
Monoterpenes	10 (2)	
Sesquiterpenes	15 (3)	
Diterpenes	20 (4)	
Sesterterpenes	25 (5)	
Triterpenes	30 (6)	
Sesquaterpenes	35 (7)	
Tetraterpenes	40 (8)	

Figura 3: Classificazione dei terpeni in accordo al numero di unità presenti

Polimerizzazione anionica dei terpeni

Come accennato precedentemente, il requisito fondamentale affinché la molecola di terpene sia funzionale alla polimerizzazione è la presenza di dieni all'interno della struttura. In particolare, si parla di monomeri 1,3-dieni alchil-sostituiti, vale a dire unità isopreniche opportunamente sostituite da catene alchiliche di diversa lunghezza, come si può notare dalle strutture esemplificative in Figura 2. Per i terpenoidi, invece, è spesso richiesto l'utilizzo di gruppi protettori che contrastano le difficoltà nella sintesi del polimero implementando la reattività delle entità isopreniche durante la reazione.

La polimerizzazione anionica vivente presenta molti vantaggi nella sintesi dei polimeri rispetto agli altri metodi. Essa consente di ottenere copolimeri aventi:

- un alto peso molecolare
- un basso grado di dispersione (\bar{M}_w/\bar{M}_n), ovvero distribuzioni di massa molare ristrette. Ha valore uguale o maggiore di 1 e, specie per i polimeri naturali, \bar{M}_w/\bar{M}_n si avvicina all'unità quando tutte le catene presentano la stessa lunghezza (polimeri monodispersi)
- un completo consumo del monomero, senza comportare il rischio di ramificazioni o trasferimento di catena
- una regolazione delle microstrutture presenti
- l'aggiunta di gruppi terminali all'estremità della molecola

Inoltre, la polimerizzazione anionica vivente procede in assenza di reazioni di terminazione e i polimeri risultanti presentano masse molari prevedibili.

Alcune microstrutture terpeniche (Figura 4) che costituiscono i monomeri nella polimerizzazione anionica giocano un ruolo importantissimo sulla sintesi del prodotto e sulle sue proprietà. È stato preso come riferimento il caso del polimircene: a dimostrazione di quanto scritto, è stato sperimentalmente verificato che un maggior contenuto di unità 1,4 all'interno della catena polimerica rispetto alle altre strutture provoca l'abbassamento del

valore della temperatura di transizione vetrosa (T_g), incrementando così la componente elastica del materiale.

Queste caratteristiche sono in effetti tipiche del politerpene più abbondante *cis-1,4-poliisoprene*, comunemente denominato “gomma naturale”; si stima che il suo consumo mondiale in relazione alle altre materie plastiche prodotte sia circa pari al 46%.

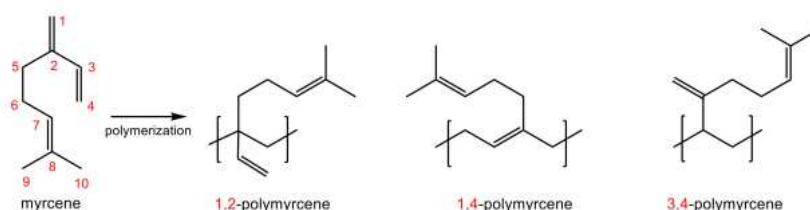


Figura 4: Rappresentazione delle microstrutture del mircene polimerico

In generale, l'aumento o la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa dipende direttamente dalla struttura complessiva della macromolecola e dalle eventuali ramificazioni. A differenza del poliisoprene che viene considerato un polimero sostanzialmente lineare, il polimircene sopraccitato può presentare catene laterali con lunghezza pari a 6 o 8 atomi di carbonio (unità 1,2 o 3,4) mentre il polifarnesene, altro importante biopolimero, può esibire catene lunghe 11 o 13 carboni. La presenza di catene secondarie, dunque di gruppi vinilici, causa l'aumento del peso molecolare del polimero e allo stesso tempo limita la sua mobilità e la viscosità in soluzione, ma sono esattamente i tratti distintivi che rendono questi biomateriali delle alternative valide e sostenibili.

Si pone dunque l'attenzione sulla polimerizzazione dei monomeri rinnovabili di maggior interesse, utili alla sintesi di materiali elastomeri termoplastici funzionali ed ecosostenibili.

β -Mircene

Inizialmente la polimerizzazione del β -mircene (unico isomero strutturale reperibile direttamente in natura) per la sintesi del polimircene avvenne negli anni Sessanta usando *n*BuLi come iniziatore in un solvente non-polare ma il prodotto, similmente a quello ottenuto mediante polimerizzazione radicalica, presentava prevalentemente microstrutture di tipo 3,4. In seguito ad altri studi, venne approfondita l'influenza del solvente, del controione, degli additivi polari, della temperatura di reazione e della concentrazione dell'estremità della catena.

A tal proposito, Richard A. Newmark e Ramendra Nath Majumdar sintetizzarono il polimircene utilizzando questa volta come iniziatore il *sec*-BuLi e il cicloesano come solvente non-polare a circa 20°C. La composizione del polimero che ottennero fu del 15% di unità 3,4 e del 85% di unità 1,4. Questo metodo viene impiegato per la sintesi di copolimeri a blocchi, svolta per esempio nel caso della copolimerizzazione di β -mircene e stirene, i cosiddetti “tapered copolymers”; tale definizione indica che l'incorporazione dello stirene aumenta simultaneamente con la conversione. Similmente ai copolimeri a blocchi ottenuti attraverso aggiunte consecutive di monomeri, la struttura di questi ultimi possiede un carattere a blocchi che ne consente la separazione di fase: invece di un blocco di un singolo

componente, se ne forma uno progressivamente sempre più ricco dello stesso polidiene, fino ad ottenere un blocco di polistirene puro (Figura 5, in alto).

Le microstrutture del copolimero dipendono direttamente dalla polarità del solvente e degli additivi: infatti, se durante la polimerizzazione si aggiungono modificatori polari come tetrametiletilendiammina (TMEDA), si ottiene un copolimero che presenta una disposizione casuale dei monomeri (random copolymers). Aumentando ulteriormente la polarità dell'ambiente di reazione servendosi del tetraidrofurano (THF), il copolimero risultante presenta una disposizione dei monomeri inversa (inverse block-like copolymers) e quindi opposta a quella che si ottiene con un solvente apolare, costituita da un numero maggiore di unità 3,4; ciò è reso possibile mediante una prima formazione di un unico blocco di polistirene a -78°C e la successiva incorporazione del mircene portando la temperatura a 10°C . Questo andamento si è verificato anche nella sintesi del poliisoprene e polibutadiene. Infine, anche la temperatura può essere un fattore determinante nel rapporto tra le unità presenti, ma è stato altrettanto osservato che nella polimerizzazione del β -mircene la reattività delle microstrutture di tipo 1,2 è minore e perciò la loro formazione è nettamente in difetto rispetto alle altre unità.

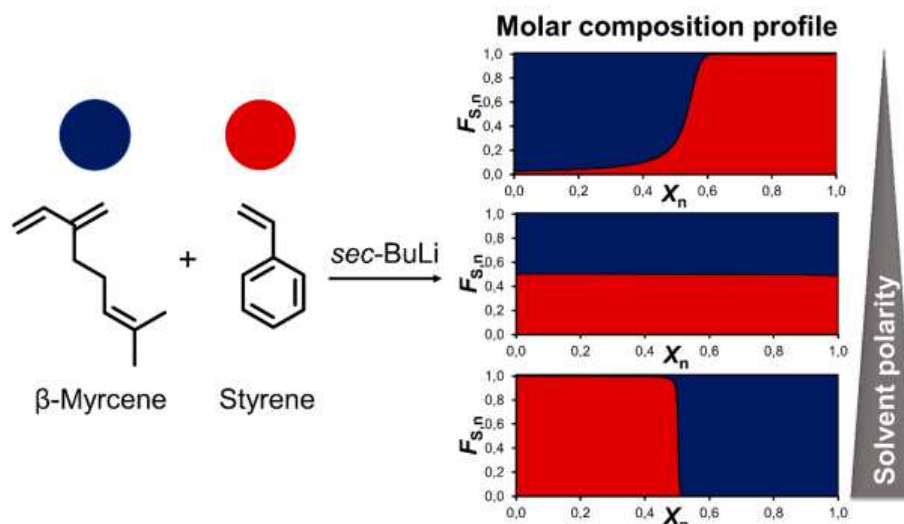


Figura 5: Profili di concentrazione molare dei copolimeri ottenuti mediante polimerizzazione anionica: incorporazione istantanea dello stirene ($F_{s,n}$) vs composizione della catena rispetto alla posizione (X_n). In alto, tapered copolymers (solvente: cicloesano); al centro, random copolymers (solvente: cicloesano con additivi polari); in basso, inverse block-like copolymers (solvente: THF)

Un passo ulteriore che rende il processo di polimerizzazione anionica appena introdotto ancora più sostenibile e rispettoso dell'ambiente è quello di utilizzare i cosiddetti solventi "verdi"¹², come ad esempio il limonene, il 2-metiltetraidrofurano (2-MeTHF) o il ciclopentilmetil etere (CPME). Il 2-MeTHF è un'ottima alternativa sostitutiva del THF stesso, del diclorometano e del diossano, mentre il CPME viene impiegato come sostituto del *tert*-butilmetil etere, nonché presenta una buona stabilità verso gli acidi e le basi.

