



Biokunststoffe: Nachhaltige Synthese und Recycling

Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis

Plastik überall...



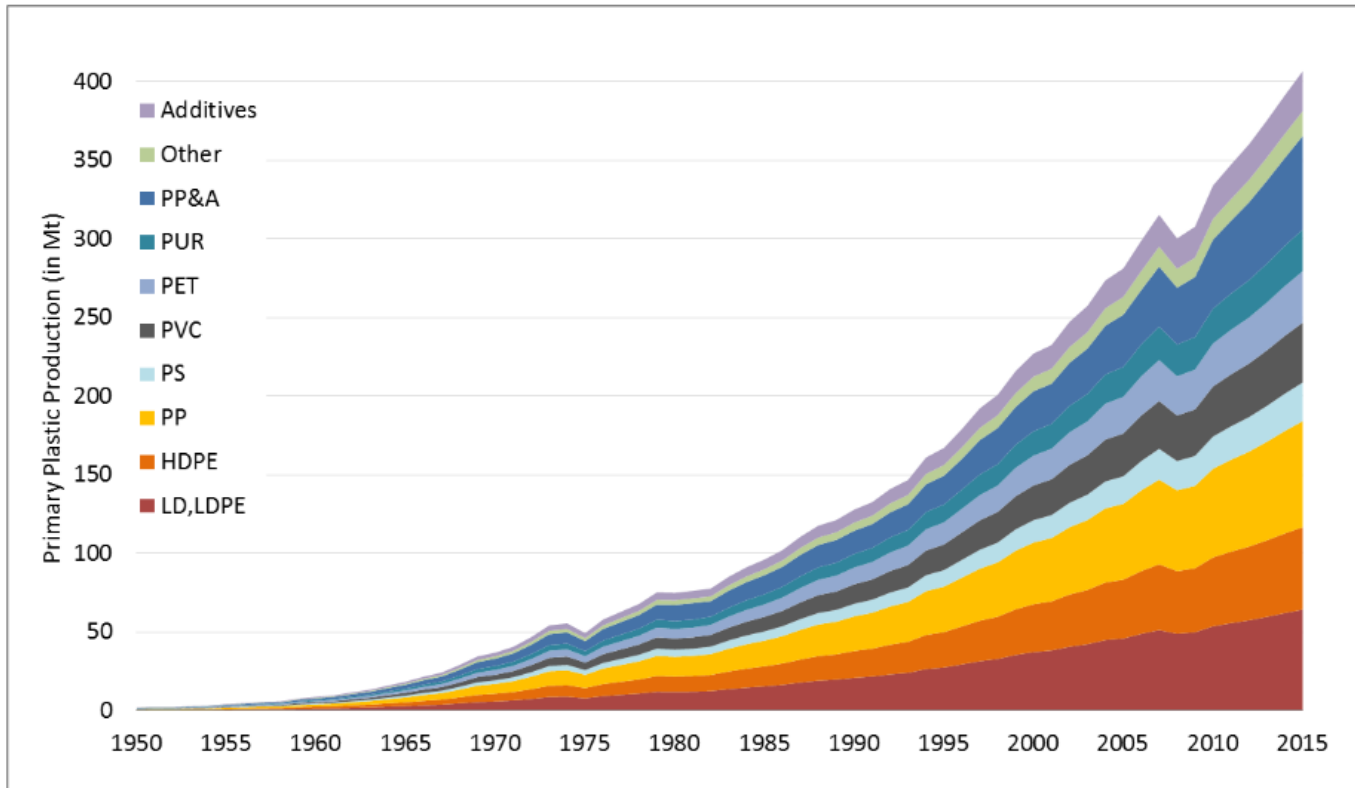
Naja Bertolt Jensen



Leonid Danilov

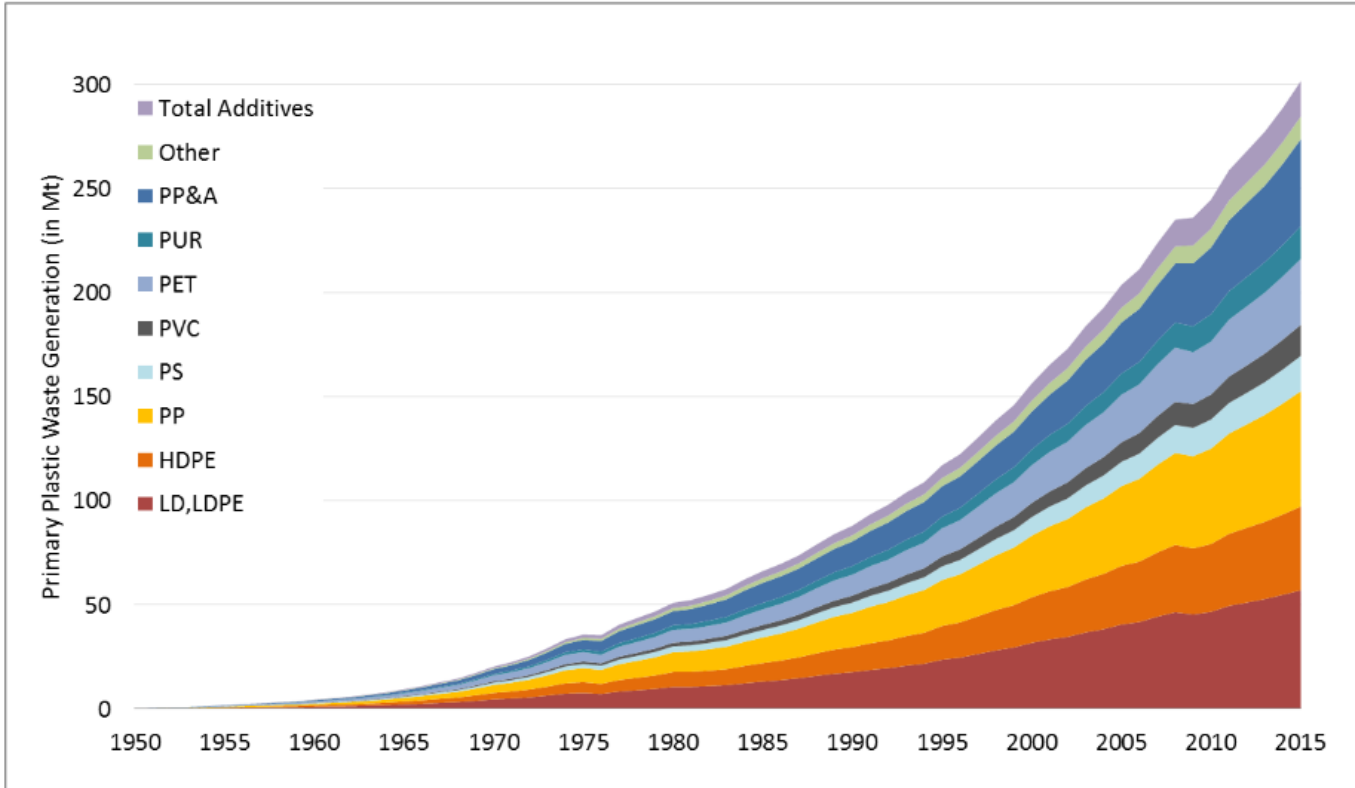
Image source: unsplash.com and pexels.com

Globale Plastikproduktion



R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.* **2017**, 3,19–24.

Globaler Plastikmüll

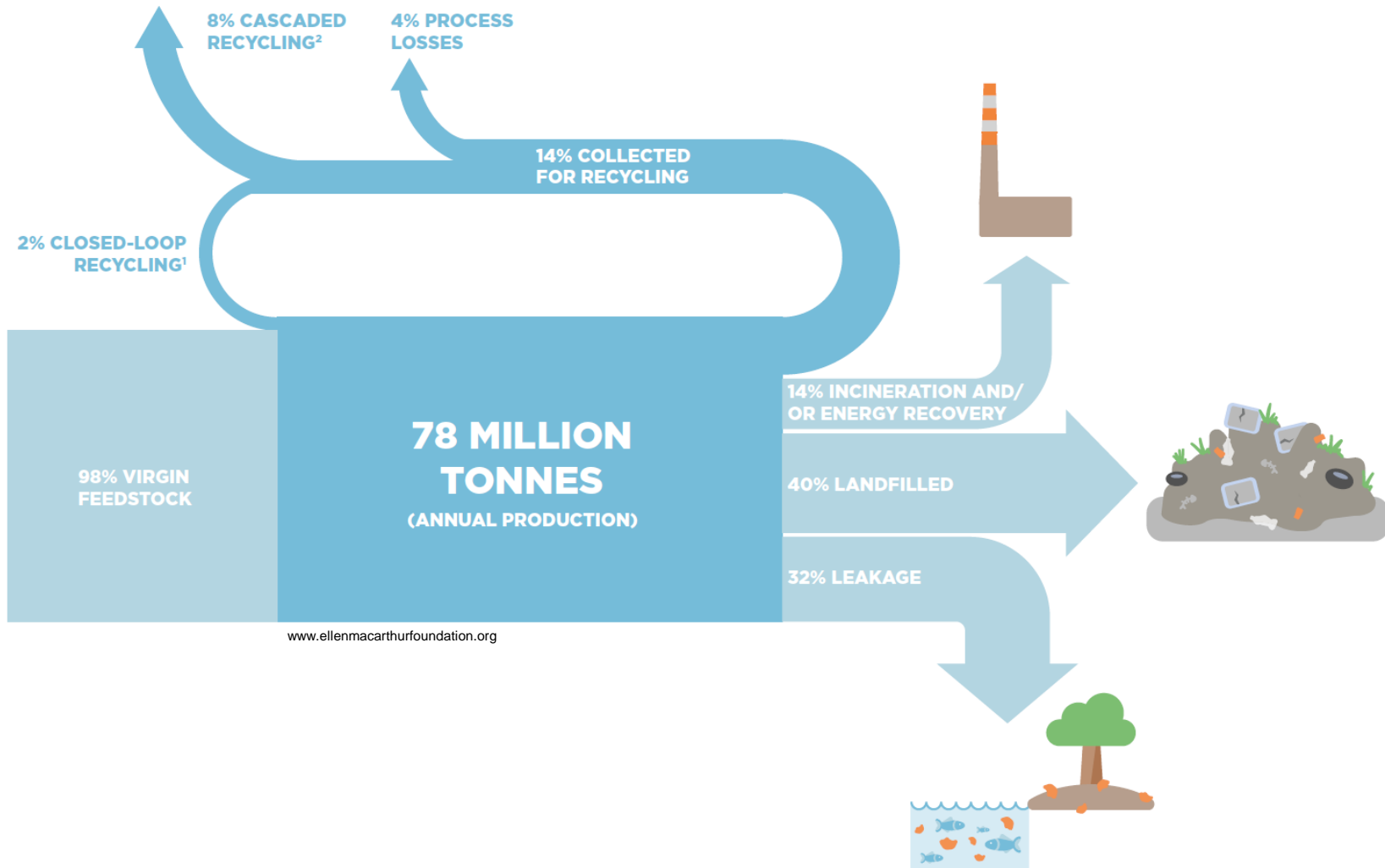


R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, .Sci. Adv. 2017, 3,19–24.

