

Environmental and sustainability issues catalyze our efforts to replace traditional polymer additives with biobased alternatives

Poly lactide is a very interesting, degradable and biobased material. Poly lactide (polylactid acid, PLA) is derived from renewable resources, such as corn, starch and sugar cane; it is considered biodegradable and compostable. PLA is a thermoplastic, high-strength, high modulus polyester, suitable for manufacturing articles for use in both the biocompatible/bioabsorbable medical device market [Pawar et al. 2014], and the industrial packaging field [Arrieta et al. 2014]. It is long known for its use in the fabrication of various food contact articles [Conn et al. 1995].

Plasticization of the plastic is, however, required to overcome the inherent brittleness of PLA [Anderson et al. 2008]. Plasticizers such as phthalate esters, adipate esters, and ... have long been known for their effectiveness in enhancing the flexibility of synthetic plastics such as polyvinyl chloride and epoxy resins. New types of plasticizers, compatible with bio-based plastics are now being developed. In the literature, reference is made to various plasticizers for PLA; these include cyclic lactides and oligolactic acid, polyethylene glycol monolaurate, citrate esters, as well as polymeric additives.

The migration of plasticizers from polymer products is a potential problem causing fast deterioration of material properties. Degradable materials require environmental sustainability of the additives; moreover, the effect of additives on the degradation rate is a major concern. As an example, lactide and oligolactic acid plasticizers are environmentally degradable, nontoxic additives known to function well as poly lactide plasticizers. However, they migrate rather easily in contact with aqueous solutions resulting eventually in a rigid material. Linear oligolactic acid also accelerates the hydrolysis of a PLA matrix. In contrast to this, the addition of hydrophobic citrate plasticizers stabilizes poly lactide matrices against hydrolysis — hydrophobicity is the physical property of a molecule that is repelled from water.

It is very obvious there are more than sufficient reasons to focus on migration resistant additives. Glucose is a common, renewable molecule and building block (monosaccharide) for several of the most abundant natural polymers (polysaccharides). The current increases in biomass utilization has made cellulose a promising, non-food resource for large-scale production. Cellulose is the most abundant biomass on the planet; it is the material in which most of the organic carbon on Earth is found and that we want to convert back into simple sugars (e.g. glucose) and, if required, into ethanol (biofuel).

The purpose of a recent investigation by Yang & Hakkarainen [2015] was to develop novel bioplasticizers, that do not compromise the green, biodegradable, and sustainable nature of poly lactide materials. Hence, these scientists focused on glucose ester plasticizers. The plasticizers were evaluated with respect to their miscibility with PLA, plasticization efficiency, and migration resistance. Emphasis was on three glucose hexanoate esters with different

degrees of substitution. Additionally, PLA was blended with two model saccharide esters, glucose pentaacetate, and sucrose octaacetate.

Glucose hexanoate esters with different degrees of substitution, i.e. different numbers of hexanoate units replacing hydrogen atoms (Figure 1), were synthesized and demonstrated to be promising bioplasticizers for PLA. The addition of glucose esters decreased the glass transition temperature — when a polymer is cooled below this temperature, it becomes hard and brittle, like glass — and improved the elongation of PLA films in comparison with plain PLA and PLA plasticized with model glucose and sucrose acetates.

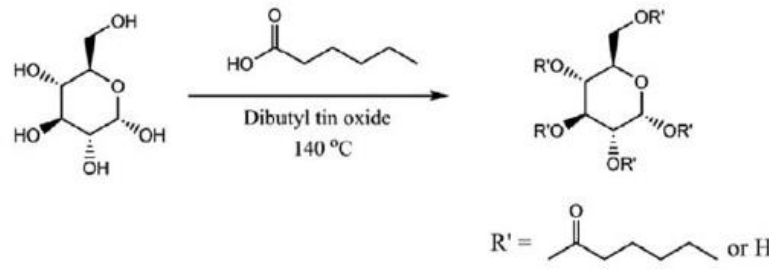


Figure 1. Hexanoate structure

Additionally, the migration resistance of the glucose hexanoate esters was superior in comparison with the model saccharide acetates. The migration resistance increased with increasing degree of substitution. Glucose hexanoate esters, especially the ones with higher degrees of substitution, are more hydrophobic than glucose pentaacetate and sucrose octaacetate; this increases the migration resistance compared to glucose pentaacetate and sucrose octaacetate. Moreover, the acetate groups are more easily hydrolyzed due to their more hydrophilic nature and lower steric hindrance around the ester groups — steric hindrance occurs when the large size of groups within a molecule prevents chemical reactions that do occur in related molecules with smaller groups.