Si riporta dunque di seguito il confronto di questi ultimi con solventi convenzionali come il cicloesano (CyH) e il THF nel caso della polimerizzazione anionica di isoprene e β -mircene avviata dal sec-BuLi e terminata dal metanolo degassato. Tutte le reazioni sono state condotte a temperatura ambiente e in atmosfera di azoto per 24h per garantire il consumo completo di monomero e i polimeri prodotti sono stati isolati mediante precipitazione con

metanolo e liofilizzazione con 1,4-diossano. Si considera dunque l'effetto del solvente sulle microstrutture del polimero e sulle sue proprietà termiche.

L'analisi delle microstrutture mostra come i polimeri ottenuti da solventi idrocarburici, per esempio il CyH, contengono il 91-95% di unità 1,4, mentre l'utilizzo del THF e del 2-MeTHF ha portato ad un calo di tali strutture (14-40%) e all'aumento delle unità 1,2 e 3,4 in frazioni differenti tra il polimircene e il poliisoprene.

Essendo i dati ottenuti da questi due solventi piuttosto simili, si può concludere che il THF può essere facilmente sostituito dal 2-MeTHF. I campioni prodotti in CPME presentano invece frazioni nettamente diverse dai due solventi precedenti, contenenti mediamente il 43-57% di unità 1,4 e il 36-52% di unità 3,4. Si deduce quindi che il CPME è un buon solvente alternativo per la sintesi di polidieni con frazioni pressoché simili di unità 1,4 e 3,4 ma sostanzialmente nulle di unità 1,2.

L'aumento lineare delle temperature di transizione vetrosa è causato dall'incremento del contenuto di unità 1,2 e 3,4. Tale andamento viene rispettato da entrambi i prodotti ma, a parità di microstrutture, la temperatura di transizione vetrosa del polimircene è generalmente più bassa rispetto a quella del poliisoprene (Grafico 1).

Si nota inoltre che le masse molari apparenti (M_n^{app}) aumentano linearmente con la percentuale di conversione del monomero (Grafico 2) e che le costanti di velocità apparente (k_{app}), corrispondenti alle pendenze dei grafici delle cinetiche di pseudo-primo ordine, indicano che le reazioni svolte in THF o in CyH sono più veloci di quelle condotte in 2-MeTHF e CPME, le quali sono all'incirca due e quattro volte rispettivamente più lente (Grafico 3).

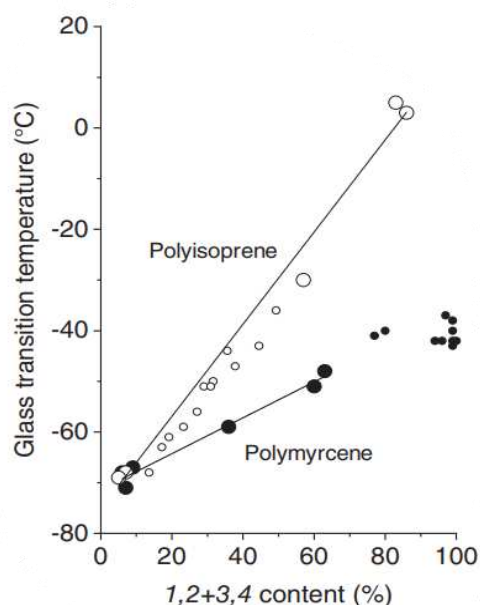


Grafico 1: Dipendenza di T_g dal contenuto di microstrutture di tipo 1,2 e 3,4

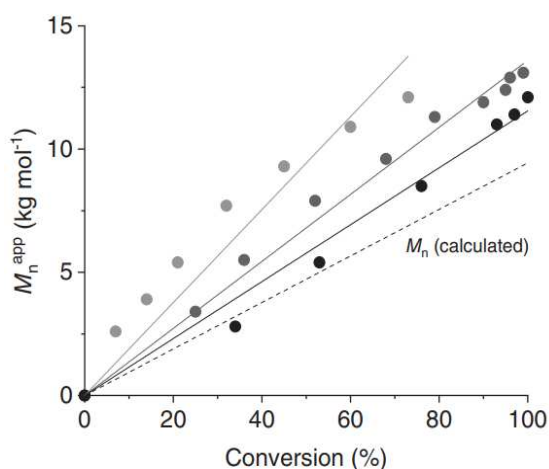


Grafico 2: Evoluzione della massa molare apparente in funzione della conversione di monomero

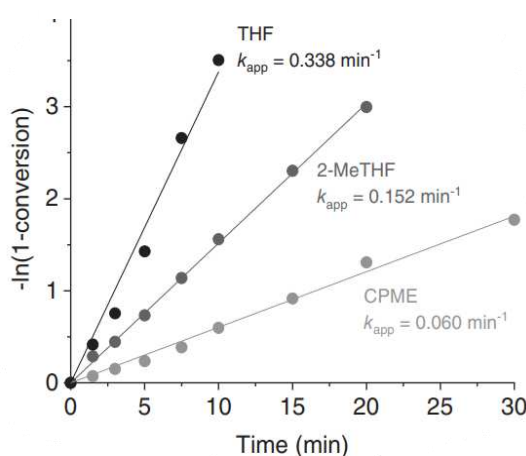


Grafico 3: Cinetica di pseudo-primo ordine seguita dalla polimerizzazione anionica vivente

Anche nel caso del limonene, monomero e solvente si trovano in atmosfera inerte, a base di argon; ugualmente, l'iniziatore e il terminatore di reazione sono rispettivamente il *sec*-BuLi e il metanolo degassato, mentre l'isolamento del polimircene avviene tramite semplice evaporazione del solvente.

I polimirceni ottenuti mostrano distribuzioni di massa molare strette ($\bar{D} \sim 1,06$) e la polimerizzazione del primo ordine è confermata nuovamente dalla pendenza della retta ($0,9 \pm 0,1$) in funzione della concentrazione di iniziatore aggiunto. Tuttavia, questo solvente porta alla formazione del polimero più lentamente rispetto al 2-MeTHF, in quanto l'emivita della polimerizzazione diminuisce rapidamente nel tempo al crescere della concentrazione in peso del β -mircene. Passando all'analisi delle microstrutture, i polimirceni sintetizzati in una soluzione di limonene contengono circa 90% di unità 1,4 e circa il 10% di unità 3,4.

È stata successivamente confrontata la velocità di reazione del polimircene con quella del polistirene nel medesimo solvente. Quest'ultima avviene con un tempo di reazione e dispersione inferiori ($\bar{D} \sim 1,05$), vale a dire con velocità opposta a quelle osservate per la polimerizzazione dello stirene e altri dieni nel cicloesano. Ciò nonostante, in una miscela equimolare di stirene e β -mircene le reattività si invertono perché il β -mircene viene consumato più velocemente, a conferma di quanto mostrato in Figura 5 nel caso di solventi non-polari.

Un altro copolimero di tipo ABA (PAMMS-PMYR-PAMMS)¹¹ preparato mediante polimerizzazione anionica vivente può essere costituito da monomeri di β -mircene (MYR) e α -metil-p-metilstirene (AMMS, Figura 6), entrambi derivanti dal β -pinene.

Si comincia con la polimerizzazione di AMMS trattato con *sec*-BuLi in THF a circa -78°C : la soluzione risultante costituisce la conversione dell'AMMS in PAMMS-Li. Successivamente, si procede con la polimerizzazione del mircene all'incirca a 10°C , conducendo la reazione nel medesimo solvente e iniziatore. Si ottiene dunque una soluzione di PMYR, previa terminazione in metanolo, costituita maggiormente da unità 3,4.

