

University of Groningen

## Enzymatic synthesis of furan-based polymers

Maniar, Dina

DOI:  
[10.33612/diss.97973091](https://doi.org/10.33612/diss.97973091)

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*  
2019

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*  
Maniar, D. (2019). *Enzymatic synthesis of furan-based polymers*. Rijksuniversiteit Groningen.  
<https://doi.org/10.33612/diss.97973091>

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Summary

The production and application of synthetic polymers have risen exponentially over the past 50 years. This is mainly owing to the fact, that polymers provide many societal benefits including those positively connected to sustainability; such as lightweight transportation to reduce fuel consumption and membranes for efficient water purification. However, one major issue many synthetic polymers share is that they are derived from nonrenewable resources. Aside from that, massive energy consumption in the production, as well as polymer disposal issues, have become major threats to our environment. In this regard, the production of polymers from biobased building blocks through enzymatic polymerization becomes an irresistible solution.

Within a large variety of biobased building blocks, furan derivatives and furan chemistry occupy a special position in polymer chemistry. The similarity between furan and phenyl rings opens an opportunity to a biobased alternative for phenyl-based polymers. 2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) is a highly promising biobased furan monomer, which already provided useful polymers i.e polyethylene furanoate (PEF). However, there is one major drawback, which limits the potential of FDCA: the decarboxylation occurring while polymerization of this monomer.

Enzymatic polymerization, in this respect, has shown the ability to solve this problem by providing mild reaction conditions that can prevent the side reactions. The development of enzymatic polymerizations started decades ago and is still in progress until now. Interestingly, even though many studies reported the use of enzymatic routes in the synthesis of aliphatic polymers, there is a limited amount of reports on enzymatic synthesis of (semi-)aromatic polymers. Therefore, the aim of this thesis is the further development of enzymatic routes for the production of various novel furan polymers with versatile properties.

**Chapter 1** begins by highlighting the theoretical dimension of the research. A brief introduction into biobased polymers with special attention to furan polymers is given. This includes the derivation of furan building blocks from renewable resources and their polymerization routes. Following that, an overview of the recent developments in the field of enzymatic polymerization is discussed.

FDCA-based semi-aromatic polyamides are novel biobased alternatives to fossil-based semi-aromatic polyamides (polyphthalamides) that have a broad commercial interest as engineering thermoplastics and high-performance materials. In **Chapter 2**, we extend the application of enzymatic polymerization to the synthesis of FDCA-based semi-aromatic polyamides. A series of these polyamides is successfully produced through Novozym®435 (N435, an immobilized form of *Candida antarctica* lipase B (CALB))-catalyzed polycondensation of (potentially) biobased dimethyl 2,5-furandicarboxylate (DMFDCA) with aliphatic diamines differing in chain length (C4 - C12). Using a one-stage method at 90 °C in toluene, relatively high molecular weight polyamides with  $\overline{M}_w$  ranging from 15800 to 48300 g mol<sup>-1</sup> were obtained. We found that N435 shows the highest selectivity towards 1,8-octanediamine (C8). The kinetics study suggests that phase separation of FDCA-based oligoamides/polyamides takes place in the early stage of polymerization, then the isolated products undergo an enzyme-catalyzed solid-state polymerization. Furthermore, we observed that the FDCA-based semi-aromatic polyamides produced from the enzymatic polymerizations possess similar thermal stability compared to the FDCA-based and TPA-based counterparts obtained *via* conventional approaches.

For the development of sustainable functional materials, it is even more appealing to explore novel FDCA-based polyamides with added functionality. In **Chapter 3**, a set of FDCA-based heteroatom polyamides was successfully produced by N435-catalyzed polymerization of biobased DMFDCA with (potentially

biobased) heteroatom diamines, namely 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamine (DODA), diethylenetriamine (DETA), and 3,3'-ethylenediiminodipropylamine (EDDA). It is apparent that, among the tested heteroatom diamines, N435 shows the highest catalytic activity towards DODA. Furthermore, to assess the possibility of a greener polymerization route, we performed the enzymatic polymerization in bulk and compared it to the toluene-based synthesis. The result shows that higher molecular weight products can be achieved from the reaction in bulk. We also find that all obtained FDCA-based heteroatom polyamides are amorphous materials with a relatively high thermal stability (up to 432°C), and with glass transition temperatures ( $T_g$ ) ranging from 41-107 °C.

