

http://pmse.scu.edu.cn

生物基萜烯单体的阴离子聚合的研究及进展

陈华锋¹, 张川琦¹, 尤德俊¹, 龚狄荣²

(1. 中哲(浙江)高分子新材料有限公司, 浙江 宁波 315100; 2. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315100)

摘要:近年来,由于化石资源减少和环保意识提高,可持续性材料的需求增加,这使得生物基聚合物在材料科学与工程领域愈发受到关注。文中介绍了 2 种来源广泛的重要萜烯单体 β -月桂烯和 β -法尼烯通过阴离子聚合合成结构可设计和相对分子质量及其分布可控聚合物的研究进展,阐明萜烯单体的阴离子聚合在制备生物基聚合物方面具有较大的优势。同时,文中介绍了萜烯与苯乙烯及其衍生物单体的共聚反应动力学,制备了适用于可持续性高性能轮胎的月桂烯基丁苯橡胶,其瓶刷结构显著改善了填料在橡胶中的分散;采用链端改性、链中改性和功能性单体共聚等方法,对萜烯聚合物进行官能化,能改善其与功能填料的相互作用。本文最后指出目前萜烯聚合物面临单体来源受限、材料性能不足、应用研究较少等问题,并展望了萜烯聚合物的未来发展方向。

关键词:生物基聚合物; β -月桂烯; β -法尼烯;阴离子聚合;瓶刷结构;巯基-烯点击化学

中图分类号:TQ317

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2026)01-0161-12

高分子材料与现代人类生活息息相关,但目前,绝大多数人工合成的高分子材料仍以石油化工产品为原料,引发了对石油资源枯竭的担忧^[1],加上“塑料垃圾污染”、“碳排放”等问题,使得开发生物基聚合物成为当今高分子合成化学领域的前沿和热点^[2]。2018 年,全球生物质产品的产量达 2000 亿吨,是塑料产量的 500 倍^[1]。因此,从生物质资源中获取高附加值的可持续性材料,对摆脱石油依赖、遏制气候危机、实现可持续发展具有重要意义。

人类对自然界中生物质资源的开发利用十分普遍,如纤维素^[3]、甲壳素^[4]、聚乳酸^[5]、橡胶^[6]等。Marvel 和 Hwa^[7]在 1960 年首次验证了 β -月桂烯通过阴离子、阳离子、齐格勒-纳塔配位聚合的可能性和自由基机制,为萜烯单体用于聚合反应提供了开端。萜烯单体是一类化学结构多样、种类繁多、含量丰富的非粮生物基单体族群,普遍存在于自然界中,多来源于植物,广泛用于香料、香水、药品等日常生

活用品^[8]。环状萜烯和线型萜烯的碳骨架大小不同,符合 Ruzicka“异戊二烯规则”,由多个异戊二烯单元(C_5)组成^[9]。其中,单萜(C_{10})和倍半萜(C_{15})作为聚合物单体具有重要意义,常见的 C_{10} 单体包括 β -月桂烯、 β -松油烯(β -蒎烯)、 β -罗勒烯和 α -水芹烯等(见 Fig.1)^[10]。有关 C_{15} 单体的报道相对较少,主要涉及 β -法尼烯^[11]。萜烯单体的阴离子聚合主要研究萜烯聚合物的合成、结构设计、结构-性能关系、官能化等,可以设计合成全新的非粮生物基材料,前景十分广阔^[8]。

萜烯单体的聚合机理很多,包括自由基、可控/活性自由基、阳离子、配位和阴离子。本文重点关注 β -月桂烯和 β -法尼烯的活性阴离子聚合,主要从重要萜烯单体的来源、阴离子聚合、与苯乙烯的共聚、萜烯聚合物的结构-性能关系、材料性能、官能化改性几个方面总结了重要萜烯单体的活性阴离子聚合的最新研究进展,并展望了萜烯聚合物在可持续性

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0002

收稿日期: 2024-12-13

通讯联系人: 陈华锋, 主要从事生物基橡胶弹性体合成与性能研究, E-mail: chenhuafeng@chisage.com;

龚狄荣, 主要从事生物基橡胶弹性体合成与性能研究, E-mail: Gongdirong@nbu.edu.cn

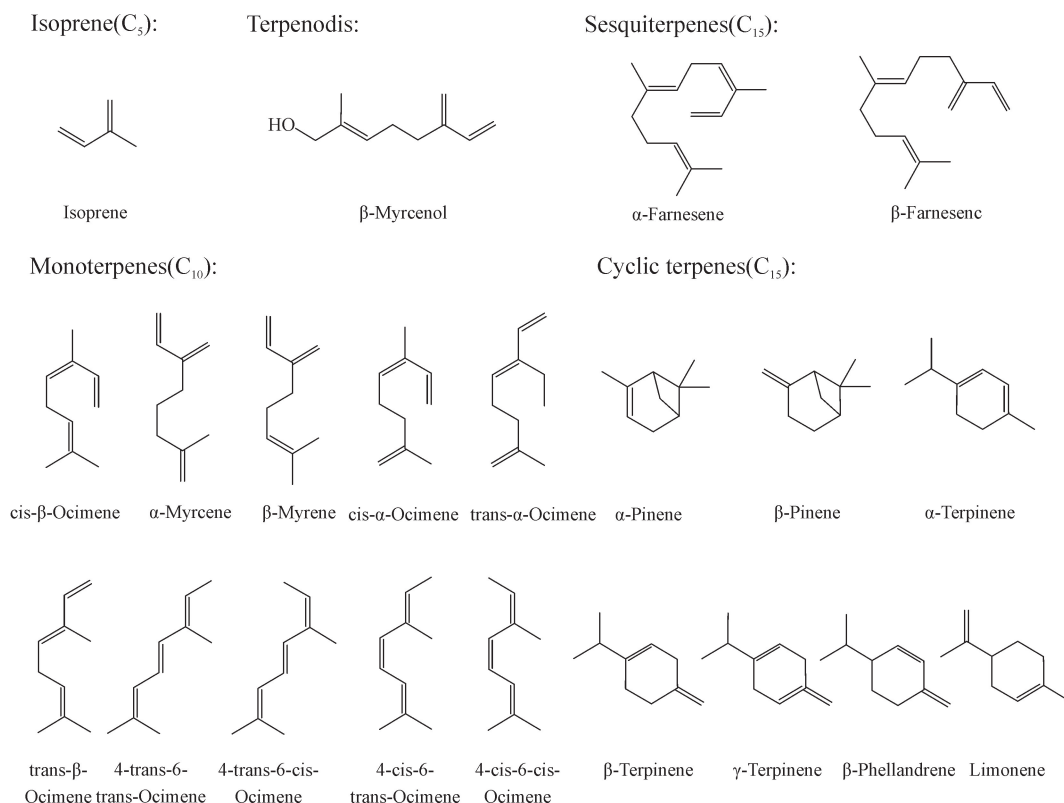


Fig. 1 Carbon skeleton structures of some cyclic terpenes and linear terpenes^[10]