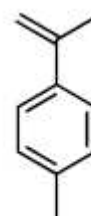
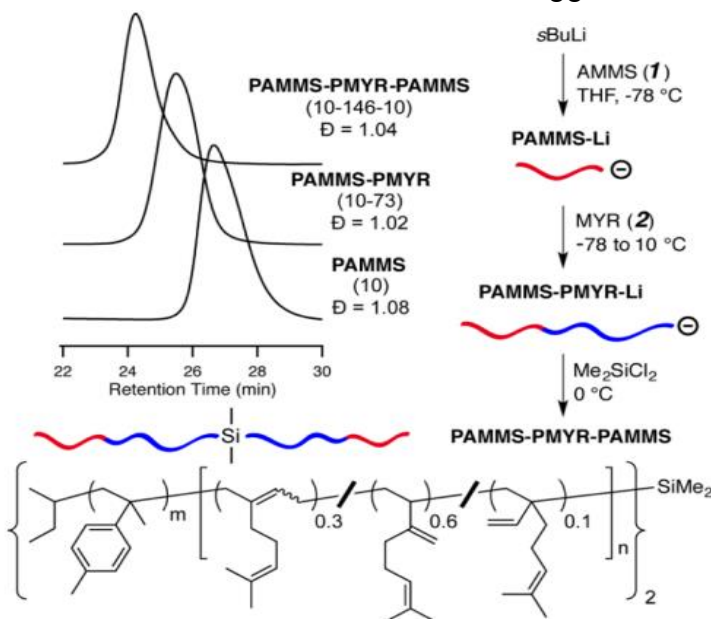


Figura 6: monomero di AMMS

Figura 7: Sintesi di PAMMS-PMYR-PAMMS attraverso polimerizzazioni anioniche sequenziali di AMMS e mircene. A sinistra, tempo di ritenzione al SEC di aliquote a seguito di ogni polimerizzazione condotta

La prima fase della sintesi del copolimero voluto avviene mediante addizione di AMMS e mircene alla soluzione di PAMMS-Li, inizialmente preparata. Senza aggiunte ulteriori si otterrebbe il dipolimero più reattivo PAMMS-PMYR, che però in questa forma non costituisce un monomero per una nuova polimerizzazione. Per promuovere l'allungamento della catena del polimero ed incrementare quindi il numero di blocchi, si immette diclorometilsilano (Me_2SiCl_2) nella soluzione portata a 0°C . Esso ha il ruolo di accoppiare le catene di PAMMS-PMYR-Li precedentemente non reattive e permette con successo la formazione del copolimero PAMMS-PMYR-PAMMS (Figura 7).

In seguito ad analisi termiche mediante DSC (Differential Scanning Calorimetry) è emerso che il blocco centrale, ovvero il PMYR, possiede una T_g pari a circa -40°C , mentre per i blocchi di PMMAS tale valore si aggira intorno ai 160°C . Da ciò si intuisce che questi polimeri di origine biologica possono avere valori di temperatura elevati ed estesi.

Diversi campioni di polimero sono stati analizzati eseguendo delle prove di trazione, riportate nel Grafico 4; i set di numeri indicati tra parentesi corrispondono alle rispettive masse di PMMAS e PMYR in kg/mol per differenti composizioni dello stesso campione.

I risultati mostrano dei valori di carico di rottura a trazione (UTS) compresi complessivamente tra 0,5 e 10,8 MPa e allungamenti 525 e 1340% (Grafico 4). Questi intervalli suggeriscono che le proprietà di questi polimeri possono variare in funzione della composizione. Inoltre, i polimeri di PAMMS-PMYR-PAMMS presentano valori di UTS inferiori rispetto, per esempio, a quelli di un elastomero stirenico PS-PI-PS, il quale possiede tipicamente allungamenti dell'800% e UTS fino a 30 Mpa. Tale differenza può essere dovuta al diverso contributo di massa molare di un blocco rispetto all'altro e dunque alla struttura stessa del polimero prodotto, poiché la poliimmide con massa pari a 51kg/mol ha un impatto maggiore sul fenomeno della trazione rispetto ai 24,8 kg/mol del polimircene.

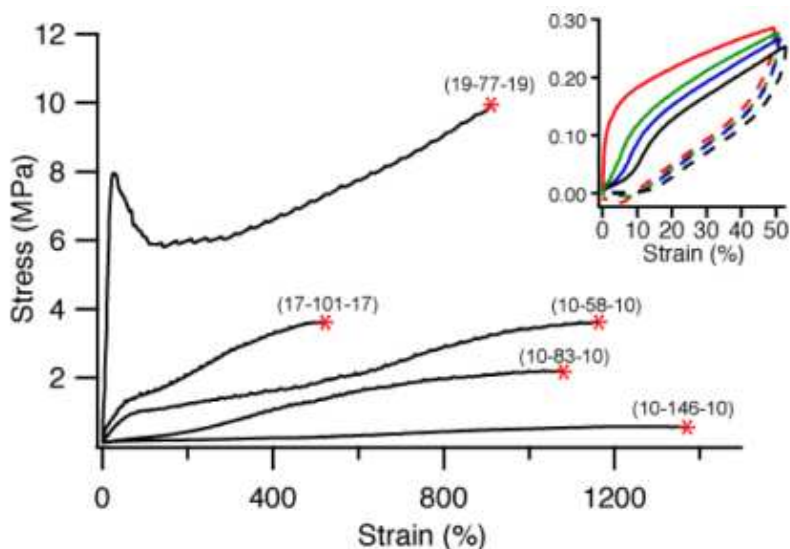


Grafico 4: Curve stress-allungamento di campioni di PAMMS-PMYR-PAMMS a temperatura ambiente; gli asterischi indicano i "failure points", al di sopra dei quali il sistema può subire alterazioni. In alto a destra, profili di stress-deformazione su 20 cicli per un campione di composizione 17-101-17 (linea solida=allungamento, linea tratteggiata=contrazione); ciclo 1=rosso, ciclo 2=verde, ciclo 5=blu, ciclo 20=nero

Questo comportamento si riflette anche sull'andamento del modulo elastico (G') misurato in funzione della temperatura (Grafico 5). Il campione PS-PI-PS mostra un modulo di circa 1 MPa tra -40 e 90°C approssimativamente costante (plateau) prima di subire un calo con l'aumento della temperatura. Diversamente, il modulo del campione PAMMS-PMYR-PAMMS presenta nella fase iniziale una drastica diminuzione in corrispondenza della T_g di PMYR, vale a dire intorno a -40°C, per poi assumere un valore prossimo a 1 MPa fino a 160°C, coprendo dunque un range di temperature maggiore.

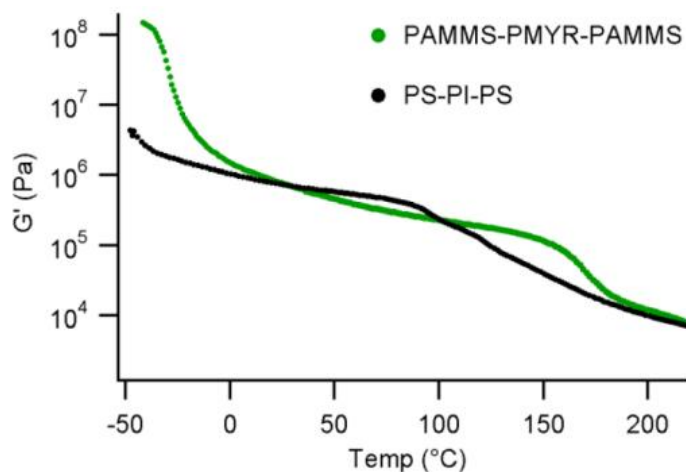


Grafico 5: Modulo elastico (G') di PS-PI-PS e PAMMS-PMYR-PAMMS in funzione della temperatura, misurato con una frequenza di 3°C al min

In riferimento, dunque, ai valori di massa enunciati subito sopra, polimeri di polimircene manifestano valori del modulo elastico più elevati a temperature più basse rispetto a quelli di poliimmide. Tuttavia, i valori più bassi del modulo di plateau trovano impieghi interessanti come gli adesivi sensibili alla pressione, nei quali risultano vantaggiosi moduli elastici più bassi alle temperature di utilizzo.

Per valutarne la plasticità, un campione di PMMAS-PMYR-PAMMS è stato sottoposto a 20 cicli di deformazione del 50% (Grafico 4). Dal test emerge che la deformazione plastica del materiale avviene soltanto durante i primi due cicli (linee solide rossa e verde), a causa della diminuzione del modulo di Young. Per i cicli rimanenti (linee blu e nera) la risposta allo sforzo rimane pressoché costante, confermando una buona natura elastomerica del biopolimero.

β -Farnesene

Un'altra gamma di biopolimeri di notevole importanza è a base di farnesene. Esso viene estratto principalmente per fermentazione della canna da zucchero brasiliana e degli scarti di cellulosa; in alternativa, viene anche ottenuto per disidratazione del farnesolo, quest'ultimo presente nell'olio di rosa. Entrambi gli isomeri del farnesene sono presenti in natura, ma sebbene l'isomero β sia disponibile in quantità inferiori è notevolmente più attivo verso i processi di polimerizzazione.