SDGs: Sustainable Development Goals

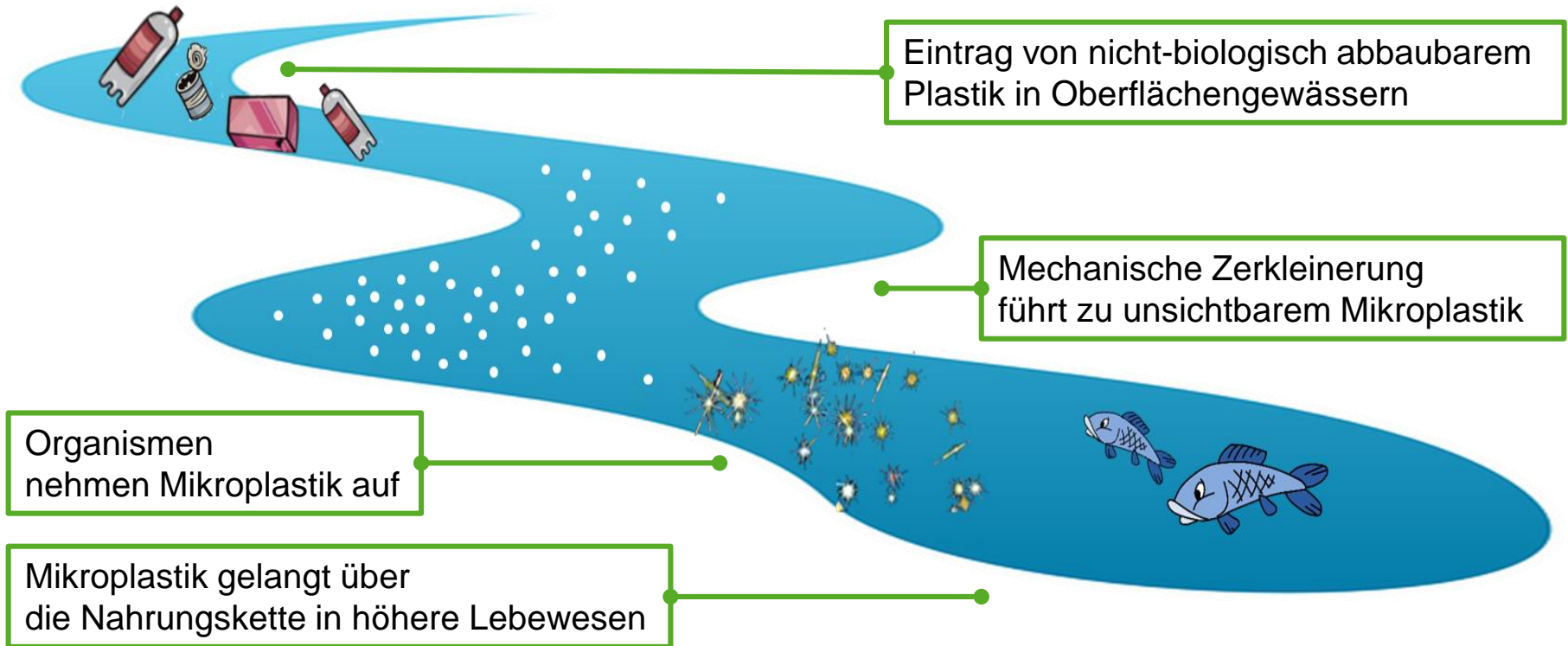


<https://sdgs.un.org/>



Gourmelon, G., *Global plastic production rises, recycling lags*, Worldwatch Institute 2015.

Unsichtbares Problem: Mikroplastik in Oberflächengewässern

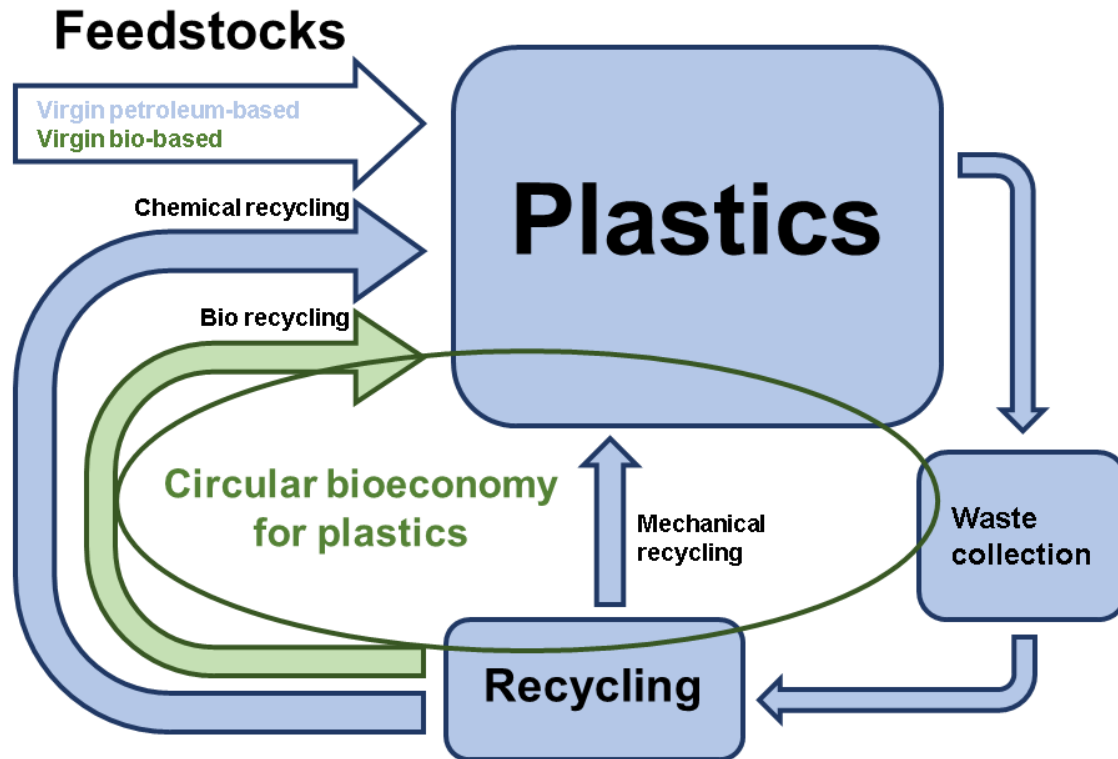


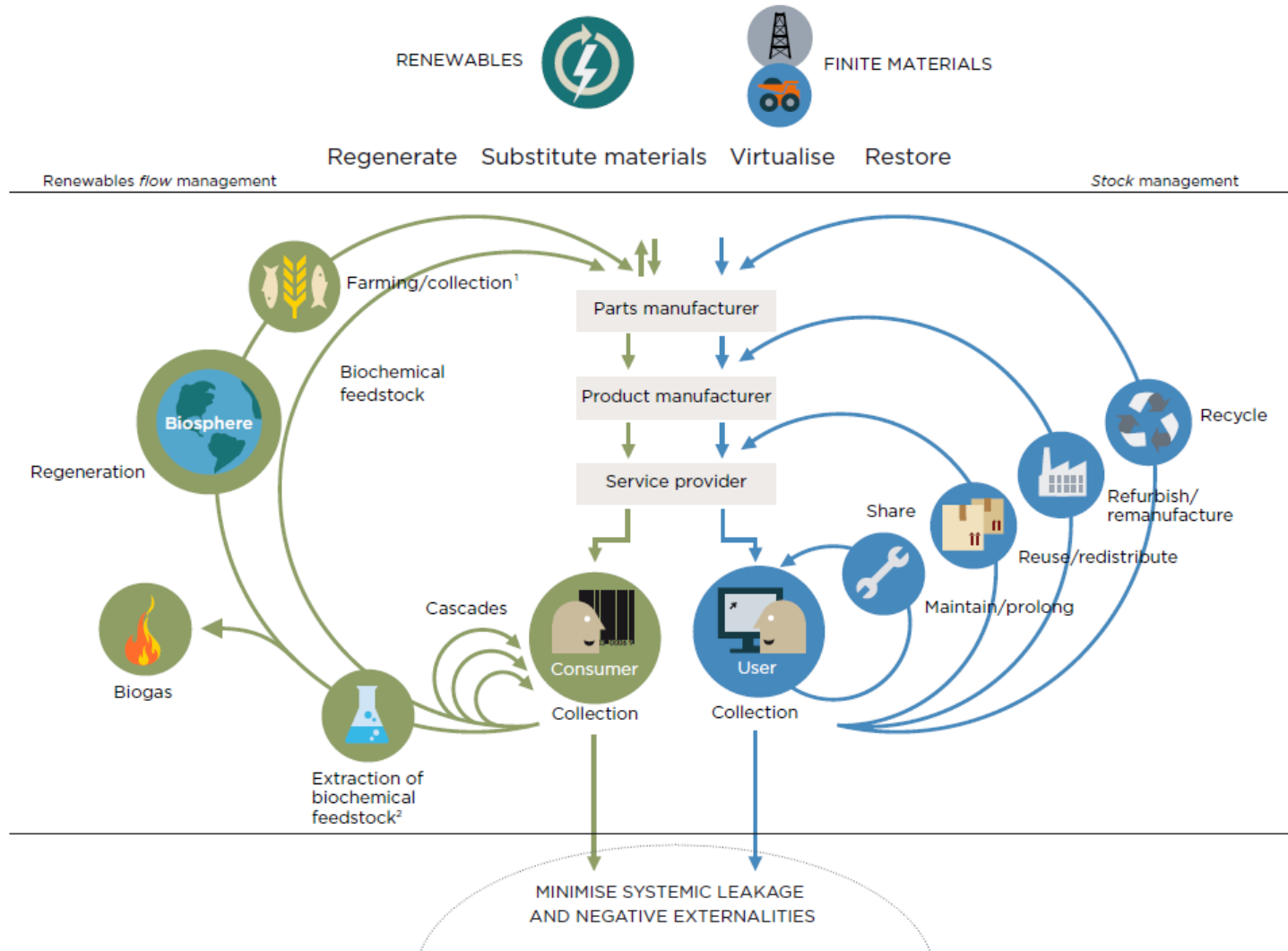
BUND Gewässerbericht 2018; A. Andrady *et al.*, *Nat. Commun.* 2017, 8, 15611; S. Wagner *et al.*, *Environ. Sci. Tech. Lib.* 2017, 51, 12246-12253; P. Ivanova *et al.*, *Polymers* 2012, 5, 1-18.



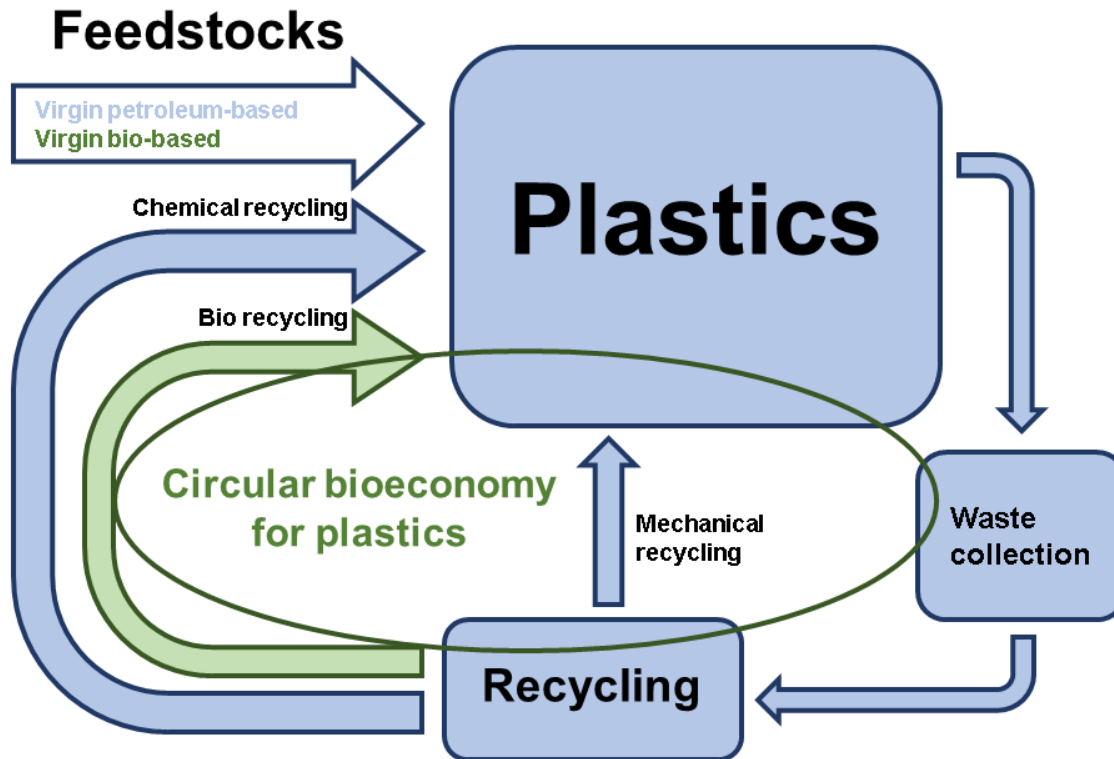
Gourmelon, G., *Global plastic production rises, recycling lags*, Worldwatch Institute 2015.