材料发展方向的巨大潜力。

1 重要萜烯来源

1.1 单萜 β-月桂烯的来源

单萜 β-月桂烯存在于野生百里香、依兰果实、月桂叶、啤酒花等植物中,其主要来源有 2 种:(1)少部分 β-月桂烯从野生百里香、依兰和黄柏油等植物精油中直接提取;(2)大规模的提取方式是由松节油转化 β-月桂烯,2016 年,松节油的全球年产量约为 36.9 万吨,可在 400~600 °C 分馏获得 β-蒎烯,再通过 β-蒎烯热解生成 β-月桂烯,产率高达 85%^[10]。

1.2 倍半萜 β-法尼烯的来源

倍半萜 β-法尼烯广泛存在于各种香精油中,如甜橙油、玫瑰油等^[13]。因其聚合物与聚异戊二烯的结构相似,可以部分替代口香糖或轮胎等商业产品中的合成橡胶和天然橡胶。Paddon 等^[12]报道 Amyris 公司实现了 β-法尼烯的商业生产,通过引入 β-法尼烯合成酶改造酿酒酵母,以蔗糖为原料,采用发酵技术大规模生产 β-法尼烯。

2 萜烯的阴离子聚合

2.1 适合阴离子聚合的萜烯单体

适合阴离子聚合的萜烯单体有线型萜烯、环状萜烯和羟基官能化萜烯等,其中线型萜烯包括 β-月桂烯、β-法尼烯、罗勒烯、α-松油烯和 β-水芹烯等,除了 β-月桂烯和 β-法尼烯,其余线型萜烯多见于采用其他聚合技术进行聚合的报道^[14,15];环状萜烯具有刚性结构,其玻璃化转变温度(T_g)高于线型聚合物^[16],除了使用天然的萜烯单体外,还可以通过简单的化学改性将萜烯单体转化为 1,3-二烯类环状萜烯化合物^[17];羟基官能化萜烯可通过保护基团对羟基进行保护,使其可进行活性阴离子聚合,从而可获得多种官能化均匀阴离子聚合单体^[11]。

2.2 活性阴离子聚合机理的优势

β-月桂烯和 β-法尼烯的聚合可以通过可控/活性自由基、配位、阳离子和阴离子等聚合机理进行。然而,活性阴离子聚合与其他聚合方法相比具有关键优势,能够合成高分子量、低分散性的均聚物和(嵌段)共聚物,转化率为 100%,微观结构可调节,方便引入功能性(末端)基团。

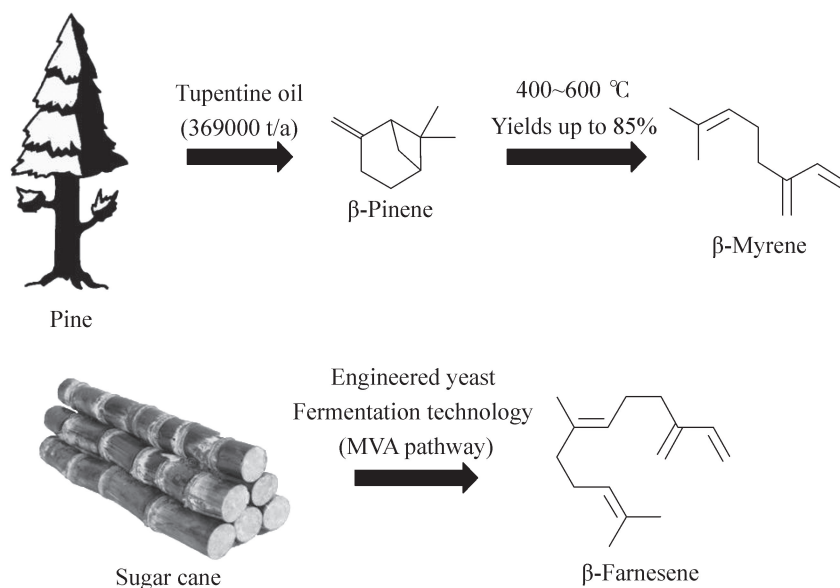


Fig. 2 Technical production routes for β -pinene pyrolysis of β -myrcene from turpentine and sugarcane fermentation of β -farnesene from sucrose^[10,12]

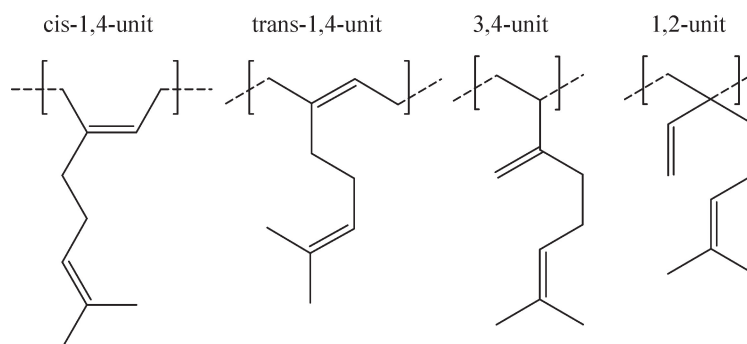


Fig. 3 Four insertion polymerizations of β -myrcene

相比之下, β -月桂烯和 β -法尼烯的自由基和可控/活性自由基聚合的转化率为65%。此外,聚合物主链中的 β -月桂烯和 β -法尼烯结构单元携带的烯炔侧链双键存在较为严重的交联现象^[18]。采用稀土催化剂的配位聚合可以实现单体完全转化,并得到顺式含量超过95%的高分子量萜烯聚合物,但分子量分布较宽($D > 1.5$)^[19]。同时,配位聚合难以实现聚合物微观结构的可控调节,而这在活性阴离子聚合中很容易实现。