Convenzionalmente, si conduce la polimerizzazione attraverso un'emulsione di persolfato contenente le seguenti specie:

ingredients	quantity (g, in phr ^a)
β -farnesene	100
sodium dodecyl sulfate (SDS)	3.0
sodium bicarbonate (NaHCO ₃)	2.0
potassium persulfate (KPS)	0.3
deionized water	300

^aParts per hundred parts of rubber/monomer by weight.

Tabella 1: Composizione tipica per miscela di polimerizzazione in emulsione avviata da persolfato

La procedura prevede che l'emulsionante (SDS), l'acqua deionizzata e il tampone (NaHCO₃) vengano agitati per circa 20 minuti prima dell'aggiunta successiva del monomero, che viene quindi addizionato lentamente alla miscela e agitato per lo stesso tempo a 70°C: si ottiene un'emulsione stabile, che viene immediatamente degassata sotto l'azione di azoto liquido gassoso, per eliminare le tracce di ossigeno residuo.

A questo punto, si procede con l'aggiunta dell'iniziatore (KPS) e si lascia reagire per circa 12 ore. Infine, la polimerizzazione viene terminata mediante l'utilizzo di etanolo acidificato, seguita dall'essiccazione in forno a vuoto a 50°C.

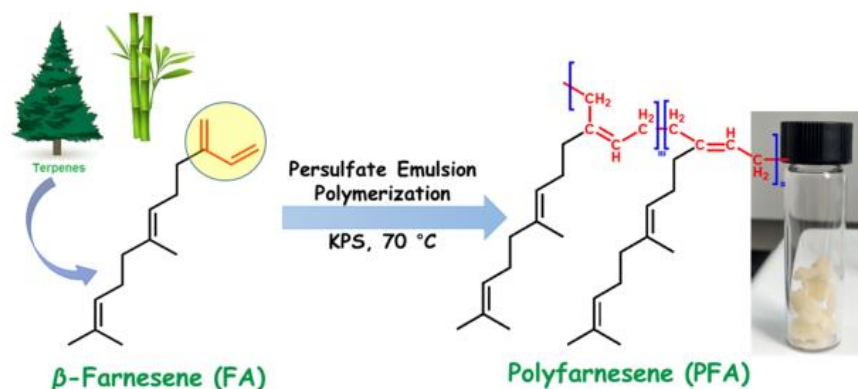


Figura 8: Polimerizzazione in emulsione convenzionale del β -farnesene

Valori di temperatura superiori (già ad 80°C) e tempi di reazione troppo lunghi comportano una riduzione drastica del peso molecolare del polimero. Inoltre, temperature troppo elevate promuovono la formazione di prodotti secondari indesiderati come gel oppure oligomeri, questi ultimi anche dovuti a possibili trasferimenti di catena intermolecolari promossi dalla durata eccessiva del processo di polimerizzazione (Figura 9). La stabilità e l'omogeneità dell'emulsione di PFA ottenuta si può comprendere mediante osservazione delle dimensioni delle particelle e il grado di dispersione.

Prendendo dei campioni di polifarnesene a diversi intervalli di tempo di reazione, si desume sperimentalmente che l'aumento della dimensione delle particelle di emulsione avviene proporzionalmente all'incremento del tempo di reazione trascorso. Inoltre, dalle analisi risultanti i reticoli dell'emulsione presentano una dispersione media di 0,3, indicando dunque una buona omogeneità della miscela di PFA.

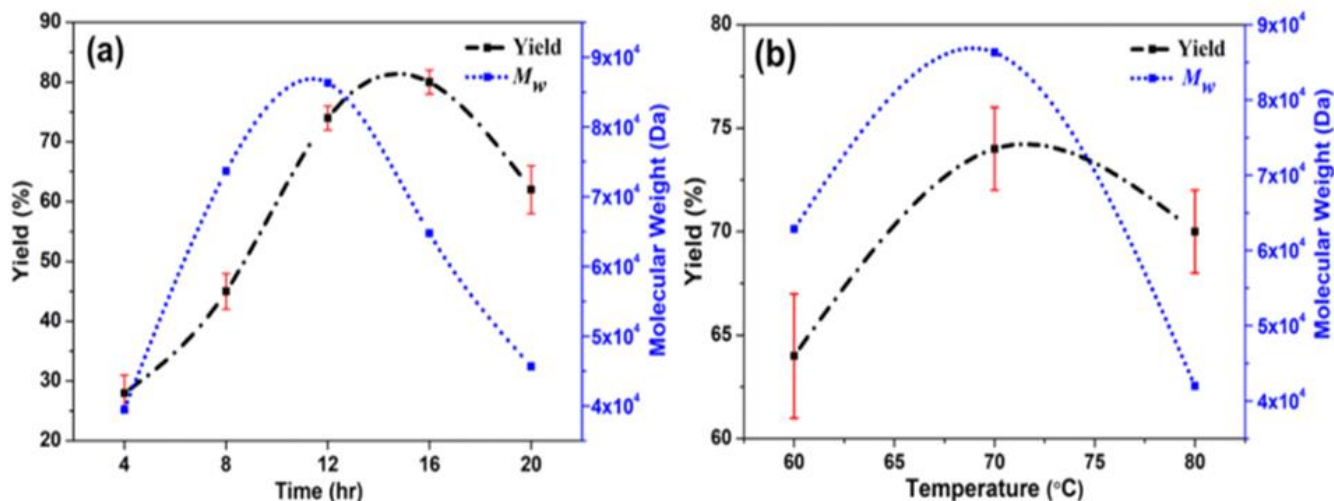


Figura 9: Dipendenza del tempo (a) e della temperatura (b) sul peso molecolare M_w e sulla resa di reazione percentuale della sintesi del polifarnesene

Anche per questo biopolimero, in seguito ad una scansione DSC del polifarnesene si identifica un valore di temperatura di transizione vetrosa T_g intorno ai -68°C , rappresentato dal rialzo della linea di base (Grafico 6). Come per la polimerizzazione del β -mircene, il valore della T_g risulta negativo e notevolmente inferiore a quello della temperatura ambientale.

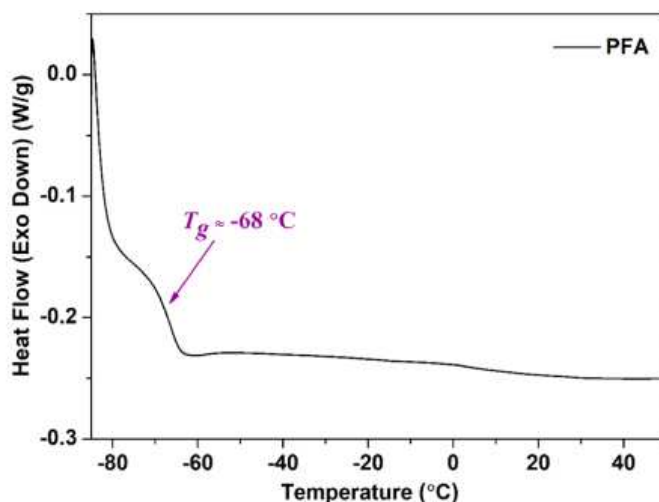


Grafico 6: Termogramma DSC del polifarnesene

La caratterizzazione mediante spettroscopia ^1H NMR mostra che il campione è composto prevalentemente dalla microstruttura 1,4 rispetto alle configurazioni 1,2 e 3,4. Tale comportamento, oltre alla unità microstrutturale prevalente lungo la catena, conferma ulteriormente la natura elastomerica del polimero in quanto gli elastomeri sono materiali amorfi e dunque dovrebbero possedere temperature di transizione vetrosa molto basse.

Si è successivamente confrontato il polifarnesene puro con quello vulcanizzato. Quest'ultimo si ottiene mediante l'impiego di un sistema standard a base di zolfo. Vengono inizialmente miscelati PFA e nerofumo (N990) e, in seguito all'aggiunta di tutti i componenti (Tabella 2), si porta la miscela a 150°C.

ingredients	quantity (in phr)
rubber (PFA)	100
N990 carbon black	30
zinc oxide	4.0
stearic acid	2.0
<i>p</i> -phenylenediamine (PPD)	1.0
<i>N</i> - <i>tert</i> -butyl-benzothiazole sulfonamide (TBBS)	1.0
sulfur	2.0

Tabella 2: Composizione della miscela per la vulcanizzazione con sistema a base di zolfo

A polimerizzazione ultimata, è emerso che il polifarnesene vulcanizzato possiede un valore di temperatura di transizione vetrosa più elevata dell'elastomero di PFA puro, pari a -38°C. Questo aumento è dovuto al trattamento per mezzo di zolfo e all'incorporazione della miscela e ai residui rimasti, ad esempio l'ossido di zinco.