Kreislaufwirtschaft, Circular (Bio)Economy



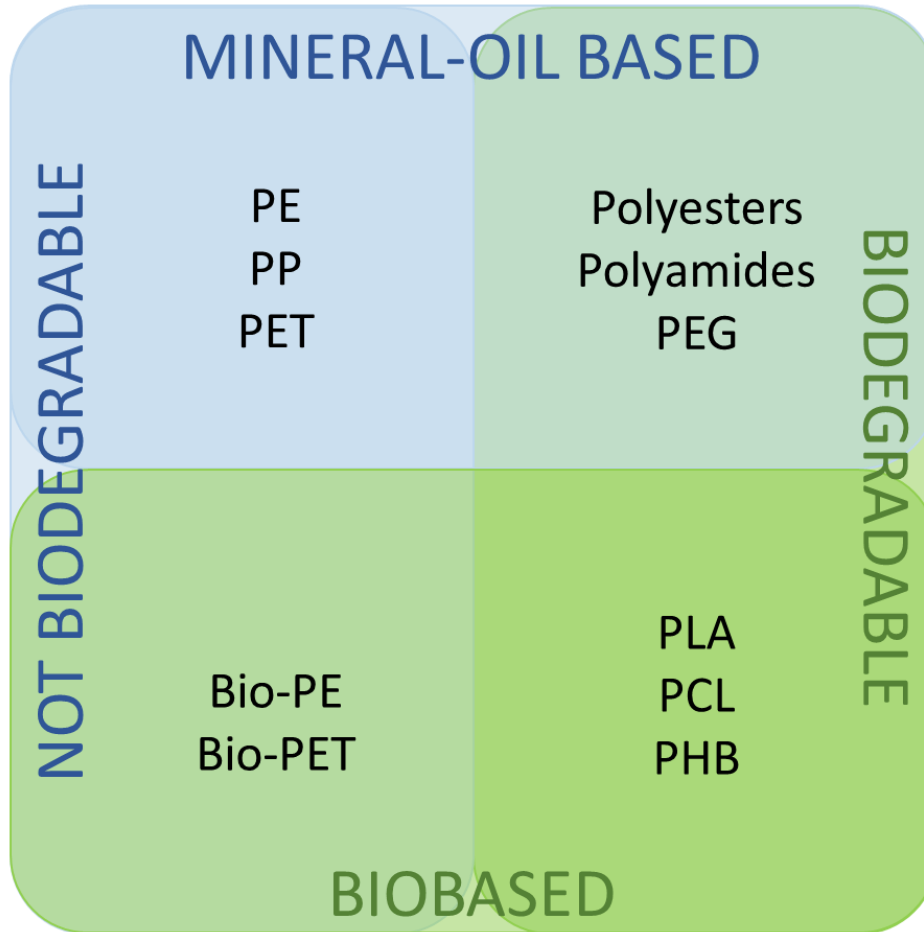


Kreislaufwirtschaft, Circular (Bio)Economy



- Den Kreislauf schließen: Abfall zu Rohstoffen
- natürliche Systeme regenerieren
- Bedeutung der Wiederverwendung von Produkten und Materialien

Biokunststoff = biologisch abbaubar ODER aus biol. Quellen



- Biokunststoff - große Familie verschiedener Materialien
- Einsparung fossiler Ressourcen
- einzigartiges Potenzial der Kohlenstoffneutralität
- Abbaubarkeit bietet Rückgewinnung

EuropeanBioplastics, *What Are Bioplastics? Material Types, Terminology, and Labels - an Introduction*, 2017.

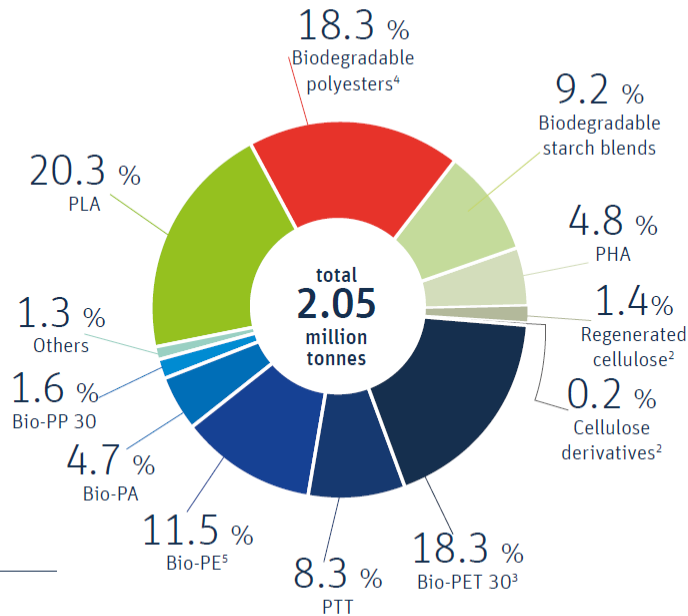
Biokunststoffe im Vergleich

2019

45.8%
bio-based/non-biodegradable



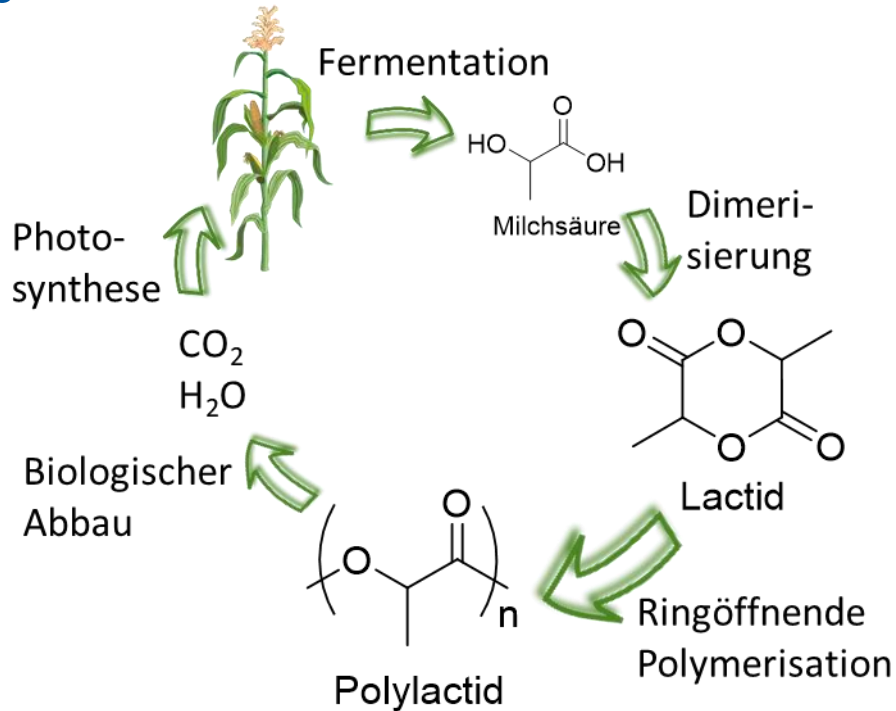
54.2%
biodegradable



¹ Biodegradable cellulose esters
² Compostable hydrated cellulose foils
³ Bio-based content amounts 30 %
⁴ Contains PBAT, PBS, PCL
⁵ Contains Bio-PE 30 and Bio-PE 100

- Biokunststoffe haben einen Marktanteil von ca. 6% an der Gesamtmenge der Kunststoffe
- PLA: Größte Produktionsmenge der biologisch abbaubaren Biokunststoffe
- 50% Marktwachstum in den nächsten 5 Jahren für PLA vorhergesagt

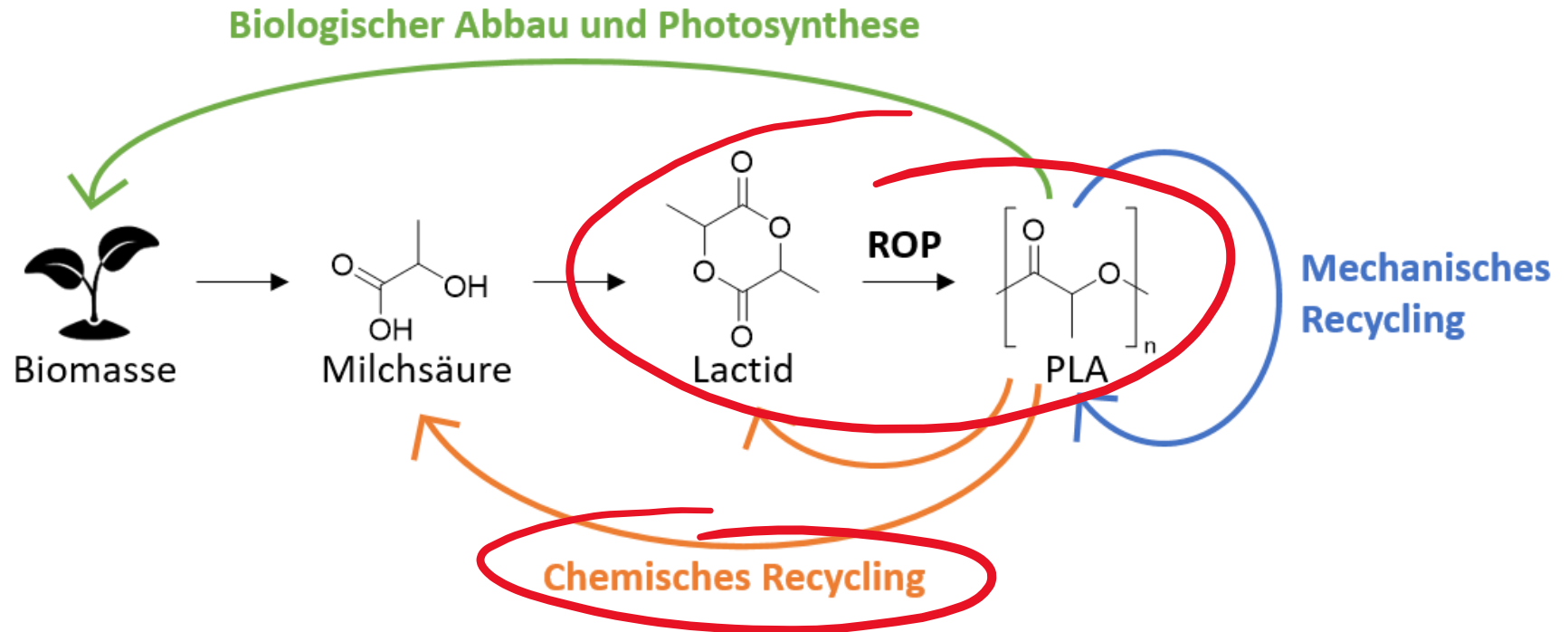
Polylactid: Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen



- Gute Verarbeitungseigenschaften (Schmelzpunkt, Viskosität)
- Anwendung als Verpackungs- und Verbrauchsmaterialien, medizinische Geräte (selbstauflösende Fäden, Schrauben)
- Vielfältige end-of-life Optionen