2.3 萜烯聚合物的结构与物理性能

一般来说,1,3-二烯类单体的聚合会导致多种微观结构的产生,包括顺式和反式的1,4-、3,4-和1,2-结构单元(见Fig.3)。萜烯聚合物的微观结构对材料特性起关键作用,如 T_g 和硫化橡胶的弹性等。萜

烯聚合物的微观结构可以使用核磁进行表征,Newmark和Majumdar^[20,21]最早报道了聚 β -月桂烯和聚 β -法尼烯的微观结构。顺式1,4-聚萜烯因其低 T_g 和高度接近天然橡胶的弹性行为成为大多数弹性体应用的首选,表明了萜烯聚合物在弹性体材料中的重要地位^[22]。

2.3.1 萜烯聚合物微观结构的影响因素:在萜烯单体的阴离子聚合过程中,萜烯聚合物的微观结构主要受溶剂极性、极性添加剂种类及用量、反离子类型、活性链端浓度和温度的影响,锂活性链端的聚集状态在反应动力学和链微观结构中起关键作用。1988年,Newmark和Majumdar^[20]在环己烷中用Sec-BuLi(SBL)引发 β -月桂烯聚合,所得聚月桂烯含有约85%的顺式1,4-结构单元和约15%的3,4-结

构单元;当在极性溶剂四氢呋喃(THF)中聚合时,3,4-结构单元比例升高(39%~44%)。

温度和锂活性链端的浓度也会影响1,4-和3,4-结构单元的比例。在环己烷中,升高温度会提高1,4-结构单元的比例,降低3,4-结构单元含量;添加极性化合物后,温度对微观结构的影响规律发生反转。空间位阻也会影响微观结构,在月桂烯聚合中,几乎很少观察到1,2-单元的形成,这可归因于双键的空间位阻阻碍了 β -月桂烯以1,2-加成方式插入聚合。

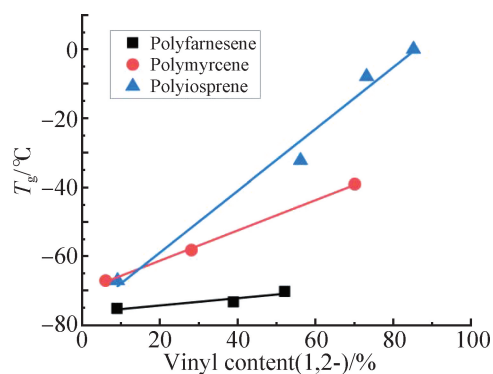


Fig. 4 Linear relationship between glass transition temperature and vinyl content of poly (β -farnesene) (black), poly (β -myrcene) (red) and polyisoprene (blue)^[23]

2.3.2 萜烯聚合物的结构-性能关系:萜烯聚合物中高含量的1,4-结构单元可降低 T_g 并改善弹性,而 T_g 通常随乙烯基含量的增加而线性增长^[23]。如图Fig.4所示,Henning和Yoo^[23]研究了 T_g 随乙烯基含量的变化,其斜率与萜烯聚合物的微观结构及其单体的烯烃侧链长度密切相关,其中,斜率大小顺序为聚异戊二烯>聚 β -月桂烯>聚 β -法尼烯, β -法尼烯具有长烯烃侧链($C_{11} \sim C_{13}$),导致聚 β -法尼烯的乙烯基含量显著增加,但 T_g 几乎不变。

如图Fig.5所示,聚异戊二烯为具有甲基侧基的线型聚合物,3,4-和1,2-结构单元限制了分子链的链段运动,降低了聚异戊二烯的自由体积,使其具有高 T_g ^[23]。相比之下,聚 β -月桂烯和聚 β -法尼烯因单体插入聚合方式不同而有2种不同侧链“瓶刷”结构,长侧链限制了聚合物分子链的紧密堆积,从而增加了自由体积,最终具有较低的 T_g 。

Runt等^[24]发现聚 β -法尼烯在其临界分子量($\bar{M}_c_{\text{聚法尼烯}} = 1 \times 10^5$)以下展现出典型的Rouse型高分子熔体特征,但在临界分子量以上则表现为高度缠结型聚合物熔体。Yoo等研究了聚 β -法尼烯的流变性,发现其零切黏度与其相对分子质量呈线性增长关系,但显著低于聚丁二烯。一般来说,瓶刷结构的

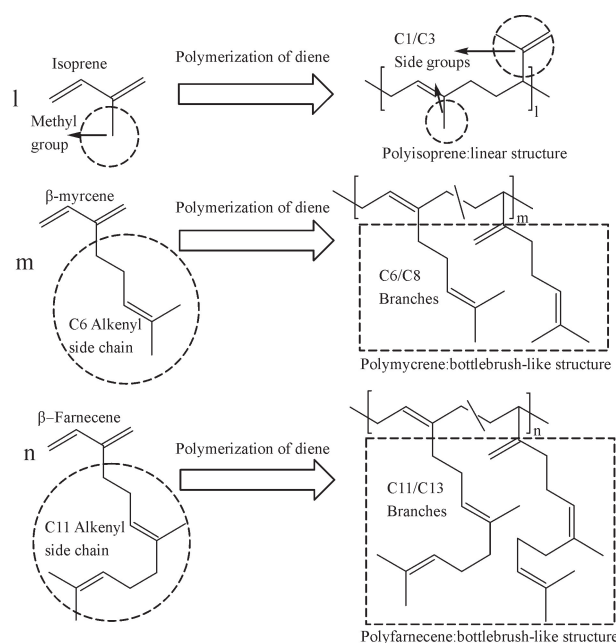


Fig. 5 Model diagrams of the molecular chain structures of poly (β -farnesene) (bottom), poly (β -myrcene) (middle), and polyisoprene (top)^[23]

熔体黏度低于其线型类似物的熔体黏度,这使得聚 β -法尼烯有望替代线型聚异戊二烯,并可改善苯乙烯类热塑性弹性体的加工性能^[11,25]。

3 萜烯与苯乙烯及其衍生物单体的共聚

萜烯与苯乙烯及其衍生物在环己烷中的活性阴离子共聚可以合成梯度或多嵌段共聚物,为丁二烯/异戊二烯/苯乙烯基热塑性弹性体提供了一种独特的替代方案。苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)是具有柔性中间软嵌段结构的 ABA 三嵌段共聚物,结合了硫化橡胶的弹性特征和热塑性塑料的优异加工性,不需要硫化交联赋予其高弹性,通过硬畴的微相分离实现物理交联。