I polifarnesene puro e vulcanizzato sono stati sottoposti al medesimo trattamento termico: essi sono stati riscaldati da 30 a 800°C ad una velocità di riscaldamento di 10°C al minuto utilizzando un analizzatore termogravimetrico (TGA). Si conclude dunque che entrambi i campioni mostrano una buona stabilità termica in relazione alle gomme convenzionali.

Polimerizzazione dei terpenoidi

Come specificato nella parte introduttiva, i terpenoidi non sono altro che derivati dei terpeni con funzioni ossigenate. È però possibile trasformare alcuni terpenoidi in monomeri utili per la sintesi di polimeri a base di unità terpeniche. Affinché questo sia possibile, la sintesi di poliesteri alifatici avviene tipicamente attraverso due tipologie di polimerizzazioni: la polimerizzazione a crescita graduale o la polimerizzazione con apertura di anello (ROP) di lattoni o lattidi. Soltanto il secondo processo menzionato è in grado di produrre polimeri a base di terpeni con peso molecolare sufficientemente elevato e dunque soddisfa il fine ultimo della sintesi di biopolimeri degradabili.

Per il ROP di esteri e diesteri sono stati sviluppati sistemi catalitici, per esempio composti organometallici (come ossidi, carbossilati e alcossidi), che si prestano come iniziatori efficaci per la polimerizzazione controllata.

L'operazione appena citata si svolge comunemente con molecole di carvone e di mentolo. Il primo è un terpenoide naturale presente negli oli di menta verde e cumino, mentre il secondo è un componente degli oli di menta piperita.

Mentolo

La polimerizzazione mediante apertura di anello ha inizio con la conversione del mentone (forma chetonica del mentolo, reperibile commercialmente) in menthede passando per la reazione di ossidazione di Baeyer-Villiger, servendosi dell'acido meta-cloroperossibenzoico (mCPBA) come ossidante. Contemporaneamente, per velocizzare il processo ci si avvale di un catalizzatore di alcossido di zinco, altamente reattivo. Così facendo, la polimerizzazione può essere condotta in toluene e a temperatura ambiente in circa 9 ore (Figura 10).

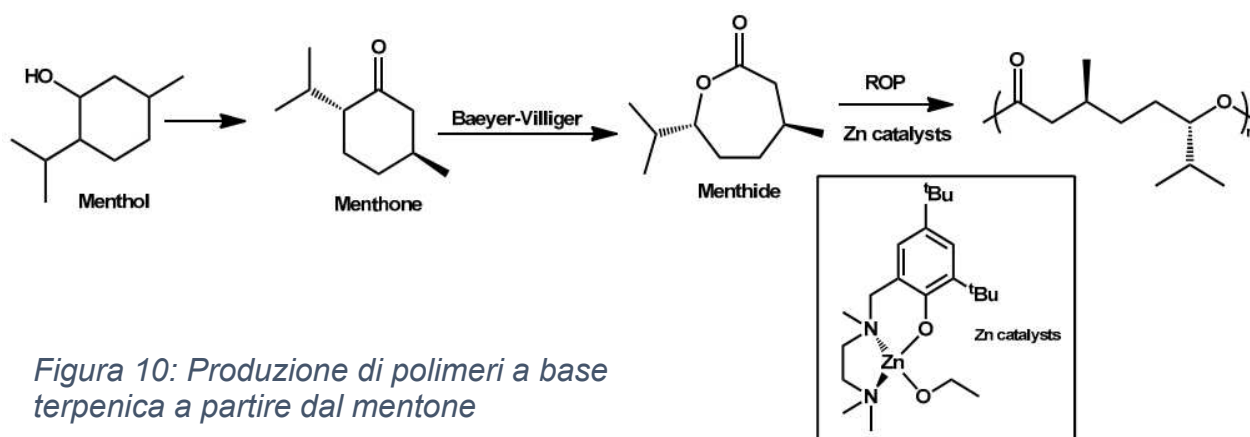


Figura 10: Produzione di polimeri a base terpenica a partire dal mentone

Il polimero sintetizzato via ROP esibisce un peso molecolare intorno a 91000 g/mol e una dispersione inferiore a 1,6.

Carvone

Sulla base della polimerizzazione del mentolo si procede con quella del carvone (Figura 11), disponibile in commercio sotto forma di diidrocarvone (chetone idrogenato). Per evitare l'epossidazione dell'alchene terminale, si predilige l'utilizzo dell'Oxone per consentire l'ossidazione nella reazione di Baeyer-Villiger del diidrocarvone¹⁴. Si impiega questa volta dietilzinco come catalizzatore e alcol benzilico come iniziatore. Così facendo, il biopolimero ottenuto presenta un peso molecolare di 10500 g/mol, una dispersione di 1,24 e un valore T_g pari a -20°C .

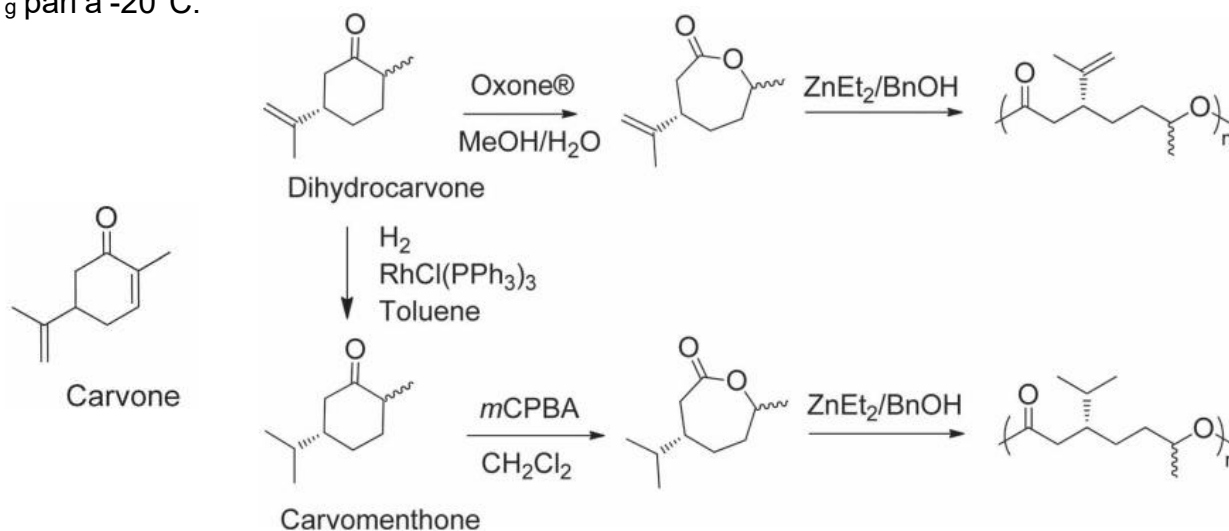


Figura 11: Produzione di polimeri a base terpenica a partire dal carvone

Una sintesi alternativa dello stesso polimero consiste nella conversione del diidrocarvone in carvomentone mediante idrogenazione e servendosi di catalizzatore di Wilkinson; segue poi l'ossidazione di Baeyer-Viliger in presenza di mCPBA in diclorometano. In tali condizioni, il prodotto possiede un peso molecolare di 62000 g/mol, una dispersione di 1,16 e una temperatura di -27°C .

Entrambe le polimerizzazioni vengono effettuate a 100°C , tuttavia i monomeri di carvomentone mostrano un controllo maggiore sul peso molecolare del prodotto. Ciò potrebbe essere attribuito alla presenza di piccole impurità di catalizzatore e di monomero epossidato di diidrocarvone formatosi durante la reazione di ossidazione.

In aggiunta, è stato verificato sperimentalmente che copolimeri formati da ambedue i monomeri di carvone e mentolo dispongono di una temperatura di transizione vetrosa intermedia ai singoli polimeri e un valore di \bar{D} che oscilla tra 1,1 e 1,2.

Polimerizzazione di terpeni e terpenoidi

β -Mircenolo

Un altro candidato alla polimerizzazione anionica dei terpenoidi è il β -mircenolo, estraibile dall'olio di timo oppure ottenibile attraverso l'ossidazione allilica del β -mircene. In questo caso si pone l'attenzione sui gruppi idrossilici all'interno della molecola.