Current research focuses on design, synthesis, and improvement of stable and degradable polymers with sustainable profile for future application in biomedical, engineering and packaging materials. The new polymers should have good long-term properties, and at the same time they should be made from both renewable as well as traditional resources. Moreover, the degree of degradation, degradation mechanisms and products, all play a vital role for the interaction of polymeric materials with the environment.

The forces of globalization have changed the world fundamentally, and this change has accelerated in recent decades. Our globalized world faces new complex challenges such as climate change, environmental degradation, poverty, pandemics and economic crises. To this end, more and more attention is to be devoted to sustainability and safety. Even the small efforts should not go unnoticed!

References

Anderson et al. [2008]. Toughening Polylactide, *Polymer Reviews* 48, 1, 85 - 108

Arrieta et al. [2014]. Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging application, *European Polymer Journal* 50, 255 – 270

Conn et al. [1995]. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer, *Food Chemistry and Toxicology* 33, 4, 273 - 283.

Pawar et al. [2014]. Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid), *Recent Patents on Regenerative Medicine* 4, 40 – 51

Yang & Hakkarainen [2015]. Migration resistant glucose esters as bioplasticizers for polylactide, *Journal of Applied Polymer Science* in press

Milieu- en duurzaamheidskwesies versnellen onze inspanningen om traditionele kunststofadditieven door bio alternatieven te vervangen

Poly lactide is een zeer interessant, degradeerbaar bio materiaal. Poly lactide (*polylactic acid* of polymelkzuur, PLA) wordt verkregen uit hernieuwbare bronnen zoals mais, zetmeel en suikerriet; het wordt bestempeld als biodegradeerbaar en composteerbaar. PLA is een thermoplast, een polyester met grote stevigheid en modulus, dat geschikt is voor de aanmaak van gebruiksvoorwerpen voor de markt van de biocompatibele/bioabsorbeerbare *medical devices* [Pawar et al. 2014] evenals voor industriële verpakkingen [Arrieta et al. 2014]. Het is al lang bekend voor zijn toepassing in voedingscontact- voorwerpen [Conn et al. 1995].

Om de inherente broosheid van PLA te onderdrukken moet men bij de synthese van deze kunststof gebruik maken van weekmakers [Anderson et al. 2008]. Ftalaatesters, adipaaatesters en ... zijn trouwens al langer gekend, omdat ze op efficiënte manier de flexibiliteit van synthetische kunststoffen zoals polyvinylchloride en epoxyharsen verbeteren. Nieuwere types, die compatibel zijn met bioplastics, worden nu ontwikkeld. In de literatuur wordt er melding gemaakt van verschillende weekmakers voor PLA; deze omvatten onder andere cyclische lactides en oligomelkzuur, polyethyleenglycol monolauraat, citraatesters en eveneens polymerische additieven.

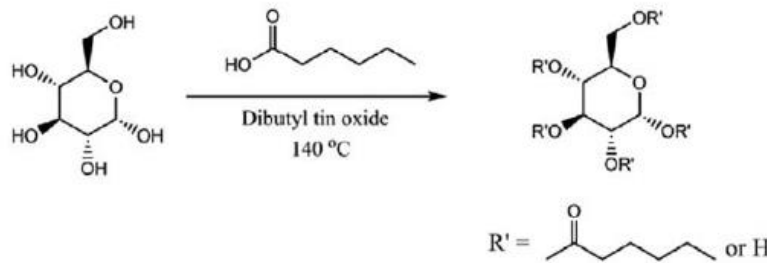
De migratie van weekmakers uit kunststoffen is een potentieel probleem dat een snelle verslechtering van de materiaaleigenschappen met zich meebrengt. Degradeerbaar materiaal vereist milieuduurzaamheid van de additieven; en bovendien is de invloed van de additieven op de degradatiesnelheid een groot probleem. Lactide en oligomelkzuur zijn b.v. weekmakers, die in het milieu afbreken; ze staan bekend als niet-toxische additieven die goed functioneren als weekmakers voor PLA. Maar ze migreren gemakkelijk in contact met waterige oplossingen en dat leidt uiteindelijk tot rigide materialen. Lineair oligomelkzuur versnelt ook de hydrolyse van de PLA-matrix. In tegenstelling hiermee stabiliseert de toevoeging van hydrofobe citraatweekmakers tegen hydrolyse — hydrofobiciteit is de fysische eigenschap van die moleculen die water afstoten.