目前,商用 TPS 仍将石油基丁二烯或异戊二烯用于其中间橡胶软段。Global Energies 与 Synthos 合作开发了改性大肠杆菌发酵丁二烯技术;米其林与 Amyris 和 Braskem 基于糖浆酵母发酵过程获得了生物异戊二烯等,以上方法目前未实现工业化。

3.1 单体竞聚率与共聚物结构研究

最近几项基础工作对 β -月桂烯、 β -法尼烯和苯乙烯的活性阴离子共聚进行了研究,如 Tab.1 所示。 β -月桂烯和苯乙烯在环己烷中直接阴离子共聚生成

梯度共聚物,其嵌段程度比异戊二烯和苯乙烯更高,表现为单体竞聚率的巨大差异性($r_{\beta\text{-月桂烯}} = 36, r_{\text{苯乙烯}} = 0.028$ 和 $r_{\text{异戊二烯}} = 12.8, r_{\text{苯乙烯}} = 0.051$)。由于 β -月桂烯与4-甲基苯乙烯在环己烷中阴离子共聚的竞聚率差异性更高($r_{\beta\text{-月桂烯}} = 140, r_{4\text{-甲基苯乙烯}} = 0.0074$),因而生成嵌段共聚物^[27]。

萜烯和苯乙烯及其衍生物单体的阴离子共聚物的微观结构可以通过调整溶剂极性和定量添加极性化合物来控制^[29,30]。四甲基乙二胺(TMEDA)添加到 β -月桂烯和苯乙烯的阴离子共聚过程中,可得到了无规共聚物,单体竞聚率发生反转^[31~35]。2021年,Frey等^[36]发现 THF 或 2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP)相对于仲丁基锂的摩尔当量过高或过低都会导致梯度聚合物的形成,其中,使用相对于烷基锂引发剂为 0.35 倍摩尔当量可使 β -月桂烯和苯乙烯的共聚物无规化,而使用 1.00 倍摩尔当量则发生竞聚率反转。竞聚率反转与在异戊二烯/苯乙烯阴离子共聚体系中添加 THF 作为活性剂的情况类似^[33,37]。Gallei等^[32]采用完全不同的方法,利用 β -月桂烯在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ THF 中的非反应性,直接从单体混合物中得到结构良好的月桂烯/苯乙烯嵌段共聚物。

最近,Capacchione等^[38,39]报道了 β -月桂烯和苯

Tab. 1 Anionic copolymerization competitiveness of terpenes with styrene derivative monomers

Monomer 1	Monomer 2	Initiator	Solvents & polar additives	Polymerization temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Reactivity ratios r_1	Reactivity ratios r_2
Isoprene ^[33]	Styrene	SBL	Cyclohexane & THF	20	0.012	12.58
Myrcene ^[31]	Styrene	SBL	Cyclohexane & TMEDA	25	0.15	17.52
Myrcene ^[32]	Styrene	SBL	THF	$-78 \sim 25$	Adjustment of temperature effects on block copolymers	
Myrcene ^[26]	Styrene	SBL	Cyclohexane	23	36	0.028
Myrcene ^[26]	4-Methylstyrene	SBL	Cyclohexane	23	140	0.0074
Myrcene ^[38]	Styrene	TIBAL/NaH	Toluene	100	0.12	3.18
Farnesene ^[39]	Styrene	SBL	Cyclohexane	23	27	0.037
Isoprene ^[27]	Styrene	SBL	Cyclohexane	20	10.1	0.013
Isoprene ^[37]	Styrene	SBL	Cyclohexane	40	12.8	0.051
Isoprene ^[28]	Styrene	SBL	Benzene	30	9.2	0.04
Isoprene ^[28]	Styrene	SBL	Ethylbenzene	30	8.4	0.031

乙烯在 100 °C 在甲苯中采用 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{NaH}$ 催化剂的共聚反应,与之前报道的 SBL 引发的共聚反应相比,该催化体系的单体竞聚率差异较小 ($r_{\text{月桂烯}} = 0.12$, $r_{\text{苯乙烯}} = 3.18$),梯度聚合物的嵌段程度较小、无规程度较高,但共聚物分子量分布 ($D \geq 1.4$) 高于 SBL 引发的阴离子共聚物。Frey 等^[40]研究了 β -月桂烯、异戊二烯和 4-甲基苯乙烯的三元共聚,得到了一种混合聚二烯嵌段的梯度共聚物。由于月桂烯与异戊二烯的竞聚率有差异 ($r_{\text{月桂烯}} = 4.4$, $r_{\text{异戊二烯}} = 0.23$),因而呈现出 β -月桂烯、异戊二烯的梯度结构嵌段与纯聚苯乙烯嵌段的结合。

3.2 共聚物材料性能

关于材料性能,韩丙勇课题组^[34]研究了月桂烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物中的 β -月桂烯结构单元的烯基侧链对商用丁苯橡胶的影响。张经纬^[34,41]通过阴离子聚合制备了一系列基于 β -月桂烯的丁苯橡胶,“瓶刷”结构的侧链提高了炭黑的分散性,使得丁苯橡胶在保持低滚动阻力不变的同时提高了湿滑路面的抓地性能。在商业应用中, Kuraray 公司和 Amyris 公司已经取得了用于轮胎的含有聚 β -法尼烯组分的橡胶组合物的专利授权。因此,在丁苯橡胶中采用 β -月桂烯和 β -法尼烯代替部分丁二烯被认为是开发可持续的高性能轮胎的有效手段。

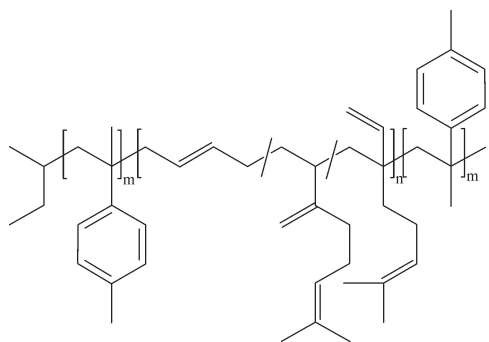


Fig. 6 Structures of all-biobased β -myrcene/ α -methyl-*p*-tolylstyrene-based thermoplastic elastomers^[42]