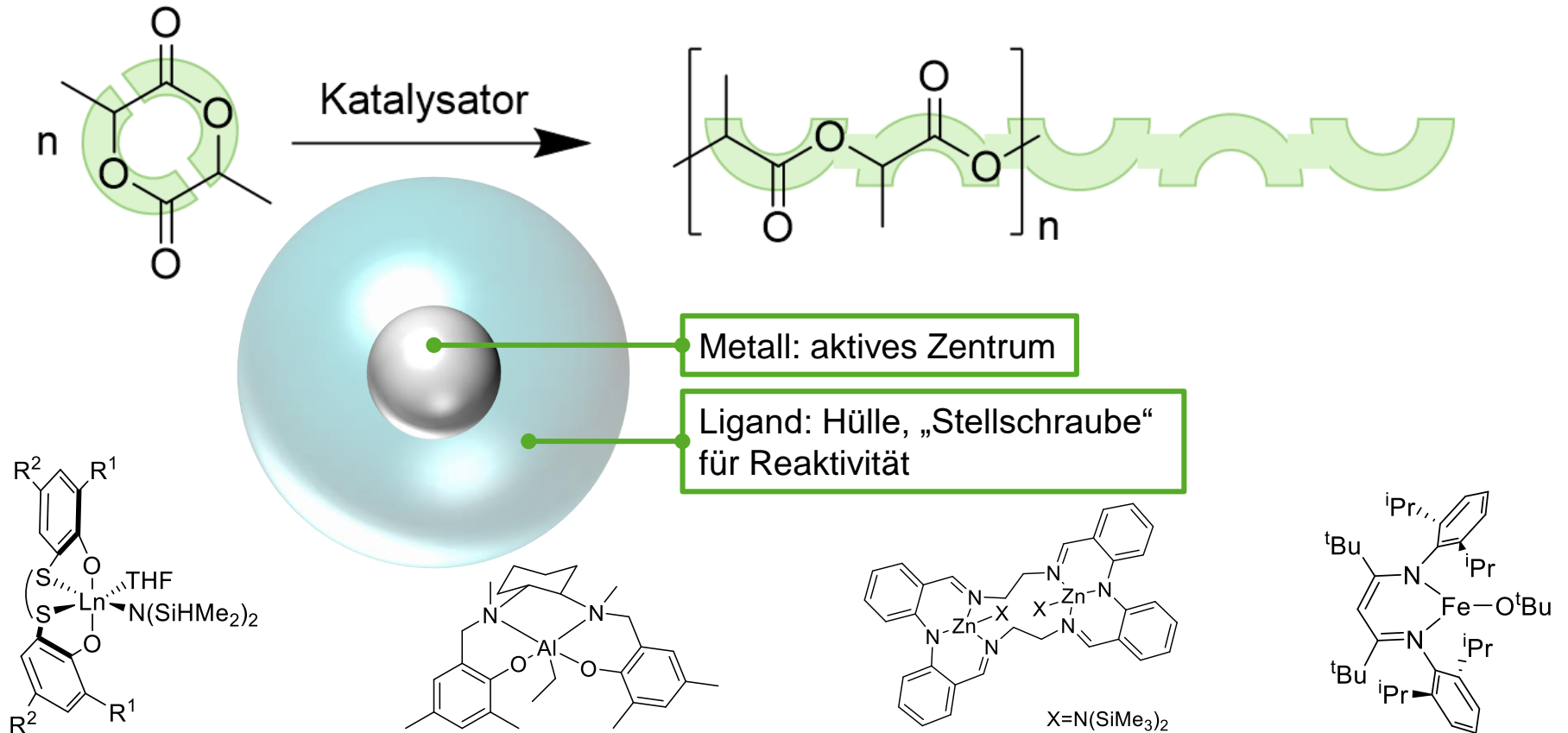


Polylactid: Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen



➔ Unsere Forschung: ROP und chemisches Recycling

ROP von Lactid



J. Okuda et al., *Macromolecules* 2010, 43, 10201-10203; C. K. Williams et al., *Angew. Chem.* 2016, 128, 8822-8827; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 8680-8685; V. C. Gibson et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 4321-4322.

Bis heute: Schwermetallhaltiger Katalysator für industrielle Herstellung von Polylactid

Anforderungen an einen industriell verwendeten Katalysator



Kostengünstige Herstellung



Kurze Reaktionszeit



Moderate Reaktionsbedingungen



Unempfindlich gegenüber Verunreinigungen



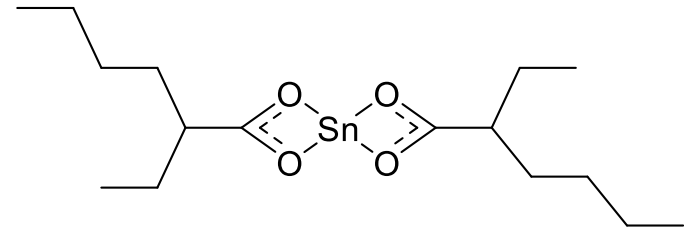
Stellt langkettige Polymere her



Biokompatibles Metall



Nichttoxischer Ligand



Ziel

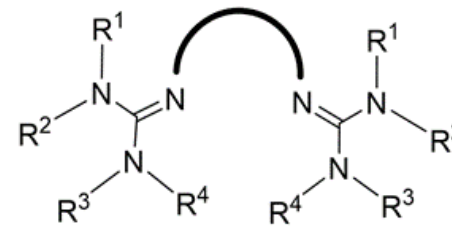
Entwicklung eines nachhaltigen, alternativen Katalysators für die industrielle Polymerisation von Lactid

Großes Potential im Zusammenspiel von Eisen oder Zink mit Guanidinliganden

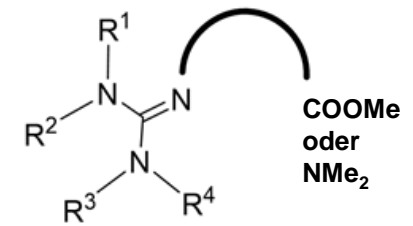


Eisen oder Zink als aktives Zentrum

- Biokompatibel
- Hohe Lewis-Azidität



Bisguanidin



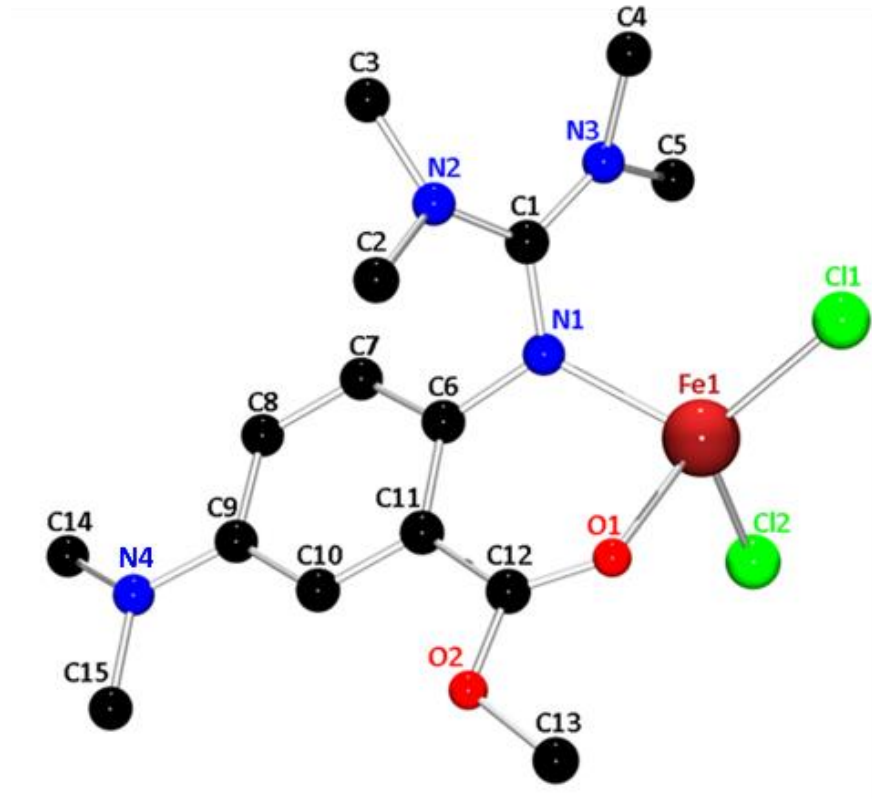
Hybridguanidin

Guanidine als Liganden

- Delokalisiertes π -System
- Hohe Nukleophilie
- Stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit
- Modularer Aufbau (Baukastenprinzip)
- Anwendungen in verschiedenen katalytischen Reaktionen

Evaluierung eines Katalysators

🔹 Strukturaufklärung



- Validierung der erwarteten Struktur
 - Koordinationsgeometrie
 - Längen und Winkel zwischen den Atomen
- Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