Het is duidelijk dat er meer dan voldoende redenen zijn om de aandacht op migratie-resistente additieven te richten. Glucose komt veel voor; het is een hernieuwbare molecule en een bouwsteen (monosaccharide) van heel wat van de meest voorkomende natuurlijke polymeren (polysacchariden). De huidige toename in biomassaverbruik maken van cellulose een beloftevolle, non-food hulpbron voor grootproductie. Cellulose is de meest overvloedige biomassa op aarde; het overgrote deel van het organisch koolstof op aarde wordt in die vorm aangetroffen. Dat materiaal willen we opnieuw omzetten in eenvoudige suikers (b.v. glucose) of, wanneer vereist, in ethanol (brandstof).

De doelstelling van een recent onderzoek van Yang & Hakkarainen [2015] was de ontwikkeling van nieuwe bio-weekmakers, die geen afbreuk doen aan de groene, biodegradeerbare en duurzame aard van PLA-materiaal. Daarom spitsten de wetenschappers zich toe op weekmakers van glucose-esters. Die werden geëvalueerd op basis van hun mengbaarheid met PLA, hun

efficiëntie en hun weerstand tegen migratie. De nadruk lag op drie glucosehexanoaat-esters met verschillende substitutiegraad. Daarenboven werd PLA ook gemengd met twee modelsaccharide-esters, nl. glucosepentaacetaat en sucroseoctaacetaat.

Er werden glucosehexanoaat-esters met verschillende substitutiegraad, dit is met verschillende aantallen hexanoaateenheden ter vervanging van de waterstofatomen (Figuur 1), gesynthetiseerd en er werd vastgesteld dat ze veelbelovende bio-weekmakers zijn voor PLA. Toevoeging van glucose-esters verlaagt de glastransitietemperatuur — wanneer een kunststof tot onder deze temperatuur wordt afgekoeld, wordt ze hard en broos als glas — en verbetert de rekbaarheid van PLA-films in vergelijking met zuiver PLA of met PLA, dat de modelweekmakers glucose- en sucroseacetaten, bevat.



Figuur 1. Hexanoaat-structure

Overigens was de weerstand tegen migratie van de glucosehexanoaat-esters beter dan deze van saccharide-acetaten. De migrati weerstand nam toe met toenemende substitutiegraad. Glucosehexanoaat-esters, en vooral deze met een groter aantal substituties, zijn hydrofober dan glucose-pentaacetaat en sucrose-octaacetaat; dit leidt tot meer weerstand tegen migratie in vergelijking met glucose-pentaacetaat en sucrose-octaacetaat. Daar komt nog bij dat de acetaatgroepen gemakkelijker gehydrolyseerd kunnen worden ten gevolge van hun hydrofiele aard en lagere sterische hindering aan de estergroepen — sterische hindering treedt op wanneer de grote groepen in een molecule chemische reacties verhinderen die normaliter plaatsvinden in gelijkaardige moleculen met kleinere groepen.

Het huidig onderzoek richt zich op design, synthese en verbetering van stabiele en degradeerbare polymeren met een duurzaam profiel voor de toepassingen van de toekomst in biomedische, technische en verpakkingsmaterialen. De nieuwe polymeren moeten enerzijds goede lange termijneigenschappen hebben en anderzijds gemaakt zijn van zowel hernieuwbare als traditionele ingrediënten. Daarenboven, moeten de degradatiegraad, de degradatiemechanismen en producten een vitale rol spelen in de interacties tussen kunststofmaterialen en milieu.