Bolton 等^[42]以 β -月桂烯和 α -甲基对甲基苯乙烯 (AMMS) 为原料,在 THF 中采用丁基锂按顺序引发 AMMS 和 β -月桂烯 (Pmyr) 聚合,通过二甲基二氯硅烷偶联制备了 PAMMS-PMYr-PAMMS 三嵌段共聚物(见 Fig.6),通过引入高 T_g (160 ~ 182 °C) 的

PAMMS 嵌段,三嵌段共聚物断裂伸长率达到 1300%,与化石基苯乙烯类热塑性弹性体具有较高的竞争力。

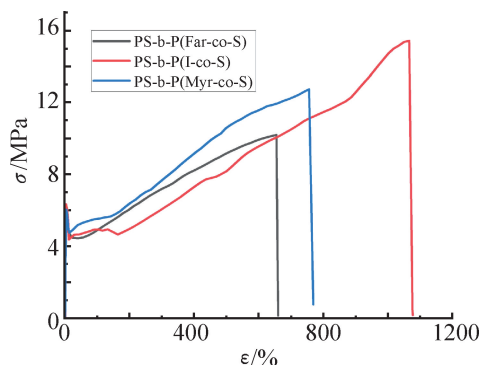


Fig. 7 Stress-strain curves of isoprene-based (red), β -myrcene-based (blue) and β -farnesene-based (black) styrene multiblock copolymers^[39]

Frey 等^[39]研究了 β -月桂烯和 β -法尼烯对 ABA 三嵌段和 ABABA 型五嵌段的苯乙烯共聚物的力学性能的影响,并与异戊二烯基类似物进行了比较。如 Fig.7 所示,苯乙烯嵌段共聚物的极限韧性随着萜烯聚合物嵌段的侧链长度的增加而降低。此外,三嵌段共聚物的溶液黏度降低,可用于静电纺丝,能在降低加工难度的同时形成精细的微纤维网结构。

4 萜烯聚合物的官能化

聚月桂烯和聚法尼烯等萜烯聚合物的不饱和和侧链为其官能化提供了极高的自由度,并扩大了萜烯聚合物的应用潜力。目前有 3 种方法可以将官能团引入聚合物骨架:(1)使用功能性封端剂和/或引发剂在聚合物链端引入官能团;(2)聚合物改性反应(链中官能化);(3)功能性单体共聚^[43]。

4.1 封端官能化

在阴离子聚合中,用于端羟基官能化的常用封端剂是环氧化合物,如环氧乙烷 (EO) 和环氧丙烷 (PO),分别生成伯羟基和仲羟基端基^[44]。Li 等^[45]通过使用三甲硅烷基保护的烷基锂引发剂在 α -位释放羟基,合成了 α, ω -双端羟基官能化的 β -月桂烯基聚合物,而 ω -位的伯羟基是通过环氧乙烷封端实现的(见 Fig.8)。

Henning 等^[23]使用自制的二锂引发剂引发 β -法

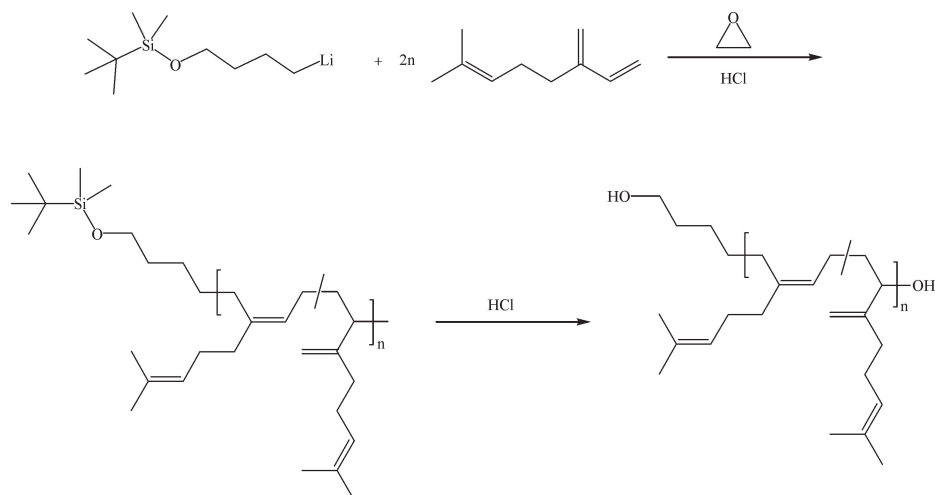


Fig. 8 Functionalized initiation/ethylene oxide capping for the preparation of α, ω -bis-terminal hydroxyl-functionalized tele-clawed poly (myrcene) ^[45]

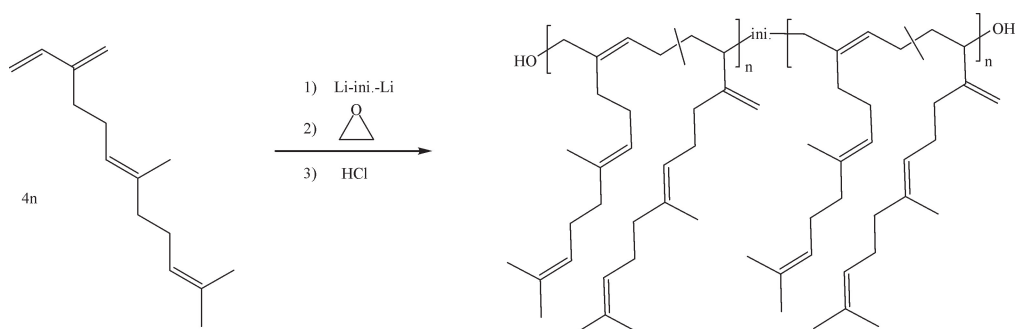


Fig. 9 Preparation of α, ω -bis-terminal hydroxyl-functionalized remote claw polyfarnesene by bilithium initiation/propylene oxide capping