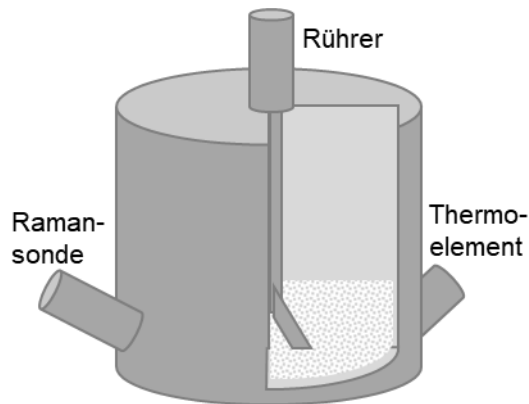
Evaluierung eines Katalysators



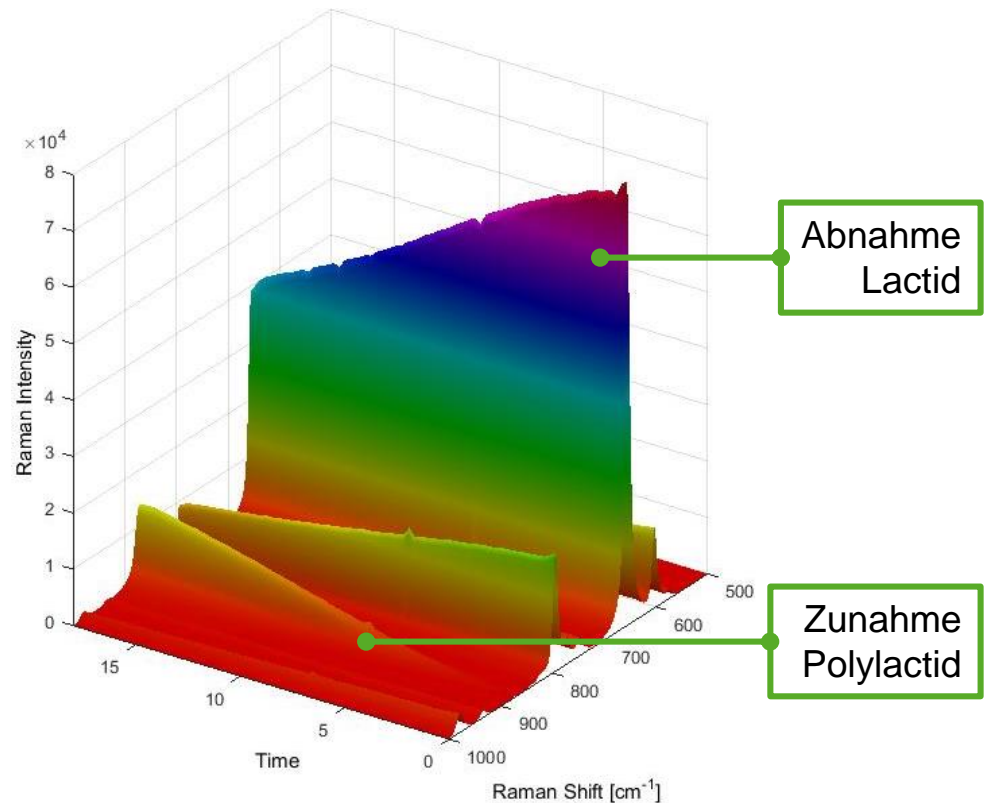
Polymerisationseigenschaften



Vorbereitung des Reaktionsgemisches aus Katalysator und Lactid



Polymerisation in einem Reaktor mit Rührelement

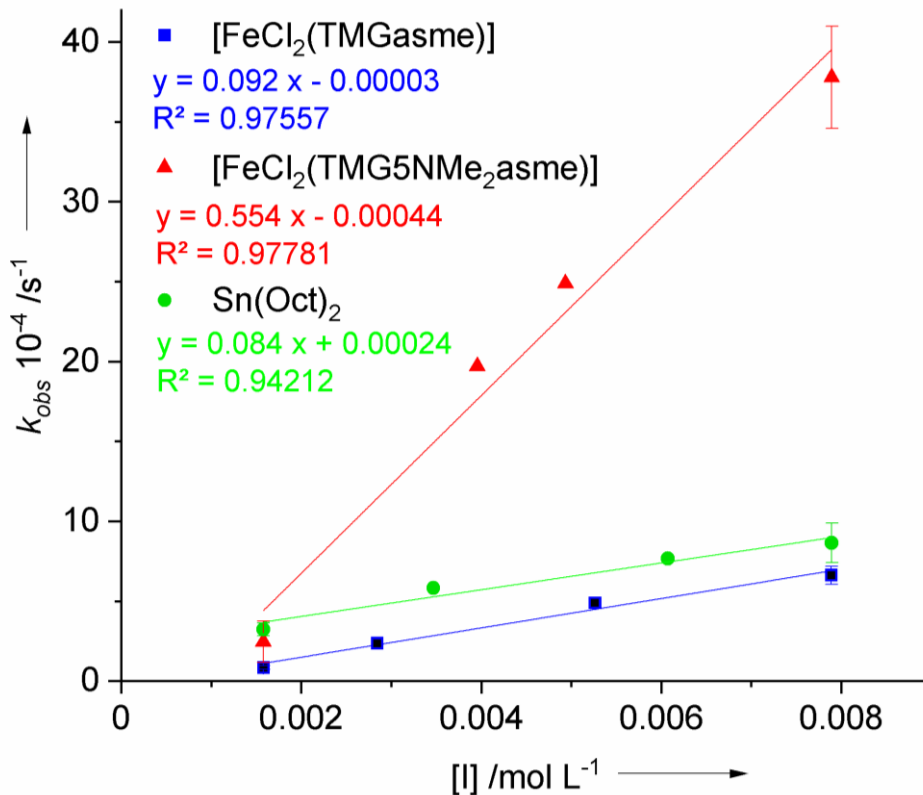


Umsatzbestimmung mittels *in situ*-Ramanspektroskopie

Evaluierung eines Katalysators



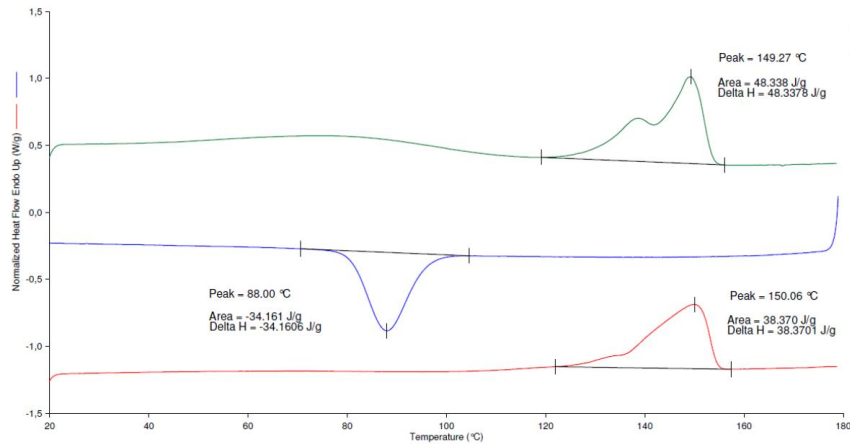
Polymerisationseigenschaften



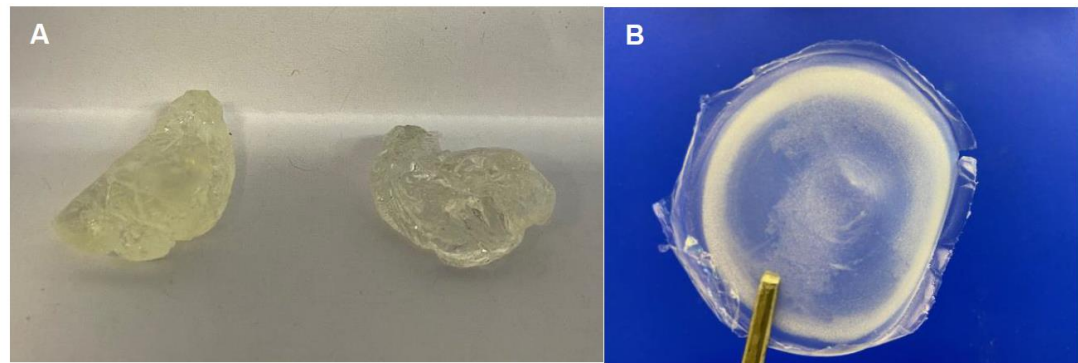
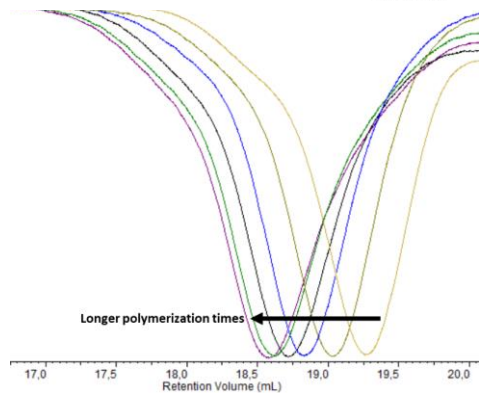
- Untersuchung der Polymerisationseigenschaften unter verschiedenen Verhältnissen
- Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
- Vergleich verschiedener Katalysatoren

Evaluierung eines Katalysators

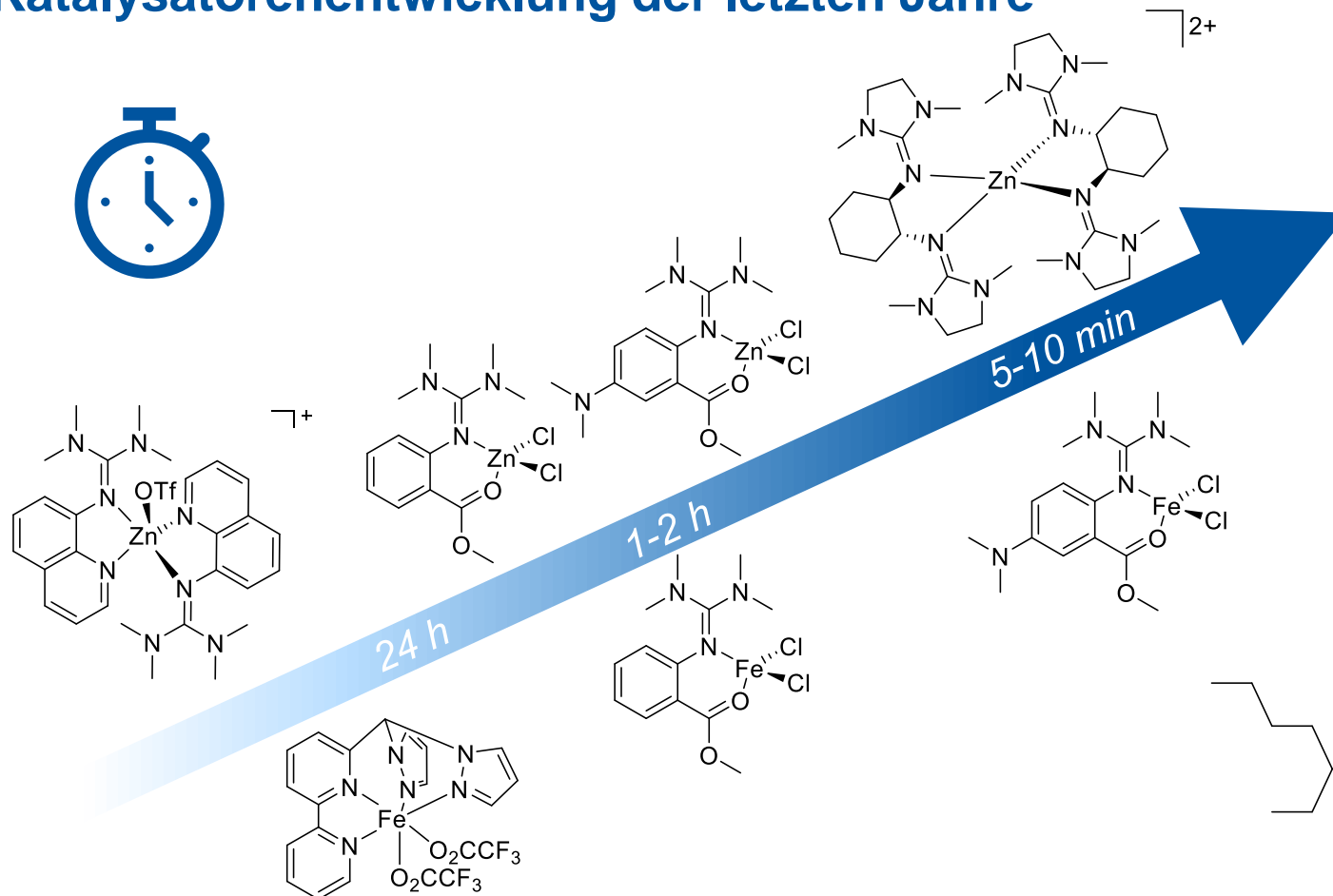
Analyse des hergestellten Materials



- Farbigkeit
- Mikrostruktur
- Länge der Polymerketten
- Thermische Eigenschaften
- Endgruppenfunktionalisierung



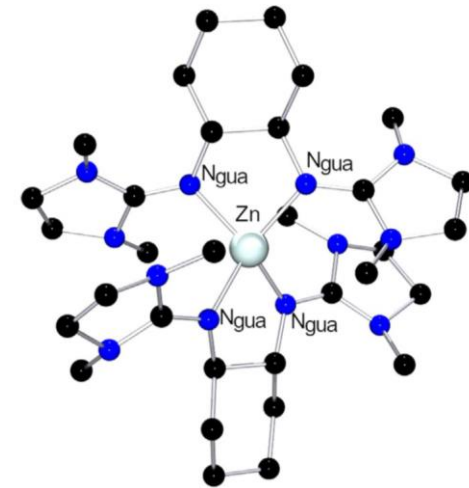
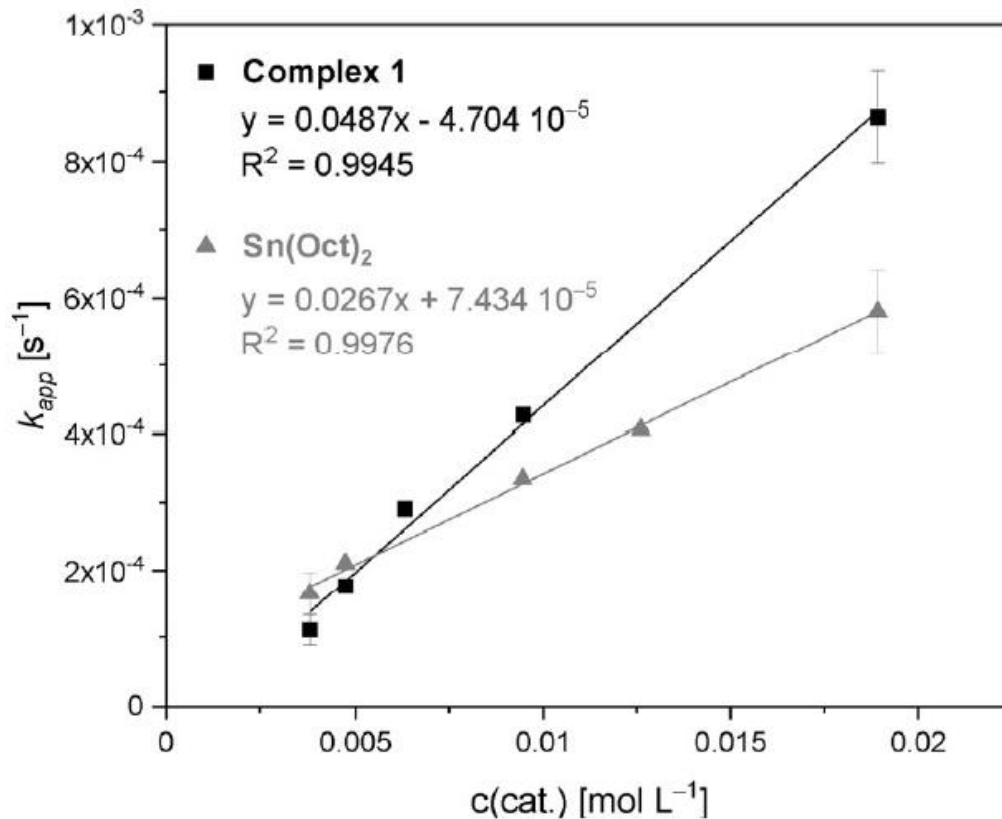
Katalysatorenentwicklung der letzten Jahre



Alternative
für die
industrielle
Anwendung

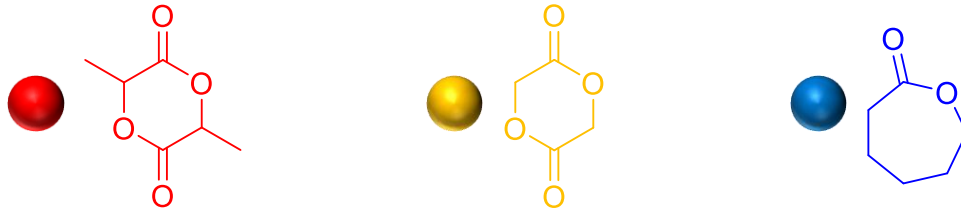
S. Herres-Pawlis et al., *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3547-3556; S. Herres-Pawlis et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1341-1354, S. Herres-Pawlis et al., *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21962-21968; S. Herres-Pawlis et al., *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6071-6082.