Enzymatic polymerization can also be used to synthesize different semi-aromatic furan-based polyesters from DMFDCA or 2,5-bis(hydroxymethyl)furan (BHMF). To further enhance the polyester properties, an increase of aromatic content through copolymerization can be an interesting approach. **Chapter 4** discusses the enzymatic copolymerization of DMFDCA, BHMF, aliphatic linear diols, and diacid ethyl esters. A series of furan-based copolyesters with  $\overline{M}_w$  up to 35000 g mol<sup>-1</sup> was successfully obtained. The synthetic mechanism was evaluated via the variation of aliphatic linear monomers and their feed compositions. A significant decrease in molecular weight was observed when the aliphatic monomers were changed from diols to diacid ethyl esters, which led us to propose a CALB-catalyzed copolymerization mechanism of the furan copolyester formation. Compared to their furan-based polyester counterparts, all copolyesters reported herein display similar thermal decomposition profiles. Interestingly, we also observe that the presence of the fully aromatic segment in the main chain hinders the crystallinity of the furan-based copolyesters.

The results in **Chapter 2-4** indicate that the achieved molecular weights not only depend on the enzyme specificity but are also greatly limited by the low solubility of the furan polymers

in the reaction mixture. With a combination of polyester and polyamide features, poly(ester amide)s typically possess better solubility compared to polyamides. They are also known to show good thermo-mechanical behavior, biocompatibility, and biodegradation. These properties make them appealing for use in biomedical applications or as high-performance polymers with reduced environmental impact. Therefore, owing to the above-mentioned aspects, we designed an enzymatic synthesis pathway for the production of furanic-aliphatic poly(ester amide)s (PEAFs) in **Chapter 5**. Different PEAFs were successfully synthesized from enzymatic polycondensation of DMFDCA with aliphatic diols, diamines (first approach) or amino alcohols (second approach). It appears that both synthetic approaches yielded PEAFs with comparable weight-average degree of polymerization ( $\overline{DP}_w$ ), while the number-average degree of polymerization ( $\overline{DP}_n$ ) of the first approach is marginally higher. In addition, we further enhance the sustainability of the entire process by performing the polymerization in an ionic liquid (IL) – BMIMPF<sub>6</sub>. Compared to toluene, the tested IL still gives products with similar characteristics, e.g. thermal properties. The poly(ester amide)s start to decompose at a temperature around 390 °C, display a  $T_m$  of around 77 – 140 °C and a  $T_g$  of around 11 – 46 °C.

To conclude, we believe that this thesis will play an integral role to push the transition from fossil- to bio-based polymers with a focus on an environmentally friendly synthetic route. Given the green nature and robustness of enzymatic polymerizations, this pathway shows enormous potential to be applied for the synthesis of various other biobased polymers and to ensure the future development of sustainable polymers.

## Samenvatting

De productie en toepassing van synthetische polymeren is de afgelopen 50 jaar exponentieel toegenomen. Dit komt voornamelijk door het feit dat polymeren veel maatschappelijke voordelen bieden, waaronder die een positieve bijdrage leveren aan duurzaamheid, zoals lichtgewicht transport om brandstofverbruik te verminderen en membranen voor efficiënte waterzuivering. Een groot probleem is echter dat veel synthetische polymeren worden gemaakt uit niet-hernieuwbare bronnen. Afgezien daarvan vormen zowel het enorme energieverbruik bij de productie van de polymeren, als de problemen die ontstaan bij de afvalverwerking, grote bedreigingen voor ons milieu. In dat opzicht biedt de enzymatische synthese van polymeren uit duurzame grondstoffen een onweerstaanbare oplossing.

Uit een grote verscheidenheid aan duurzame grondstoffen spelen furaanderivaten een belangrijke rol binnen de polymeerchemie. De overeenkomsten tussen furaan- en fenylingen bieden een kans om een biobased alternatief te bedenken voor op fenyl gebaseerde polymeren. 2,5-Furaandicarbonzuur (FDCA) is een veelbelovend biobased furaanmonomeer dat al bruikbare polymeren heeft opgeleverd, bijvoorbeeld polyethyleenfuranoaat (PEF). Er is echter een belangrijk nadeel dat het potentieel van FDCA beperkt: de decarboxylering die optreedt tijdens de polymerisatie van het monomeer.