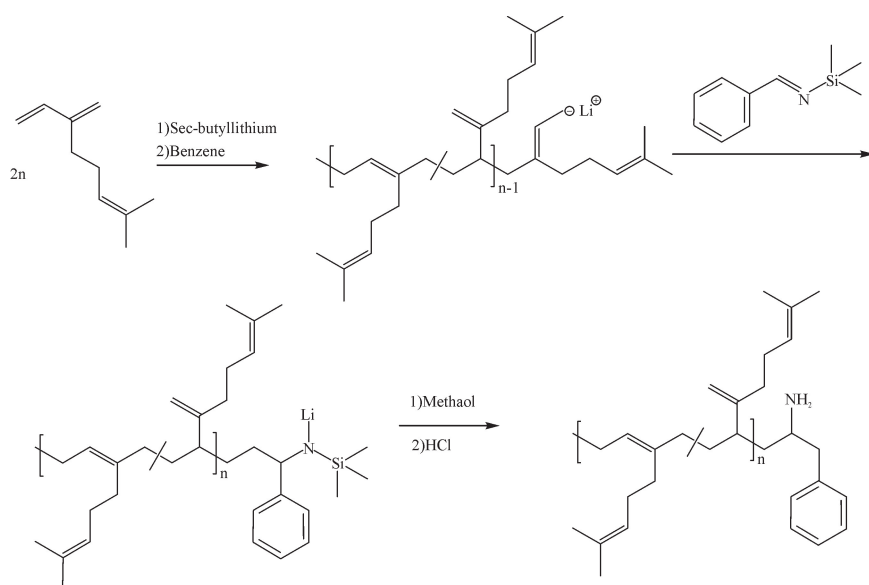


Fig. 10 Preparation of amino-functionalized poly (myrcene) by monolithium initiation/N-trimethylsilylbenzaldehyde amine capping

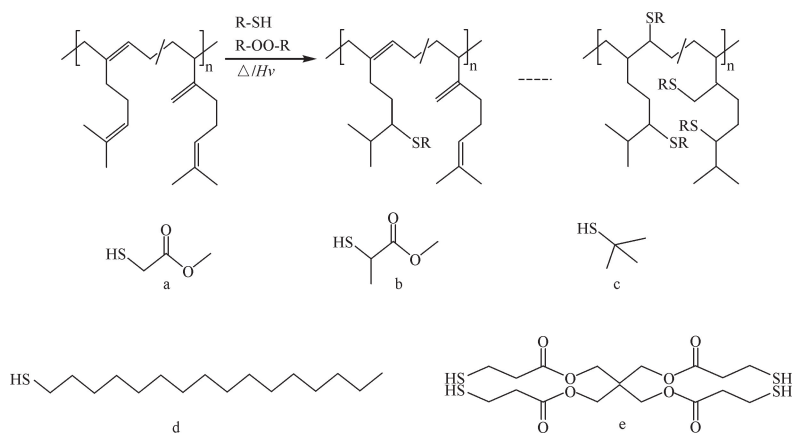


Fig. 11 Thiol-ene reaction modification of β -myrcene polymers^[47,48]

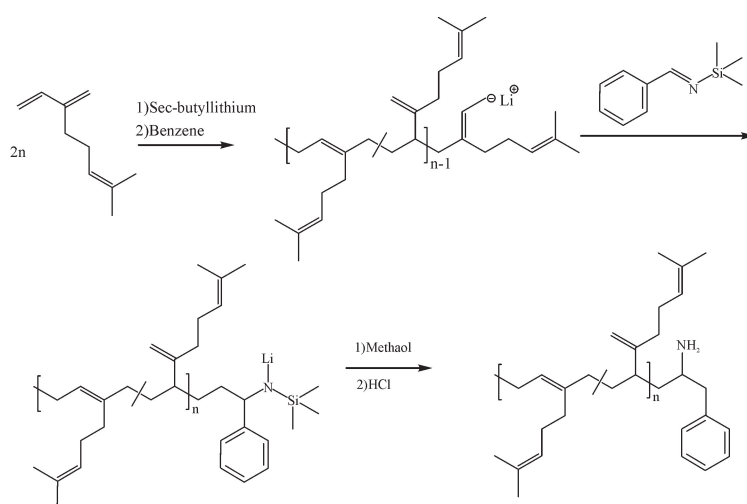


Fig. 12 Epoxidation modification of β -myrcene polymers^[47]

尼烯双端聚合,然后加入 EO 封端,实现了 α, ω -双端羟基官能化,如 Fig.9 所示。上述 α, ω -双端官能化的萜烯聚合物可用于制备性能优异的生物基聚氨酯弹性体。

此外,如 Fig.10 所示,可通过使用 N-三甲基硅烷基苯甲醛胺作为封端剂,合成 ω -氨基封端的聚月桂烯^[46]。

4.2 链中官能化

Schlaad 等^[47]研究了聚月桂烯的巯基-烯点击反应和环氧化反应的区域选择性(见 Fig.11)。巯基-烯点击反应的优势体现在侧链双键反应速度比主链双键快 24 倍,官能化程度接近定量,允许区域选择性官能化。此外,发现区域选择性:伯硫醇 a > 仲硫醇 b > 叔硫醇 c(如 Fig.11(a~c)所示),这主要是因为硫醇化合物的化学结构和空间位阻导致其与双键的接

触几率不同。此外,聚月桂烯的巯基-烯改性使其能够通过使用四官能硫醇化合物——季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(Fig.11(e))进行光交联,可作为 3D 打印材料。使用不同结构的硫醇可调节 3D 打印材料的表面疏水性^[48]。

Schlaad 课题组^[47]实现了不饱和聚月桂烯的环氧化的可控调节(0~98%)^[47]。此外,还观察到,侧链双键比主链双键先发生环氧化,但与巯基-烯点击反应相比,侧链双键的优先反应趋势并不明显。如 Fig.12 所示,环氧化聚月桂烯的水解产生多元醇,但开环反应通常是不完全的(转化率仅为 72%左右)。此外,环氧化聚月桂烯可在酸性条件下或在 260 °C 条件下发生交联反应,类似于环氧树脂。除了链中官能化改性外,萜烯单体直接环氧化还可以获得含有环氧基团的生物基单体^[49]。

4.3 功能性单体共聚

在活性阴离子聚合中使用月桂烯的官能化衍生物进行共聚,必须保护官能团,防止活性链的碳阴离子末端因接触活泼氢基团而被灭活^[43]。Frey 课题组^[11]报道了 β -月桂烯醇(2-甲基-6-亚甲基辛-2,7-二烯醇)的活性阴离子聚合,证明 β -月桂烯醇可以作为活性阴离子聚合的功能性共聚单体。采用叔丁基二甲硅烷基取代 β -月桂烯醇中羟基的氢原子,聚合反应结束后,用四正丁基氟化铵处理中间产物,定量去除保护基团。此外, β -月桂烯的阴离子共聚能够通过改变共聚单体比例与加料顺序来实现对共聚物的官能化程度及其位点的精确调节。