Der aktuell schnellste Katalysator

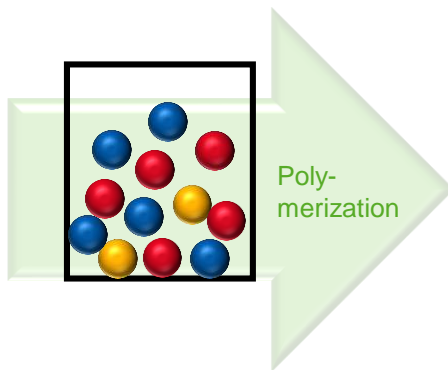


- Doppelt so hohe Polymerisationsgeschwindigkeit wie Sn(Oct)₂
- Schmelz- und Lösungspolymerisationen möglich
- Ebenfalls aktiv für ε-Caprolacton
- Produziert Materialien mit höheren Kristallinitätsgraden als Sn(Oct)₂

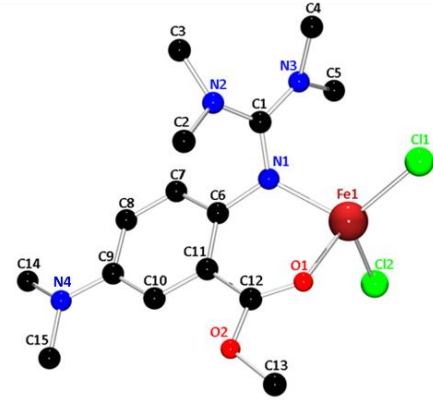
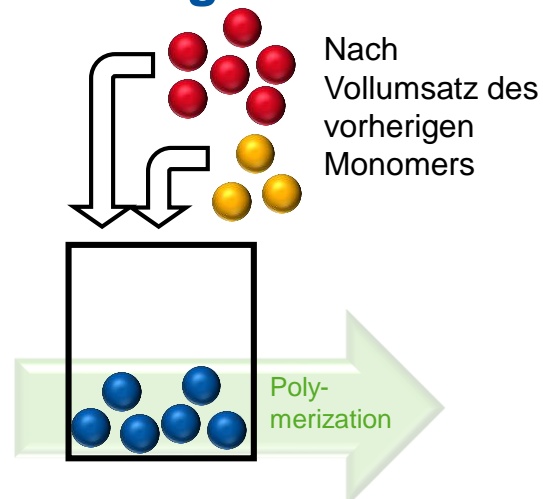
Katalysator für Copolymere



① Monomergemisch

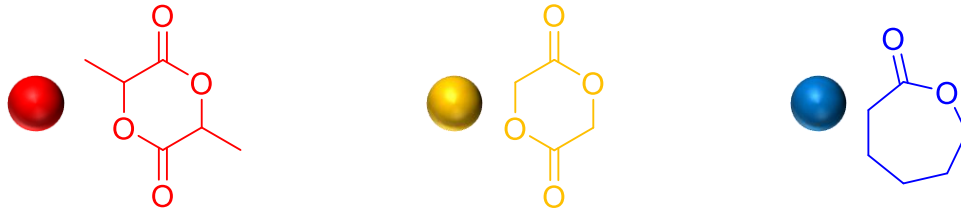


② Sequentielle Zugabe

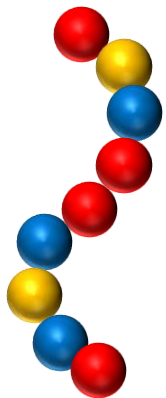


- Comonomere erweitern das Eigenschaftsspektrum von Kunststoffen
- Gleiche Funktionalität für Polymerisation über gleichen Mechanismus notwendig
- Katalysator ermöglicht Zugang zu verschiedenen Copolymer-Architekturen

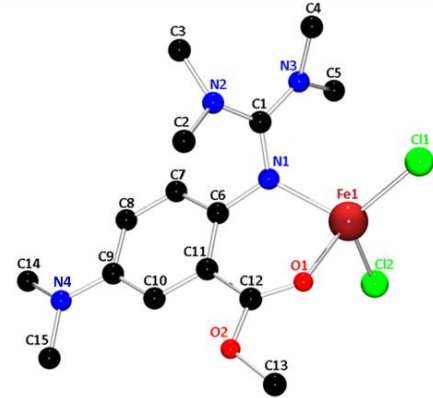
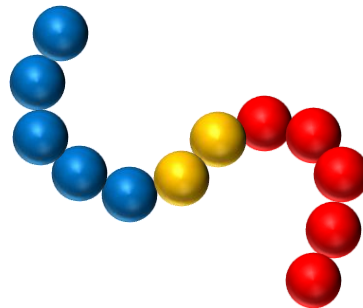
Katalysator für Copolymere



① Monomergemisch

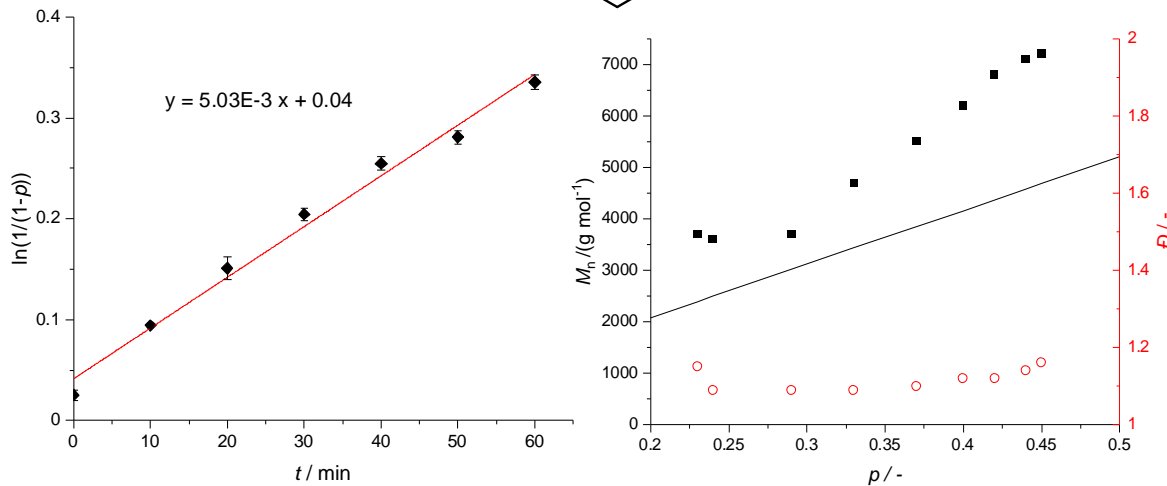
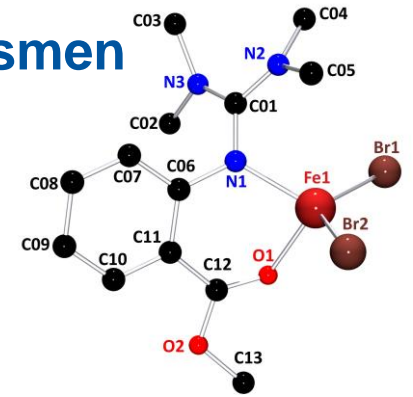
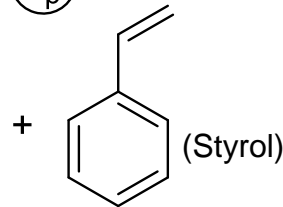
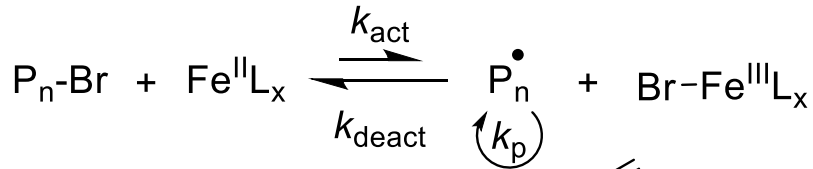


② Sequentielle Zugabe



- Comonomere erweitern das Eigenschaftsspektrum von Kunststoffen
- Gleiche Funktionalität für Polymerisation über gleichen Mechanismus notwendig
- Katalysator ermöglicht Zugang zu verschiedenen Copolymer-Architekturen

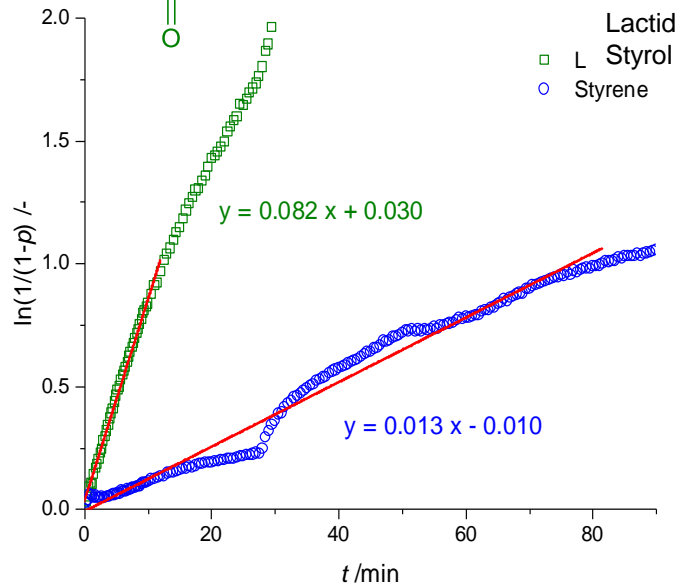
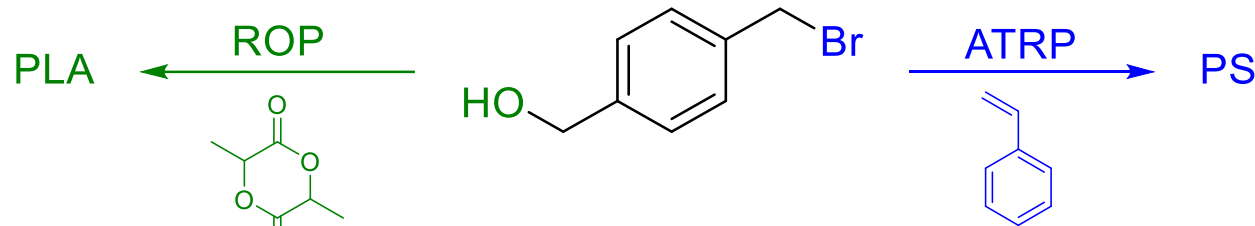
Katalysator für verschiedene Polymerisationsmechanismen



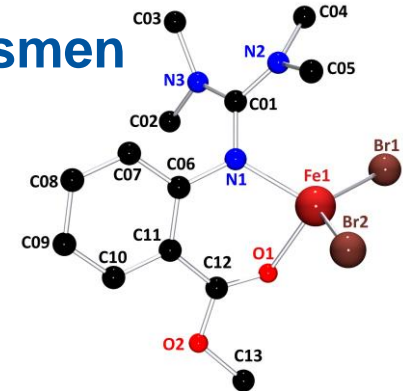
M/I = 100:1:1 (Styrol:BrBnOH:[FeBr₂(TMGasme)]),
110 °C, 800 rpm.