Affinché il mircenolo diventi un monomero funzionale alla sintesi, è necessario ricorrere alla protezione di tali regioni servendosi di gruppi protettori a base di silil eteri, per evitare reazioni chimiche secondarie durante il processo e la formazione di prodotti indesiderati. Si predilige dunque l'impiego di ossido di selenio come catalizzatore e terz-butil idroperossido (TBHP) come ossidante primario per la sintesi del gruppo protettore terz-butildimetilsilil cloruro (TBDMSCl), addizionato al mircenolo nello step successivo (Figura 12).

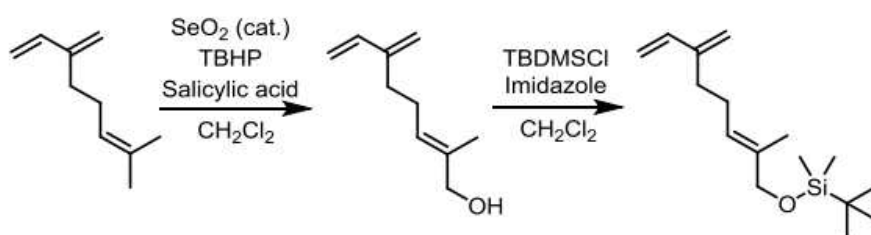


Figura 12: Protezione del β -mircenolo (MyrOSi)

I gruppi ossidrilici del mircenolo consentono la distribuzione di funzionalità idrossiliche all'interno della catena polimerica prodotta in modo sia casuale che regiospecifico. In particolare, si è scelto di concentrarsi sulla produzione di copolimeri a base di mircenolo e mircene per dimostrarne il potenziale in quanto materiali elastomeri termoplastici.

La polimerizzazione avviene aggiungendo i due monomeri (MyrOSi e β -mircene) in cicloesano, previa essiccazione, degassaggio e distillazione di tutti i componenti; anche per questa reazione, ci si avvale del *sec*-BuLi come iniziatore e 2-propanolo degassato come terminatore.

La fase di deprotezione avviene dissolvendo in primo luogo il prodotto in THF e in seguito aggiungendo fluoruro di tetra-n-butilammonio (TBAF) sotto atmosfera di argon (Figura 13).

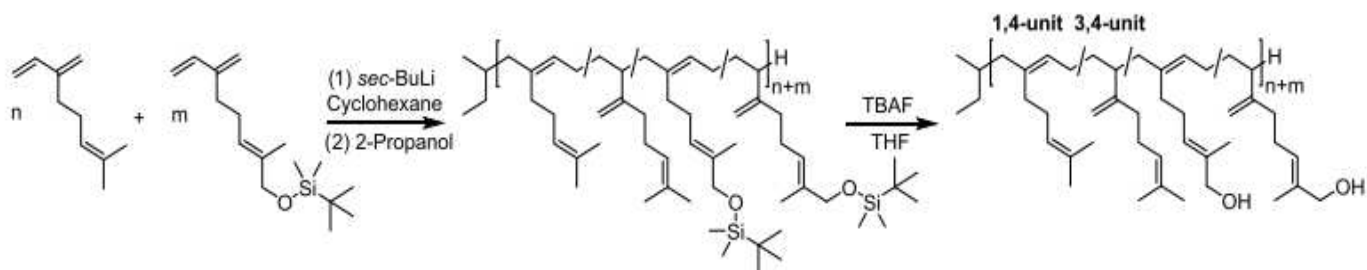


Figura 13: Strategia di sintesi per copolimeri di β -mircenolo e β -mircene

I copolimeri ottenuti risultano ben definiti con dispersione compresa tra 1,07 e 1,19 e con pesi molecolari fino a 46 kg/mol.

Le proprietà termiche dei copolimeri dipendono fortemente dal contenuto di mircenolo nella catena polimerica. L'incremento della sua quantità provoca l'aumento della temperatura di transizione vetrosa da -67°C (0 mol% di MyrOH) a -23°C (100 mol% di MyrOH); la dipendenza lineare tra le due grandezze indica una distribuzione casuale dei monomeri lungo la catena (Grafico 7). Vi sono infatti due contributi in gioco che causano tale incremento: l'aumento del numero di gruppi idrossilici nella catena, e dunque della polarità, e l'aumento delle unità microstrutturali 3,4.

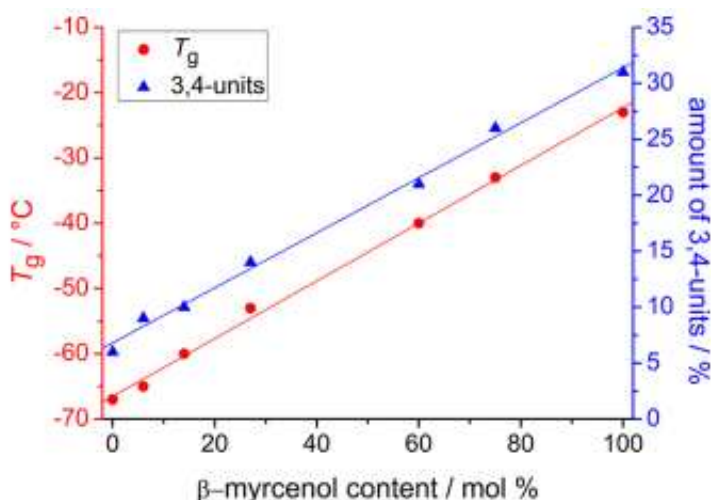


Grafico 7: Variazione della T_g (in rosso) e del contenuto di microstrutture 3,4 (in blu) in funzione del contenuto di MyrOH

Nel processo di polimerizzazione anionica, il mircenolo agisce sia come monomero che come additivo polare, capace di coordinare il controione litio grazie al gruppo ossidrilico protetto dal silile. A conferma di quanto scritto per la sintesi di copolimeri di mircene e stirene sulla diretta correlazione della stereochimica della polimerizzazione con la presenza di modificatori, gli additivi polari come il mircenolo producono un incremento della percentuale di unità 3,4.

I copolimeri di mircene e mircenolo aventi una distribuzione casuale dei monomeri sono ottimi candidati per reazioni di post-modificazione, in particolare per la sintesi di polimeri ad

innesto. Il grado di funzionalizzazione di P(Myrc-co-MyrOH), e dunque il grado di ramificazione del corrispondente copolimero ad innesto, è regolabile variando il rapporto monomerico della copolimerizzazione.

Questo tipo di approccio consente l'innesto di P(L-lattide) a partire dai gruppi ossidrilici del MyrOH della struttura polimerica principale. Il P(L-lattide) è un polimero semicristallino noto sia per la sua biodegradabilità che per le sue proprietà meccaniche molto simili a quelle del polistirene. I polimeri risultanti mostrano dispersione inferiore a 1,1 e peso molecolare maggiore di 72,5 kg/mol. Mentre un campione contenente 65 mol% di PLLA non mostra proprietà di una struttura cristallina, il polimero con 80 mol% di PLLA esibisce bassa cristallinità e punto di fusione a 110°C, notevolmente inferiore rispetto al valore tipico di un omopolimero di P(L-lattide) pari a 160°C. Infatti, la struttura della catena principale di polimircene riduce la temperatura di transizione vetrosa del polilattide, conferendo al polimero l'effetto plastificante.

A seconda della lunghezza e della densità dell'innesto, la cristallizzazione di poli(L-lattide) viene soppressa dalla struttura flessibile del polimircene. Ciò si traduce in materiali completamente amorfi con due diversi valori di temperatura di transizione vetrosa, dovuti alla struttura principale del polimircene (T_g intorno a 60°C) e agli innesti di PLLA (T_g da 49 a 53°C).

I copolimeri triblocco ad innesto poli(L-lattide)-polimircene-poli(L-lattide) possono dunque essere sintetizzati a partire da un idrossile ottenuto mediante approcci differenti, riportati in seguito (Figura 14a e 14b). Si confrontano infine le curve sforzo-deformazione rappresentative di tre serie di copolimeri triblocco ad innesto con blocchi diversi di polidieno: poliisoprene, polimircene e polifarnesene.

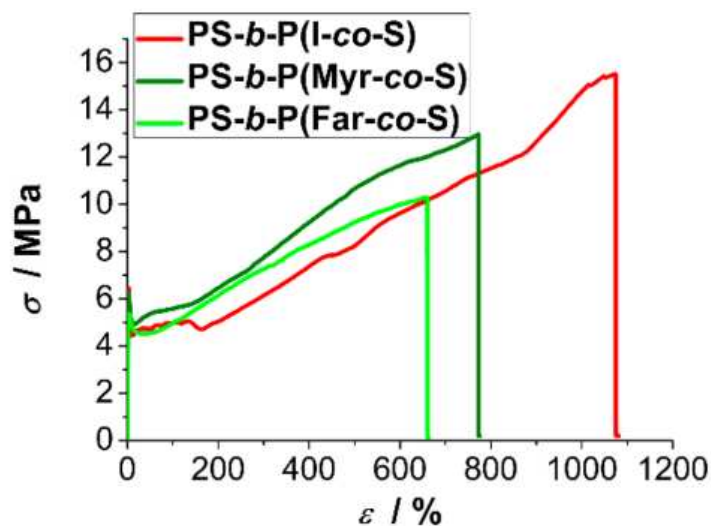


Grafico 8: Curve stress-deformazione di tre copolimeri triblocco composti da poliisoprene (rosso), polimircene (verde scuro) e polifarnesene (verde chiaro)

Si osserva che a seconda del peso molecolare del blocco di polidieno (polifarnesene > polimircene > poliisoprene), la tenacità dei copolimeri multiblocco diminuisce all'aumentare della lunghezza delle catene laterali rispetto allo scheletro principale.