Enzymatische polymerisatie heeft aangetoond dit probleem te kunnen oplossen door milde reactieomstandigheden te gebruiken die de nevenreacties kunnen voorkomen. De ontwikkeling van enzymatische polymerisaties is decennia geleden begonnen en is nog steeds actueel. Interessant is dat er veel onderzoeken zijn die het gebruik van enzymatische routes

rapporteren voor de synthese van alifatische polymeren, maar dat het aantal publicaties over enzymatische synthese van (half-)aromatische polymeren beperkt is. Het doel van dit proefschrift is daarom de verdere ontwikkeling van enzymatische routes voor de productie van verschillende nieuwe furaanpolymeren met veelzijdige eigenschappen.

**Hoofdstuk 1** begint met het aanstippen van de theoretisch achtergrond van het onderzoek. Een korte introductie over biobased polymeren wordt gegeven, met in het bijzonder aandacht voor furaanpolymeren. Er wordt ingegaan op zowel de herkomst van furaanbouwstenen uit hernieuwbare bronnen, als op de polymerisatieroutes. Daarna wordt er een overzicht gegeven van de recente ontwikkelingen op het gebied van enzymatische polymerisatie.

Semi-aromatische polyamiden gebaseerd op FDCA vormen een biobased alternatief voor de semi-aromatische polyamiden verkregen uit fossiele bronnen (polyftalamiden), die van groot commercieel belang zijn als technische en high-performance kunststoffen. In **Hoofdstuk 2** breiden we de toepassing van enzymatische polymerisatie uit naar de synthese van op FDCA-gebaseerde semi-aromatische polyamiden. Een reeks van verschillende polyamiden werd met succes gesynthetiseerd door polycondensatiereacties tussen dimethyl 2,5-furaandicarboxylaate (DMFDCA, een potentieel biobased monomeer) en alifatische diaminen van verschillende ketenlengtes (C4 - C12). Novozym®435 (N435, een geïmmobiliseerde vorm van *Candida antarctica* lipase B (CALB)) werd als katalysator gebruikt. Door gebruik te maken van een eenstaps-methode bij 90 °C in toluen, werden polyamiden verkregen met een relatief hoog molecuulgewicht  $\overline{M}_w$  variërend van 15800 tot 48300 g mol<sup>-1</sup>. N435 vertoonde de hoogste selectiviteit voor 1,8-octaandiamine (C8). De kinetiekstudie suggereert dat fasescheiding van de op FDCA-gebaseerde oligoamiden/polyamiden al in een vroege fase van de

polymerisatie optreedt, waarna de geïsoleerde producten een enzym gekatalyseerde vaste-stof polymerisatie ondergaan. Verder hebben we waargenomen dat de *via* enzymatische polymerisatie verkregen half-aromatische polyamiden met FDCA als basis, een vergelijkbare thermische stabiliteit bezitten wanneer men die vergelijkt met polyamiden op basis van FDCA of TPA verkregen *via* conventionele methoden.

Voor de verdere ontwikkeling van duurzame functionele materialen is het aantrekkelijk om nieuwe polyamiden met toegevoegde functionaliteiten te gaan verkennen, waarbij FDCA nog steeds de basis vormt. In **Hoofdstuk 3** werden verschillende heteroatoompolyamiden succesvol gesynthetiseerd *via* een N435-gekatalyseerde polymerisatie van biobased DMFDCA met verschillende heteroatoomdiamines, namelijk 4,9-dioxa-1,12-dodecaandiamine (DODA), diethyleentriamine (DETA) en 3,3'-ethyleendiiminodipropylamine (EDDA). Van de geteste heteroatoomdiamines vertoont N435 de hoogste katalytische activiteit voor DODA. Om de mogelijkheid van een groenere polymerisatieroute te onderzoeken hebben we bovendien de enzymatische polymerisatie uitgevoerd in bulk en die vergeleken met de resultaten voor synthese in toluen. Hieruit is gebleken dat met bulkpolymerisatie (massapolymerisatie) hogere molecuulgewichten kunnen worden bereikt. Alle verkregen heteroatoompolyamiden bleken amorfe materialen te zijn met een relatief hoge thermische stabiliteit (tot 432 °C) en met glasovergangstemperaturen ( $T_g$ ) variërend van 41-107 °C.