- Besonderheit: Eisenkatalysator kann verschiedene Polymerisationsmechanismen durchführen
- ATRP: Kontrolliert radikalische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol (PS)

Katalysator für verschiedene Polymerisationsmechanismen

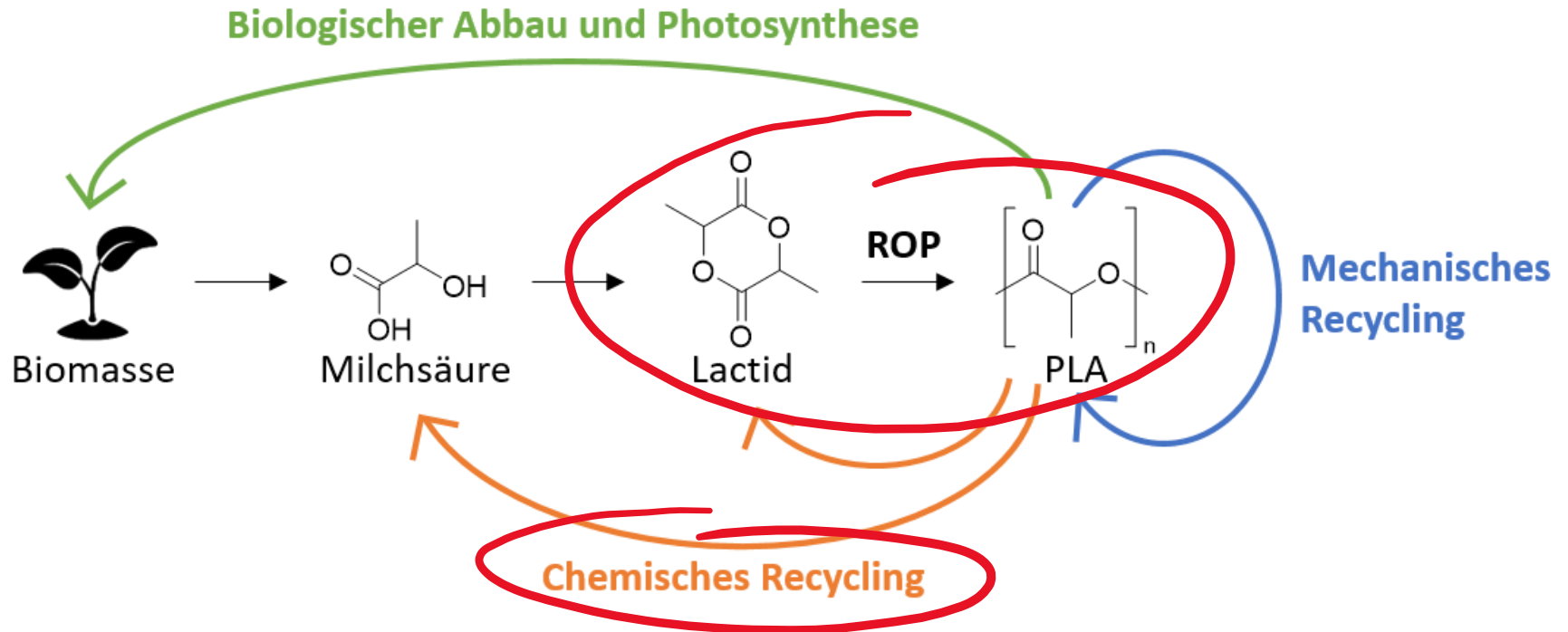


M/Col/Kat = 100+100:1:1 (Styrol+Lactid:BrBnOH:[FeBr₂(TMGasme)]),
 10 M in Toluol, 110 °C, 260rpm.



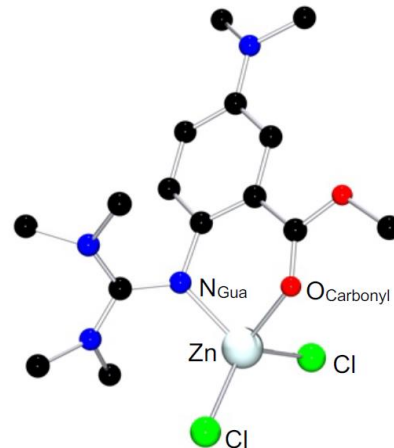
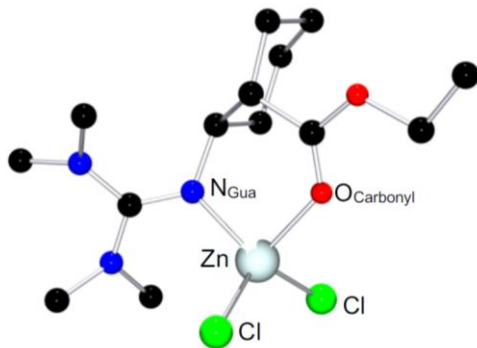
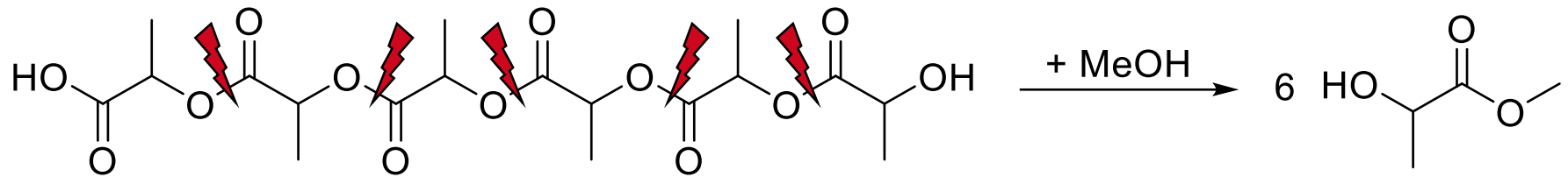
- Simultane Polymerisation von Lactid *via* ROP und Styrol *via* ATRP
- Bifunktionaler Initiator liefert Ausgangspunkt für beide Mechanismen
- Synthese von Blockcopolymeren in einem Eintopf-Verfahren

Polylactid: Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen



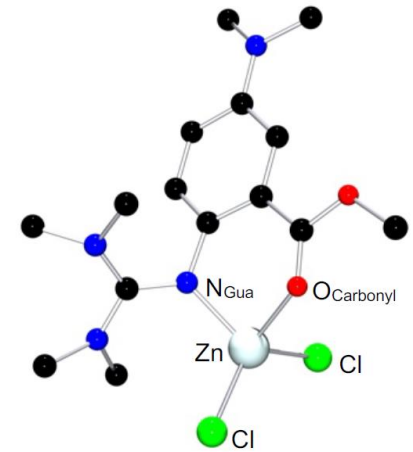
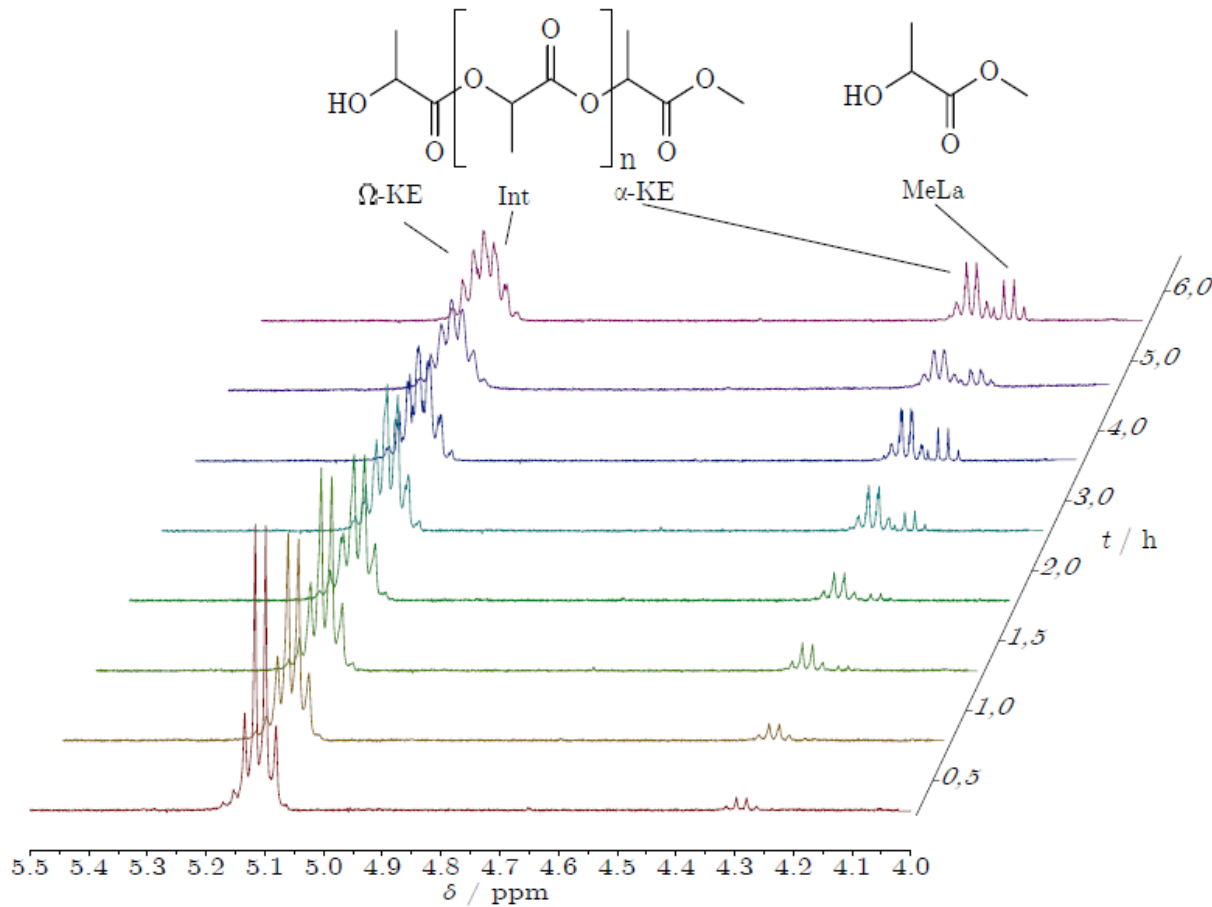
➔ Unsere Forschung: ROP und chemisches Recycling

Chemisches Recycling: Methanolyse

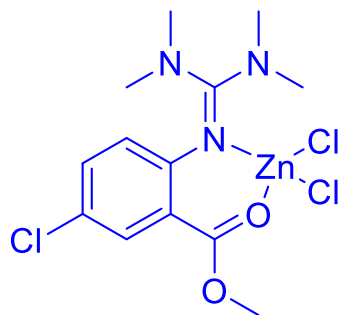


- Optimalerweise zurück zum Monomer, aktuell: Abbau des Polymers zu anderweitig verwendbaren Molekülen
- Methyllactat: „grünes“ Lösungsmittel
- Effizienz der Depolymerisation abhängig vom Katalysator