Postmodificazioni e funzionalizzazioni

Le catene laterali insature della struttura polimerica offrono un grande potenziale ai polimeri stessi, poiché consentono l'introduzione di un'ampia gamma di gruppi funzionali implementando notevolmente i loro sbocchi applicativi, nonché l'aggiunta o il potenziamento di alcune proprietà. Comunemente si considerano tre differenti approcci per l'implemento di nuove funzionalità:

- l'introduzione di un gruppo terminale mediante l'uso di agenti di terminazione e/o iniziazione
- reazioni di postmodificazione
- copolimerizzazione di monomeri funzionali

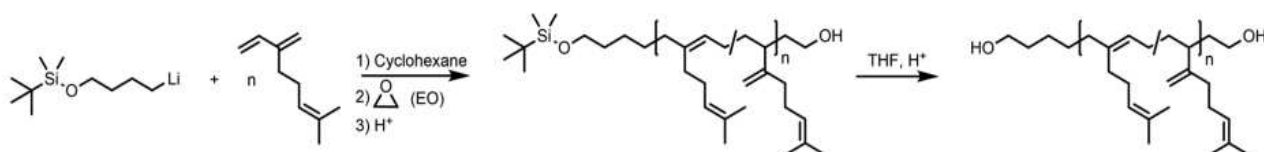
Introduzione di gruppi terminali

L'aggiunta di gruppi funzionali al termine della catena polimerica è uno degli approcci più comunemente utilizzati nell'ambito della funzionalizzazione. Gli agenti terminali impiegati principalmente per l'implementazione, per esempio, dei gruppi idrossilici sono spesso epossidi, come l'ossido di etilene (EO) che porta alla formazione di gruppi idrossilici primari e l'ossido di propilene (PO) che dà invece luogo a gruppi idrossilici secondari.

Si riporta dunque di seguito la sintesi di polimircene con funzione α,ω -idrossilica attraverso l'uso di un iniziatore di alchillitio protetto da silile (come nel caso del mircenolo) per la liberazione di un gruppo -OH in posizione α (in seguito a deprotezione), mentre il gruppo in posizione ω viene implementato grazie alla terminazione con EO (Figura 14a).

Questo tipo di funzionalizzazione eterobifunzionale α,ω può essere anche impiegata nella sintesi del polifarnesene e condotta mediante PO e dilitio come iniziatore bifunzionale (Figura 14b).

a) Sintesi di polimircene α,ω -funzionalizzato con iniziatore funzionale



b) Sintesi di polifarnesene α,ω -funzionalizzato con iniziatore bifunzionale

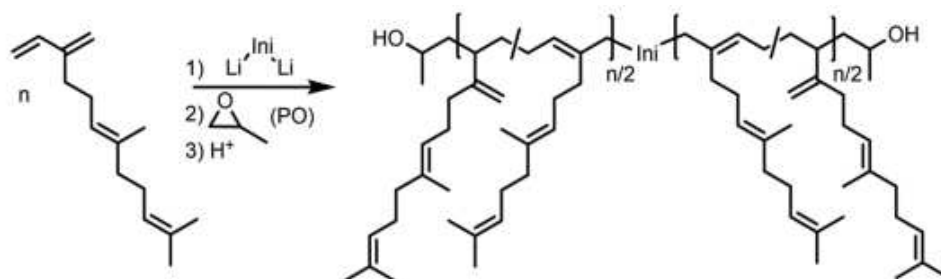


Figura 14: Strategie di funzionalizzazione terminale di polimircene e polifarnesene

Contrariamente alle reazioni di modificazione a polimerizzazione ultimata (riportate di seguito), l'introduzione di funzionalità su un monomero alla fine della catena consente una regiospecificità unica, nonché una funzionalizzazione selettiva dei blocchi polimerici mediante aggiunta sequenziale dei monomeri successivi.

Reazioni di postmodificazione

Un caso di reazione di postmodificazione ampiamente utilizzato si effettua attraverso reazioni fotochimiche tiolo-ene su omopolimeri di polimircene, sfruttando la diversa reattività di più isomeri. Questa strategia consente l'introduzione di gruppi funzionali polari nel PMyr idrofobo, come -COOH e -OH. Il polimircene in esame è stato precedentemente preparato mediante polimerizzazione anionica in cicloesano, con *n*-BuLi come iniziatore e metanolo come terminatore di catena; il polimero è stato infine isolato per precipitazione in largo eccesso di metanolo e rimozione del solvente tramite filtrazione sottovuoto.

La procedura generale per la reazione di fotofunzionalizzazione avviene aggiungendo il fotoiniziatore 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA) ad una soluzione di PMyr, metil tioglicolato (MTG) e toluene. La miscela così ottenuta viene quindi irradiata con luce UV a $\lambda = 365 \text{ nm}$ a temperatura ambiente e sotto atmosfera di azoto, generando radicali tiolici utili per la funzionalizzazione desiderata.

A questo punto, il PMyr può essere funzionalizzato servendosi di una gamma di tioli mirata a colpire selettivamente il gruppo vinilico dell'unità 1,2, come l'acido 3-mercaptopropionico (MAC), 2-mercaptoetanol (MET), 3-mercapto-1-esanolo (MH) e 1-tioglicerolo (THG).

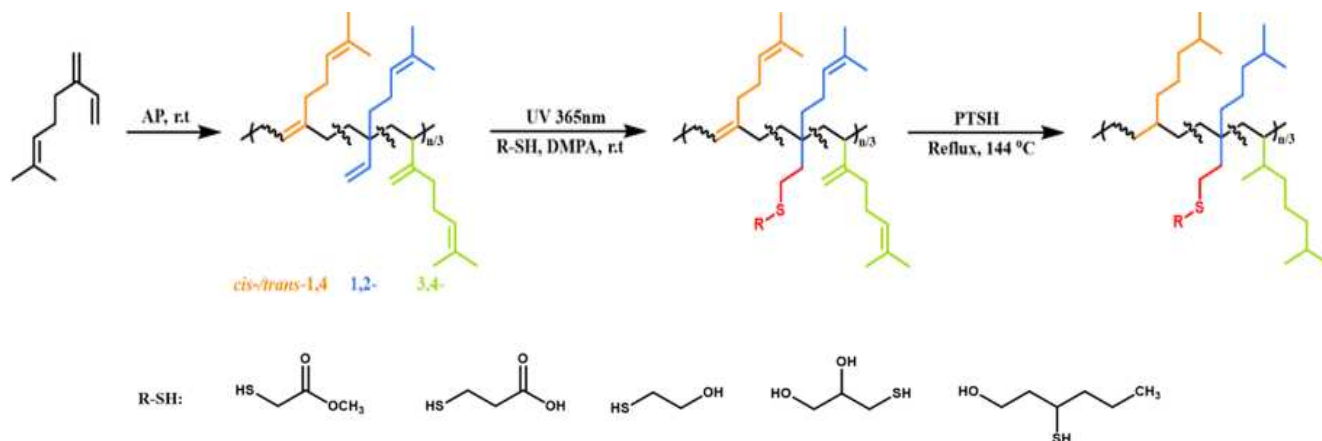


Figura 15: Rappresentazione schematica per la sintesi di PMyr e il corrispettivo tiolo-derivato in seguito a fotofunzionalizzazione e idrogenazione

Successivamente, il PMyr parzialmente funzionalizzato viene ulteriormente modificato mediante idrogenazione, così da rimuovere le restanti insaturazioni del prodotto e migliorarne la stabilità. Su scala di laboratorio, si ricorre alla dissoluzione di PMyr in una miscela composta da p-toluensolfonil idrazide (PTSH) disciolto in o-xilene, agitata magneticamente a riflusso a 144°C per circa 6 ore; in alternativa, l'idrogenazione può anche essere seguita con catalizzatori Pd/C sotto alta pressione. In generale, quest'ultima modifica comporta un aumento della temperatura di transizione vetrosa del polimircene. Nel caso dell'1,4-polimircene, tale valore passa da -68°C a -54°C.