Enzymatische polymerisatie kan ook worden ingezet voor de synthese van verschillende half-aromatische, op furaan gebaseerde polyesters. DMFDCA of 2,5-bis(hydroxymethyl)furaan (BHMF) kunnen gebruikt worden als bouwstenen. Om de eigenschappen van polyesters te verbeteren, kan een verhoging van het aromatische gehalte door copolymerisatie een interessante benadering zijn. **Hoofdstuk 4** bespreekt de enzymatische copolymerisatie van DMFDCA met



BHMF en lineaire alifatische diolen of dizuurethylesters. Een reeks van op furaan gebaseerde copolyesters met molecuulgewichten  $\overline{M}_w$  tot 35000 g mol<sup>-1</sup> werd met succes verkregen. Het synthetisch mechanisme werd geëvalueerd door verschillende lineaire alifatische monomeren te gebruiken en door de toegevoegde hoeveelheid daarvan te variëren. Een significante afname in molecuulgewicht werd waargenomen wanneer werd overgegaan van diolen op dizuurethylesters. Op basis hiervan verwachten wij dat het copolymerisatiemechanisme gekatalyseerd wordt door CALB. In vergelijking met de lagere furaan-houdende polyesters, vertonen alle hierin gerapporteerde copolyesters vergelijkbare thermische ontledingsprofielen. Daarnaast vonden we dat de aanwezigheid van volledig aromatische segmenten in de hoofdketen de kristalliniteit van de copolyesters belemmert.

De resultaten in **Hoofdstukken 2-4** laten zien dat de verkregen molecuulgewichten niet alleen afhankelijk zijn van de enzymspecificiteit, maar ook sterk worden beperkt door de lage oplosbaarheid van de furaanpolymeren in het reactiemengsel. Met een combinatie van polyester- en polyamidekenmerken, zijn poly(esteramide)n over het algemeen beter oplosbaar dan polyamiden. Zij staan ook bekend om hun goede thermomechanische gedrag, biocompatibiliteit en biologische afbreekbaarheid. Deze eigenschappen maken hen aantrekkelijk voor het gebruik in biomedische toepassingen of voor high-performance kunststoffen die een lagere impact hebben op het milieu. Gezien de bovengenoemde aspecten, hebben we in **Hoofdstuk 5** een enzymatische syntheseroute ontworpen voor de productie van op furaan gebaseerde poly(esteramide)n (PEAF). Verschillende PEAF werden met succes gesynthetiseerd uit enzymatische polycondensaties van DMFDCA met alifatische diolen en diamines (eerste benadering) of met aminoalcoholen (tweede benadering). Het lijkt erop dat beide synthetische benaderingen PEAF opleverden met een vergelijkbare

gewichtsgemiddelde polymerisatiegraad ( $\overline{DP_w}$ ), terwijl de aantalgemiddelde polymerisatiegraad ( $\overline{DP_n}$ ) van de eerste benadering marginaal hoger was. Bovendien hebben we het proces duurzamer gemaakt door de polymerisatie uit te voeren in een ionische vloeistof – BMIMPF<sub>6</sub>. In vergelijking met toluen geeft BMIMPF<sub>6</sub> nog steeds producten met vergelijkbare karakteristieken, zoals de thermische eigenschappen. De poly(esteramide)n beginnen te ontleden bij een temperatuur van ongeveer 390 °C, vertonen een  $T_m$  van ongeveer 77 - 140 °C en een  $T_g$  van ongeveer 11 - 46 °C.

Tot slot zijn we van mening dat dit proefschrift een belangrijke rol zal spelen om een transitie te bewerkstelligen van fossiele grondstoffen naar biobased grondstoffen voor de productie van polymeren, waarbij de focus ligt op een milieuvriendelijke syntheroute. Gezien de groene aard en robuustheid van enzymatische polymerisaties, biedt deze route een enorm potentieel om te worden toegepast voor de synthese van andere biobased polymeren en om de toekomstige ontwikkeling van duurzame polymeren te garanderen.