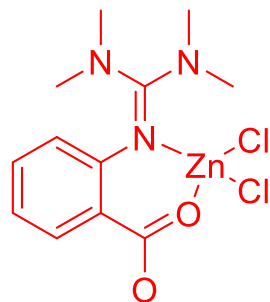
Chemisches Recycling: Methanolyse



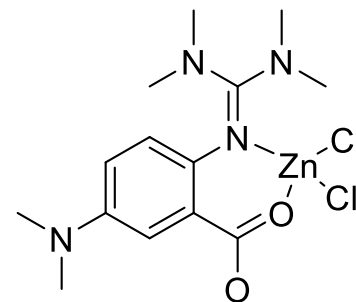
Structure-Reactivity Relationship of Guanidine Carboxy Zn Complexes



$[ZnCl_2(TMGS5Clasme)]$

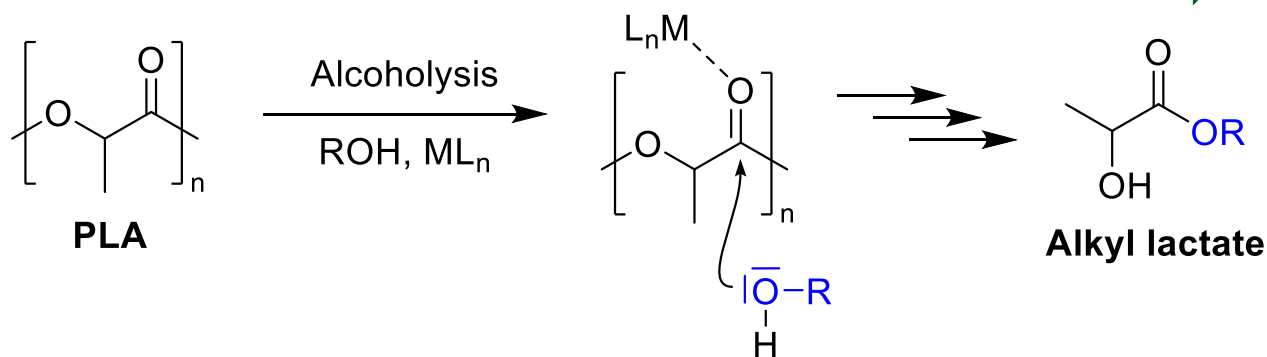


$[ZnCl_2(TMGSasme)]$

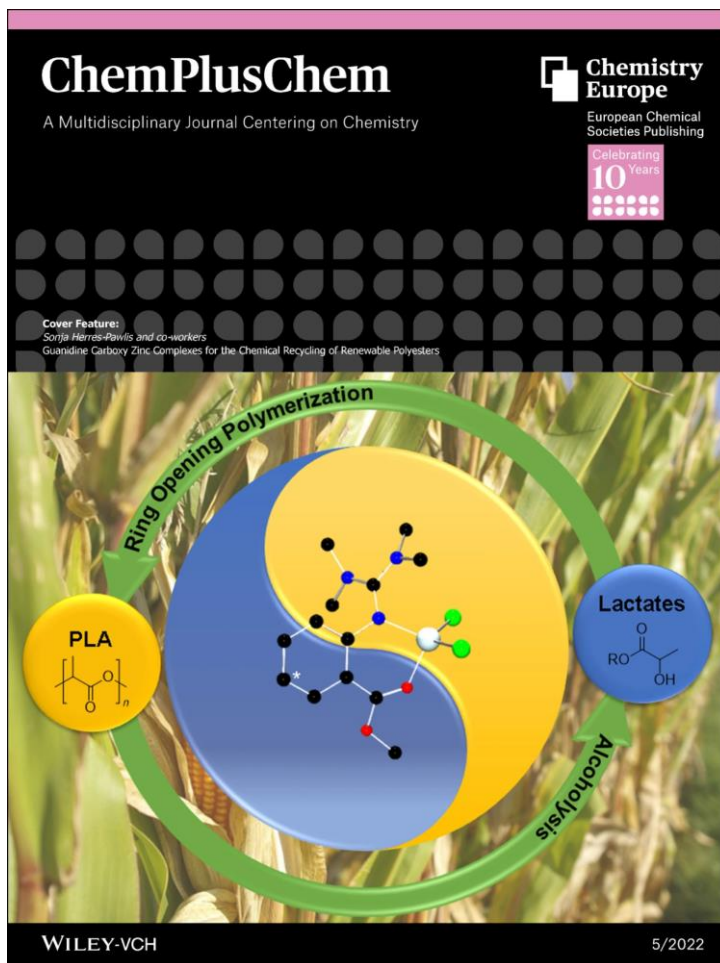


$[ZnCl_2(TMGS5NMe_2asme)]$

Complex Stability and Reactivity

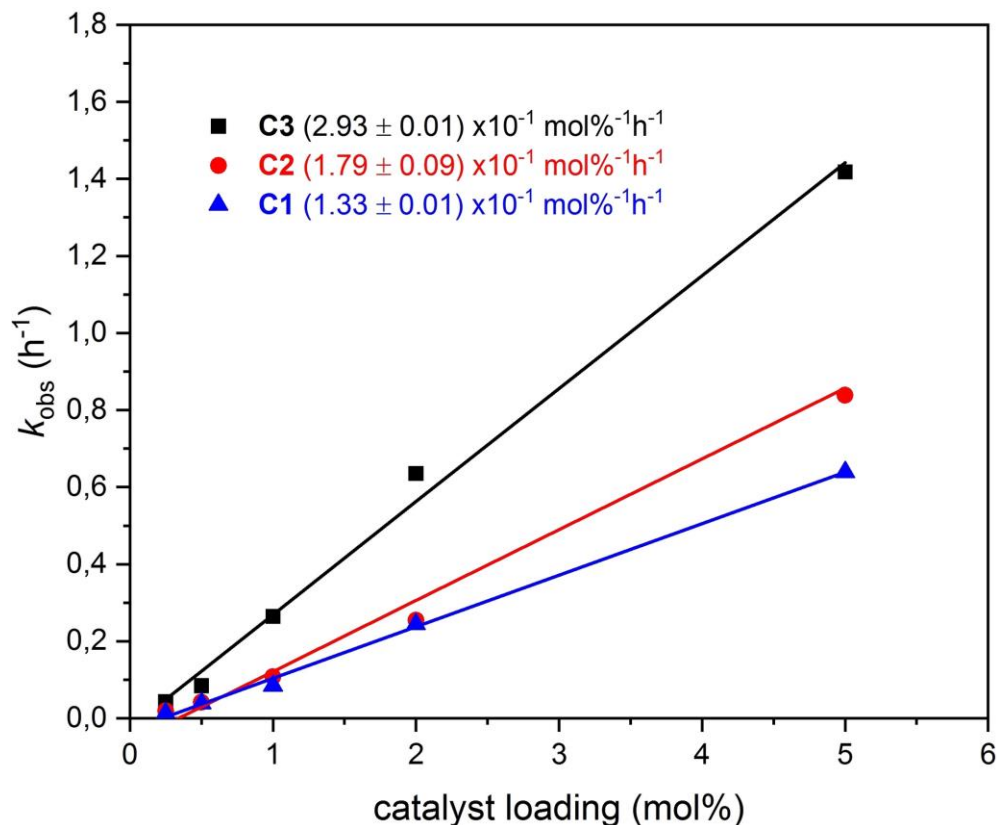


Structure-Reactivity Relationship of Guanidine Carboxy Zn Complexes

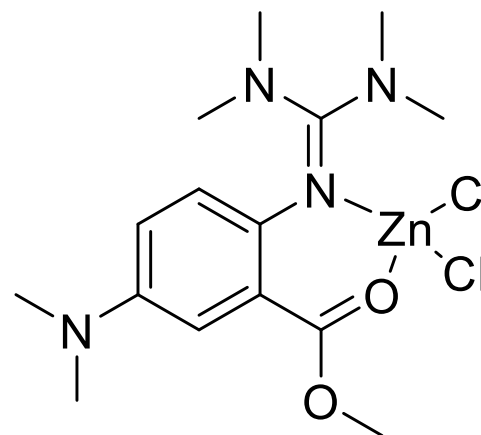


Alcoholysis with Guanidine Zn Catalysts

Structure-Reactivity Relationship of Guanidine Carboxy Zn Complexes



Plot of k_{obs} vs. catalyst loading for **C1** (blue triangles) **C2** (red dots) and **Zn1** (black rectangles).



$[\text{ZnCl}_2(\text{TMG5NMe}_2\text{asme})]$ (**Zn1**)

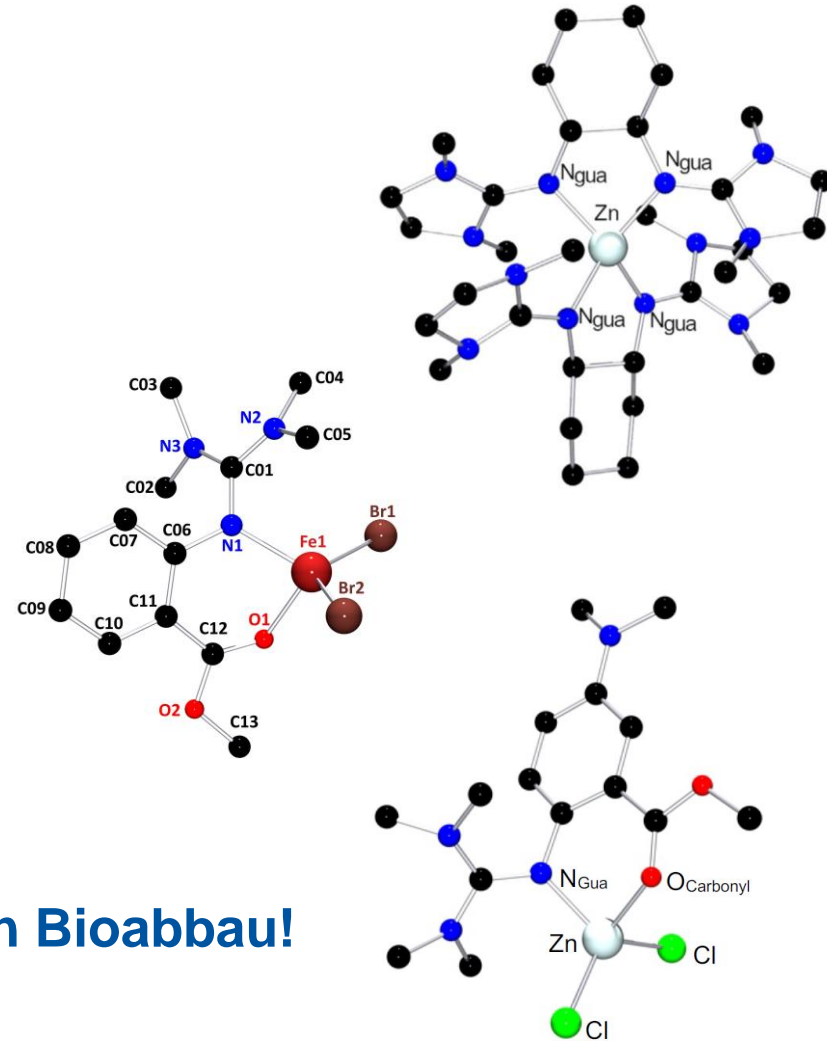
ROP von Lactid zu PLA

- Hochaktive Katalysatoren unter industriell relevanten Bedingungen
- Erweitertes Eigenschaftsspektrum zugänglich durch Comonomere
- Neue Synthesewege durch multimechanistische Polymerisationen

Chemisches Recycling

- Polymerisationskatalysatoren können optimalerweise auch für das chemische Recycling eingesetzt werden

Biokunststoffe zu wertvoll für einfachen Bioabbau!



Chemie als Schlüssel zur Nachhaltigkeit



Danksagung

Tabea Becker

Lisa Burkhart

Christian Conrads

Martin Fuchs

Alina Hermann

Dr. Ruth Rittinghaus

Dr. Alexander Hoffmann



<https://www.bioac.ac.rwth-aachen.de/>



@HerresLab



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Weiterer Lesestoff (open access zugänglich)

M. Schäfer, S. Herres-Pawlis, ChemPlusChem 2020, 85, 1044

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.202000252>