È necessario specificare che questo tipo di reazioni di accoppiamento tiol-ene sono più favorevoli quando vengono utilizzati equivalenti di tioli in quantità maggiore rispetto alle insaturazioni presenti. Grazie alle caratterizzazioni mediante $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$, si può concludere che la funzionalizzazione delle microstrutture 1,2 porta alla formazione di un biopolimero avente gruppi vinilici ramificati saturi con una serie di gruppi funzionali polari.

Un approccio differente alla postmodificazione riguarda la produzione di porzioni dioliche nel polimero grazie ad un'epossidazione seguita da idrolisi. La temperatura di transizione vetrosa subisce un incremento superiore rispetto all'idrogenazione e la reazione di apertura dell'anello è spesso incompleta (conversione intorno al 70%). Ciò nonostante, l'introduzione di gruppi epossidici o idrossilici migliora l'interazione con i riempitivi funzionali, altamente rilevante nel caso di pneumatici rinforzati con silice per diminuire la resistenza al rotolamento.

Per il polimircene, si è infine studiata la regiospecificità della postmodificazione mediante reazione tiolo-ene ed epossidazione. Il confronto sperimentale tra le due metodiche illustra come la reazione in presenza di tioli consente una funzionalizzazione regiospecifica maggiormente controllata dal grado di conversione del prodotto e una velocità di reazione più elevata, in quanto i doppi legami delle catene laterali del polimero possono reagire fino a 24 volte più velocemente.

In aggiunta, la regioselettività subisce un incremento passando dai tioli secondari a quelli primari; i tioli terziari comportano una bassa conversione a causa dell'ingombro sterico, che si traduce in un accesso ostacolato ai doppi legami.

La modifica tiolo-ene del polimircene ne permette l'applicazione come materiale per la stampa 3D mediante reticolazione fotografica utilizzando come composto tiolico 3-mercaptopropionato (PETMP), che rende la superficie idrofobica e dunque adatta all'impiego voluto. L'idrofobicità è però regolabile utilizzando diversi tipi di tioli: tioli a catena alchilica lunga rendono la superficie superidrofobica, mentre tioli più polari garantiscono una maggiore idrofilicità.

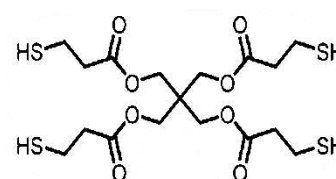


Figura 16: PETMP

Copolimerizzazione di monomeri funzionali

La polimerizzazione di coordinazione è stata in parte già affrontata nella sintesi di copolimeri di mircene e mircenolo. La funzionalizzazione con derivati funzionali nel caso della polimerizzazione anionica vivente è infatti limitata dall'elevata suscettibilità dei dieni funzionalizzati: risulta quindi obbligatorio ricorrere alla protezione dei gruppi funzionali per prevenire la conclusione immediata della polimerizzazione.

Rispetto all'epossidazione, l'introduzione di un gruppo -OH sullo scheletro polimerico è regiospecifica sulle catene laterali alcheniliche. Inoltre, l'aggiunta sequenziale dei monomeri funzionali consente di attuare una polimerizzazione selettiva di singoli segmenti polimerici.

Applicazioni dei biopolimeri

In passato, i terpeni venivano utilizzati principalmente come solventi nell'industria chimica e come componenti degli oli essenziali, che tutt'ora rivestono un ruolo rilevante nella vita di tutti i giorni. Fin dall'antichità alcuni composti, tra cui il mircene, trovavano applicazione come adesivi, rivestimenti e persino medicinali, poiché è possibile che la loro polimerizzazione avvenga anche in natura.

In particolare, la polimerizzazione anionica permette di sintetizzare copolimeri a blocchi ad alto peso molecolare ben definiti con un alto controllo sull'architettura polimerica e sulla microstruttura dei polidieni stessi, i quali possono sostituire i componenti gommosi derivanti da risorse fossili dando così vita a elastomeri termoplastici completamente di origine biologica. L'uso di solventi "green" nella polimerizzazione, come visto per il limonene e il 2-metiltetraidrofurano, rappresenta un'altra svolta per la sostenibilità ambientale nei processi di sintesi di materiali plastici. Le naturali insaturazioni dei politerpeni consentono l'accesso a successive funzionalizzazioni mediante reazioni di postmodificazione, al fine di incrementarne le proprietà e di migliorarne le prestazioni.

A differenza dei polidieni aciclici, caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa tendenzialmente bassa, i polidieni ciclici presentano invece una struttura molto più rigida con un valore di T_g notevolmente superiore. Questi ultimi offrono di conseguenza potenzialità applicative come elementi costitutivi vetrosi e dunque si prestano ad essere degli ottimi sostituti biologici del polistirene.

Al giorno d'oggi, molti politerpeni vedono impiego come additivi, collanti, isolanti, adesivi hot-melt e sensibili alla pressione, in quanto risultano compatibili con molti elastomeri comuni, tra cui la gomma naturale, stirene-butadiene, acrilici e poliolefine. I campi applicativi possono essere generali ed ingegneristici in vari settori, ad esempio nell'ambito degli imballaggi biodegradabili e delle pellicole antimicrobiche. Spesso è il carattere delle superfici di questi polimeri ad essere molto significativo in determinate applicazioni, specialmente per gli pneumatici, le guarnizioni o i materiali utili alla stampa 3D.

Bibliografía

1. Mosquera, M. E. G.; Jiménez, G.; Tabernero, V.; Vinueza-Vaca, J.; García-Estrada, C.; Kosalková, K.; Sola-Landa, A.; Monje, B.; Acosta, C.; Alonso, R.; Valera, M. A.; *Terpenes and Terpenoids: Building Blocks to Produce Biopolymers; Sustain. Chem.* 2021, 2, 467–492
2. Walhen, C.; Frey, H.; *Anionic Ppolymerization of Terpene Monomers: New Options for Bio-based Thermoplastic Elastomers; Macromolecules* 2021, 54, 7323-7336
3. Walhen, C.; Rauschenbach, M; Blankenburg, J; Kerstern, E.; Ender, C. P.; Frey, H.; *Myrcenol-Based Monomer for Carboanionic Polymerization: Funcional Copolymers with Myrcene and Bio-Based Graft Copolymers; Macromolecules* 2020, 53, 9008-9017
4. Dev, A.; Rösler, A.; Schlaad, H.; *Limonene as a renewable unsaturated hydrocarbon solvent for living anionic polymerization of β -myrcene; Royal Society of Chemistry*, 2021, 12, 3084
5. Palenzuela, M.; Sánchez-Roa, D.; Damián, J.; Sessini, V. Mosquera, M. E. G.; *Polymerization of terpenes and terpenoids using metal catalysts; Advances in Organometallic Chemistry, Volume 75, 2021*
6. Satoh, K.; *Controlled/living polymerization of renewable vinyl monomers into bio-based polymers; Polymer Journal* (2015) 47, 527–536
7. Lamparelli, D. H.; Kleybolte, M. M.; Winnacker, M.; Capaccione, C.; *Sustainable Myrcene-Based Elastomers via a Convenient Anionic Polymerization; Polymers* 2021, 13, 838
8. Zhang, J.; Aydogan, C.; Patias, G.; Smith, T.; Al-Shok, L.; Liu, H.; Eissa, A. M.; Haddleton, D. A; *Polymerization of Myrcene in Both Conventional and Renewable Solvents: Postpolymerization Modification via Regioselective Photoinduced Thiol–Ene Chemistry for Use as Carbon Renewable Dispersants; ACS Sust. Chem. Eng.* 2022, 10, 9654-9664
9. Sahu, P.; Bhowmick, A. K.; Kali, G.; *Terpene Based Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications; Processes*, 2020, 8, 553
10. Sahu, P.; Seok Oh, J.; *Biobased Elastomer from Renewable Biomass β -Farnesene: Synthesis, Characterization, and Properties; Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 11815-11824
11. Bolton, J. M.; Hillmyer, M. A.; Hoyer, T. R.; *Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers; ACS Macro Letters*, 2014, 3, 717-720
12. Glatzel, J.; Noack, S.; Schanzenbach, D.; Schlaad, H.; *Anionic polymerization of dienes in 'green' solvents; Polym. Int.* 2021; 70, 181-184
13. Silvestre, A. J. D.; Gandini, A.; *Terpenes: Major Sources, Properties and Applications; Monomers, "Polymers and Composites" from Renewable Resources*, 2008, Chapter 2
14. Wilbon, A. P.; Chu F; Tang, C.; *Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin; Macromol. Rapid. Commun.* 2013, 34, 8-37