De krachten van de globalisering hebben de wereld fundamenteel veranderd en deze verandering is versneld in de afgelopen decennia. Onze geglobaliseerde wereld staan nieuwe complexe uitdagingen te wachten: klimaatverandering, aantasting van het milieu, armoede, pandemieën en economische crises. Er moet dus meer en meer aandacht worden besteed aan duurzaamheid en veiligheid. Zelfs de kleine inspanningen moeten niet onopgemerkt blijven!

References

Anderson et al. [2008]. Toughening Polylactide, *Polymer Reviews* 48, 1, 85 - 108

Arrieta et al. [2014]. Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging application, *European Polymer Journal* 50, 255 - 270

Pawar et al. [2014]. Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid), *Recent Patents on Regenerative Medicine* 4, 40 – 51

Yang & Hakkarainen [2015]. Migration resistant glucose esters as bioplasticizers for polylactide, *Journal of Applied Polymer Science* in press

Les questions de durabilité et d'environnement accélèrent nos efforts pour remplacer les additifs plastiques traditionnels par les alternatives bio

Le polylactide est un matériau bio, important et biodégradable. Le polylactide (PLA, l'acide polylactique) est obtenu à partir de ressources renouvelables comme le maïs, l'amidon et la canne à sucre. Il est considéré comme biodégradable et compostable. Le PLA est un thermoplastique, un polyester avec une grande rigidité et un module élevé. Il est très approprié pour la production d'ustensiles pour le marché des dispositifs médicaux biocompatibles/bioabsorbants [Pawar et al. 2014], ainsi que pour les emballages industriels [Arrieta et al. 2014]. Il est depuis longtemps connu pour son utilisation dans la fabrication d'articles pour contact alimentaire [Conn et al. 1995].

Pour surmonter la fragilité inhérente du PLA on fait appel à des plastifiants lors de la synthèse de ce plastique [Anderson et al. 2008]. Les esters de phtalate, les esters d'adipate et ... sont déjà connus depuis longtemps, car ils améliorent de façon efficace la flexibilité des plastiques synthétiques, tels le chlorure de polyvinyle et les résines époxy. Des types de plastifiant plus récents, compatibles avec les bioplastiques, sont en développement. Dans la littérature, on mentionne différents plastifiants pour le PLA; sont inclus entre autre l'acide lactique oligo et les lactides cycliques, le monolaurate de polyéthylène glycol, les esters de citrate et même les additifs polymériques.

La migration des plastifiants de matières plastiques est un problème potentiel qui mène à une détérioration rapide des propriétés du matériau. Le matériau dégradé exige la durabilité environnementale des additifs. En outre, l'effet des additifs sur la vitesse de dégradation est une préoccupation majeure. Le lactide et l'acide lactique oligo sont par exemple des plastifiants, qui se décomposent dans l'environnement; ils sont connus comme additifs non toxiques qui fonctionnent correctement en tant que plastifiants pour le PLA. Mais ils migrent facilement en contact avec des solutions aqueuses ce qui conduit finalement à des matériaux peu souples. L'acide lactique oligo linéaire accélère également l'hydrolyse de la matrice du PLA. En revanche, l'ajout de plastifiants citrate hydrophobes stabilise les matrices polylactide contre l'hydrolyse — l'hydrophobicité est la propriété physique de la molécule, qui est repoussée par l'eau

Il est très évident qu'ils existent de nombreuses raisons de se concentrer sur les additifs qui résistent à la migration. Le glucose est commun; c'est une molécule renouvelable et un bloc de construction (monosaccharide) pour plusieurs des polymères naturels les plus abondants (polysaccharides). Les augmentations actuelles de la consommation de biomasse font de la cellulose une ressource prometteuse, non-alimentaire pour la grande production. La cellulose est la biomasse la plus abondante sur terre. La grande majorité du carbone organique sur terre est trouvée sous cette forme et nous voulons le transformer en sucres simples (glucose, par exemple) ou, au besoin, en éthanol (carburant).