5 结语与展望

迄今为止,萜烯的阴离子聚合主要研究 β -月桂烯和 β -法尼烯,二者已经初具生产规模。生物发酵和松节油分离技术为萜烯单体提供了充足的来源,丁二烯、异戊二烯这些传统石油基单体也开发了许多生物来源途径。与石油基单体相比,生物基单体的生产规模仍然无法满足聚合物材料的生产需求。

萜烯的阴离子聚合部分系统概述了萜烯的聚合反应动力学、聚合物结构、热性能、流变性等,证明活性阴离子聚合在萜烯聚合物的分子量分布和可控结构设计方面具有优势。萜烯单体引入的“瓶刷结构”赋予萜烯聚合物优异的热性能和流变性,使其能够满足特殊应用领域的高端需求。除了脂肪族萜烯,环状萜烯迄今为止尚未得到充分探究,环状萜烯可用于合成高 T_g 的生物基刚性聚合物,潜在应用价值较高。但是环状萜烯的阴离子聚合存在聚合活性较低、链转移副反应较多等限制,理论基础研究有待加强。

总体来说,萜烯聚合物以其丰富的单体来源和阴离子聚合可控结构设计等特点,成为最有前景的生物基聚合物之一。因此,需要深入研究萜烯聚合物的结构-性能关系,为获取性能高超的功能聚合物材料开拓新型合成策略及方法,且要加强萜烯聚合物的应用基础研究,真正使生物基聚合物从概念走向产品,做到学术研究与产业推广的密切协作。

参考文献:

- [1] Sarkar P, Bhowmick A K. Sustainable rubbers and rubber additives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 45701.
- [2] Della M F, Kleij A W. From terpenes to sustainable and functional polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 5109-5127.
- [3] Li T, Chen C, Brozena A H, *et al.* Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material[J]. *Nature*, 2021, 590: 47-56.
- [4] Zhang J, Said F M, Daud N F S, *et al.* Present status and application prospects of green chitin nanowhiskers: a comprehensive review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 278: 134235.
- [5] 杨绍哲, 吴蓉, 张远康, 等. 生物可降解聚(乳酸-碳酸酯)材料研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(10): 1-8.
Yang S Z, Wu R, Zhang Y K, *et al.* Research progress on biodegradable poly (lactate-carbonate) materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(10): 1-8.
- [6] Chang B P, Gupta A, Muthuraj R, *et al.* Bioresourced fillers for rubber composite sustainability: current development and future opportunities[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 5337-5378.
- [7] Marvel C, Hwa C C. Polymyrcene[J]. *Journal of Polymer Science*, 1960, 45: 25-34.
- [8] Palenzuela M, Sanchez R D, Damián J, *et al.* Polymerization of terpenes and terpenoids using metal catalysts[M]//*Advances in organometallic chemistry*. Elsevier, 2021: 55-93.
- [9] Winnacker M, Rieger B. Recent progress in sustainable polymers obtained from cyclic terpenes: synthesis, properties, and application potential[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8: 2455-2471.
- [10] Behr A, Johnen L. Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review[J]. *ChemSusChem*, 2009, 2: 1072-1095.
- [11] Wahlen C, Rauschenbach M, Blankenburg J, *et al.* Myrcenol-based monomer for carbanionic polymerization: functional copolymers with myrcene and bio-based graft copolymers[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 9008-9017.
- [12] Benjamin K R, Silva I R, Cherubim J P, *et al.* Developing commercial production of semi-synthetic artemisinin, and of β -farnesene, an isoprenoid produced by fermentation of brazilian sugar[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, 27: 1339-1345.
- [13] Rautela A, Chatterjee R, Yadav I, *et al.* A comprehensive review on engineered microbial production of farnesene for versatile applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 112398.
- [14] Naddeo M, Buonerba A, Luciano E, *et al.* Stereoselective