L'objectif d'une étude récente de Yang & Hakkarainen [2015] était le développement de nouveaux bio-plastifiants, qui ne compromettent pas la nature écologique, biodégradable et durable de la matière PLA. Par conséquent les scientifiques se sont concentrés sur les

plastifiants de type esters de glucose. Ceux-ci ont été évalués à base de leur compatibilité avec le PLA, leur efficacité et leur résistance à la migration. L'accent était mis sur trois esters glucose hexanoate avec différents degrés de substitution.

En outre, le PLA a également été mélangé avec deux esters modèle de saccharide, c. à.d. le pentaacétate de glucose et l'octaacétate de sucrose.

Des esters glucosehexanoates à différents degrés de substitution, c.à.d. un nombre différent d'éléments hexanoates qui remplacent les atomes d'hydrogène (Figure 1), ont été synthétisés. Il a été constaté qu'ils sont des bio-plastifiants prometteurs pour le PLA. L'ajout d'esters de glucose réduit la température de transition vitreuse — lorsqu'un plastique est refroidi en dessous de cette température, il devient dur et fragile comme le verre — et améliore l'élasticité des films en PLA en comparaison avec le PLA pure ou avec le PLA qui contient des plastifiants comme des acétates modèles de glucose et de sucrose.

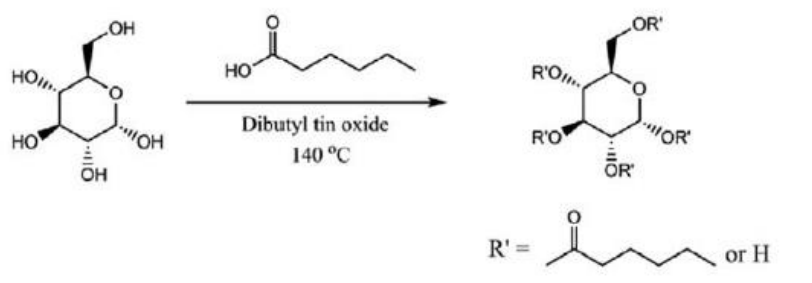


Figure 1. Structure hexanoate

En outre, la résistance à la migration des esters hexanoate de glucose était meilleure que celle des acétates de saccharide. La résistance à la migration augmentait avec l'augmentation du degré de substitution. Des esters hexanoate de glucose et surtout ceux avec un plus grand nombre de substitutions, sont plus hydrophobes que le pentaacétate de glucose et le octaacétate de sucrose; cela mène à plus de résistance à la migration en comparaison avec le pentaacétate de glucose et le octaacétate de sucrose. En outre, les groupes acétates peuvent être hydrolysés plus facilement en raison de leur nature hydrophile et un encombrement stérique aux groupes ester plus faible — un encombrement stérique se produit lorsque les grands groupes dans une molécule empêchent les réactions chimiques qui ont normalement lieu dans des molécules similaires avec des groupes plus petits.

Les recherches actuelles portent sur la conception, la synthèse et l'amélioration de polymères stables et biodégradables avec un profil durable pour des applications futures en matériaux biomédicaux, techniques et d'emballage. Les nouveaux polymères doivent d'une part avoir de bonnes caractéristiques à long terme et d'autre part, être produits d'ingrédients aussi bien renouvelables que traditionnels. En outre, le degré de dégradation, les mécanismes de dégradation et les produits doivent jouer un rôle vital dans les interactions entre les matières plastiques et l'environnement.

Les forces de la mondialisation ont changé fondamentalement le monde et ce changement s'est accéléré au cours des dernières décennies. Notre monde globalisé se retrouve devant de nouveaux défis complexes: les changements climatiques, la dégradation de l'environnement, la pauvreté, les pandémies et les crises économiques. Il faut donc, de plus en plus, attirer l'attention sur la durabilité et la sécurité. Même les petits efforts ne devraient pas passer inaperçus !

Références

Anderson et al. [2008]. Toughening Polylactide, *Polymer Reviews* 48, 1, 85 - 108

Arrieta et al. [2014]. Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging application, *European Polymer Journal* 50, 255 - 270

Pawar et al. [2014]. Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid), *Recent Patents on Regenerative Medicine* 4, 40 – 51

Yang & Hakkarainen [2015]. Migration resistant glucose esters as bioplasticizers for polylactide, *Journal of Applied Polymer Science* in press