- polymerization of biosourced terpenes β -myrcene and β -ocimene and their copolymerization with styrene promoted by titanium catalysts[J]. *Polymer*, 2017, 131: 151-159.
- [15] Veazey R L. Polyalloocimene and method for the preparation thereof: US, 4694059[P]. 1987-09-15
- [16] Williamson D T, Elman J F, Madison P H, *et al.* Synthesis and characterization of poly (1, 3-cyclohexadiene) homopolymers and star-shaped polymers[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2108-2114.
- [17] Büchi G, Hofheinz W, Paukstelis J V. The total synthesis of (-)-aromadendrene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, 88: 4113-4114.
- [18] Sahu P, Bhowmick A K. Redox emulsion polymerization of terpenes: mapping the effect of the system, structure, and reactivity[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 20946-20960.
- [19] Zhao S, Ji H, Yu J, *et al.* Terpene-based sustainable elastomer for low-temperature-resistant applications: synthesis, preparation, and properties of poly (isoprene-co-myrcene)[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2023, 62: 16177-16187.
- [20] Newmark R A, Majumdar R N. ¹³C-NMR spectra of cis-polymyrcene and cis-polyfarnesene[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1988, 26: 71-77.
- [21] Georges S, Bria M, Zinck P, *et al.* Polymyrcene microstructure revisited from precise high-field nuclear magnetic resonance analysis[J]. *Polymer*, 2014, 55: 3869-3878.
- [22] Wahlen C, Frey H. Anionic polymerization of terpene monomers: new options for bio-based thermoplastic elastomers[J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 7323-7336.
- [23] Yoo T, Henning S K. Synthesis and characterization of farnesene-based polymers[J]. *Rubber Chemistry Technology*, 2017, 90: 308-324.
- [24] Luo W, Yang P, Gan Q, *et al.* Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of myrcene derivatives: an efficient access to fully bio-sourced functional elastomers with recyclable, shape memory and self-healing properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 3677-3687.
- [25] Zhang J, Li T, Mannion A M, *et al.* Tough and sustainable graft block copolymer thermoplastics[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5: 407-412.
- [26] Grune E, Bareuther J, Blankenburg J, *et al.* Towards bio-based tapered block copolymers: the behaviour of myrcene in the statistical anionic copolymerisation[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10: 1213-1220.
- [27] Steube M, Johann T, Plank M, *et al.* Kinetics of anionic living copolymerization of isoprene and styrene using in situ NIR spectroscopy: temperature effects on monomer sequence and morphology[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 9299-9310.
- [28] Quinebèche S, Navarro C, Gnanou Y, *et al.* In situ mid-ir and uv-visible spectroscopies applied to the determination of kinetic parameters in the anionic copolymerization of styrene and isoprene[J]. *Polymer*, 2009, 50: 1351-1357.
- [29] 康新贺, 刘淑琴, 王雪, 等. 以 2, 2-二(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷为极性调节剂合成苯乙烯/异戊二烯/丁二烯聚合动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(5): 17-23.
- Kang X H, Liu S Q, Wang X, *et al.* Kinetics of styrene/isoprene/butadiene polymerization using 2, 2-bis (5-methyl-2-tetrahydrofuryl) propane as a polarity regulator[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(5): 17-23.
- [30] 赵帅, 韩丙勇. 采用双四氢糠丙烷/四氢呋喃复合调节体系合成苯乙烯-丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(6): 7-12.
- Zhao S, Han B Y. Styrene-butadiene-isoprene block copolymers were synthesized by bistetrahydrofuran/tetrahydrofuran composite adjustment system[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(6): 7-12.
- [31] Shaw L, Hutchings L R. Tales of the unexpected. The non-random statistical copolymerisation of myrcene and styrene in the presence of a polar modifier[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 7020-7025.
- [32] Bareuther J, Plank M, Kuttich B, *et al.* Temperature variation enables the design of biobased block copolymers via one-step anionic copolymerization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42: 2000513.
- [33] Steube M, Johann T, Hübner H, *et al.* Tetrahydrofuran: more than a “randomizer” in the living anionic copolymerization of styrene and isoprene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 5512-5527.
- [34] Zhang J, Lu J, Su K, *et al.* Bio-based β -myrcene-modified solution-polymerized styrene-butadiene rubber for improving carbon black dispersion and wet skid resistance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 48159.
- [35] Zhang S, Han L, Ma H, *et al.* Investigation on synthesis and application performance of elastomers with biogenic myrcene[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 12845-12853.
- [36] Fuchs D A, Hübner H, Kraus T, *et al.* The effect of THF and the chelating modifier dthfp on the copolymerisation of β -myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 4632-4642.
- [37] Steube M, Johann T, Galanos E, *et al.* Isoprene/styrene tapered multiblock copolymers with up to ten blocks: synthesis, phase

- behavior, order, and mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 10246-10258.
- [38] Lamparelli D H, Kleybolte M M, Winnacker M, *et al.* Sustainable myrcene-based elastomers via a convenient anionic polymerization[J]. *Polymers*, 2021, 13: 838.
- [39] Wahlen C, Blankenburg J, Von T P, *et al.* Tapered multiblock copolymers based on farnesene and styrene: impact of biobased polydiene architectures on material properties[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 10397-10408.
- [40] Bauer N, Brunke J, Kali G. Controlled radical polymerization of myrcene in bulk: mapping the effect of conditions on the system[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2017, 5: 10084-10092.
- [41] Zhang J, Lu J, Wang D, *et al.* Preparation, carbon black dispersibility and performances of novel biobased integral solution-polymerized styrene-butadiene rubber with β -myrcene bottlebrush segments[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55: 16544-16560.
- [42] Bolton J M, Hillmyer M A, Hoyer T R. Sustainable thermoplastic elastomers from terpene-derived monomers[J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3: 717-720.
- [43] Hattam P, Gauntlett S, Mays J W, *et al.* Conformational characteristics of some model polydienes and polyolefins[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 6199-6209.
- [44] Quirk R P, Lizárraga G M. Investigation of the reaction of poly(styryl) lithium with propylene oxide[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 3424-3430.
- [45] Zhou C, Wei Z, Lei X, *et al.* Fully biobased thermoplastic elastomers: synthesis and characterization of poly(1-lactide)-b-poly(myrcene)-b-poly(1-lactide) triblock copolymers[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 63508-63514.
- [46] Ávila O A, Aguilar V M, Loría B M I, *et al.* Anionic synthesis of amine ω -terminated β -myrcene polymers[J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22: 1-8.
- [47] Matic A, Hess A, Schanzenbach D, *et al.* Epoxidized 1, 4-poly(myrcene)[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 1364-1368.
- [48] Weems A C, Delle C K R, Yee R, *et al.* Selective reactivity of myrcene for vat photopolymerization 3D printing and postfabrication surface modification[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 21: 163-170.
- [49] Gong D, Tang F, Xu Y, *et al.* Cobalt catalysed controlled copolymerization: an efficient approach to bifunctional polyisoprene with enhanced properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 1653-1660.

Progress on Research of Anionic Polymerisation of Bio-Based Terpene Monomers

Huafeng Chen¹, Chuanqi Zhang¹, Dejun You¹, Dirong Gong²

(1. *Chisage (Zhe Jiang) Polymer Materials Co., Ltd., Ningbo 315100, China;*

2. *Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315100, China*)

ABSTRACT: In recent years, the demand for sustainable materials has increased in line with reduced fossil resource availability and heightened environmental awareness, which has resulted in a growing interest in bio-based polymers in the field of materials science and engineering. The present paper detailed the research progress on the structural design and molecular weight and its distribution by anionic polymerisation of two important terpene monomers, β -laurene and β -farnesene, from a wide range of sources. This research elucidated that anionic polymerisation of terpene monomers is highly advantageous in the preparation of bio-based polymers. Furthermore, the paper expounded on the kinetics of the terpene copolymerisation reaction with styrene and its derivative monomers, with the objective of preparing laurylene-based styrene butadiene rubbers that are suitable for sustainable high-performance tyres, characterized by a bottle-brush structure. The bottle-brush structure significantly improves the dispersion of fillers in rubber. The terpene polymers were functionalized by end-of-chain modification, mid-chain modification and copolymerization of functional monomers to improve their interaction with functional fillers. The paper finally pointed out that terpene polymers are currently facing problems such as limited monomer sources, insufficient material properties, and fewer application studies, and looked forward to the future direction and challenges faced by terpene polymers.

Keywords: bio-based polymers; β -myrcene; β -farnesene; anionic polymerization; bottlebrush-like structure; thiol-ene reaction