

## Efficient chain extenders help recycle plastic food packaging

**Polyethylene terephthalate is a widely used and commonly recycled polymer.** Polyethylene terephthalate (PET) packaging exhibits a steady growth trend. PET is a plastic material which has found increasing applications within the packaging field. It is a simple long-chain polymer; its quasi inertness, together with other favorable physical properties, has made it particularly suitable for food packaging applications. Disposable bottles for mineral water, soft drinks, beer, and other alcoholic beverages are making a significant contribution to the high growth rates [ILSI 2000]. Moreover, as a result of the high number of post-consumer bottle returns, PET recycling is also booming [EFSA 2015]. Recycling of plastics contributes to the sustainability in two ways. It reduces the need for extraction of petroleum; and, logically, it also reduces the environmental cost of waste disposal.

PET degradation by hydrolysis down to the monomers or by thermal cleavage is well known [Hosseini et al. 2007]. It limits the ability to recycle PET to its original use though, since the molecular weight values of the recycled PET do not return to the level of virgin PET. The main reason is that PET is processed at temperatures around 300 C, where degradation reactions may be fast.

**Recently, methods have been devoted to develop chemical and mechanical means to enhance its properties.** The chemical methods chiefly invoke the use of di-functional or multi-functional chemical compounds: their aim is to rebuild molecular weight and physical properties of the degraded polymers by bridging their functionally terminated chains through a reaction, known as chain extension. Normally, these chain extension reactions can be carried out effectively in the melt phase in single or twin screw extruders operating at normal conditions.

Detailed investigation of the chain extension mechanisms is nowadays highly important. The substances tetraethyl orthosilicate (TEOS) and hexamethyldisilazane (HMDS) are used together as a chain extender for PET (and other polymers) to increase the molecular weight of the polymer after recycling. TEOS is intended to be used together with HMDS in a ratio of 97:3; this mixture is intended for use in recycled PET at concentrations of 0.12 % (w:w) and less.

**Final articles are intended for contact with all types of foodstuffs for long term storage at room temperature, with or without prior pasteurization at temperatures of ~70 C.** In Europe food contact materials are basically regulated under the Framework Regulation EC 1935/2004 on materials and articles intended to come into contact with food. This regulation clearly stipulates that materials and articles shall be manufactured in compliance with good manufacturing practice so that, under normal or foreseeable conditions of use, they do not transfer their constituents to food in quantities which could endanger human health.

Commission Regulation EU 10/2011 predominantly applies to materials and articles which are placed on the EU market and consist of plastics. But it also applies to plastic multi-layer materials and articles held together by adhesives or by other means; materials and articles that are printed and/or covered by a coating; plastic layers or plastic coatings, forming gaskets in caps and closures; and, finally, to plastic layers in multi-material multi-layer materials and articles. "Plastics" means polymers to which additives or other substances may have been added. A Union list of authorized substances was drawn up. This list contains monomers or other starting substances, additives, polymer production aids, and macromolecules obtained from microbial fermentation. TEOS and HMDS are currently not included in the positive list of EU Regulation 10/2011 and its amendments. But this does not mean that the substances cannot be used. Polymerization aids may indeed be used, but in compliance with the national legislation, the general requirements for technical quality, purity and the migration limits. Moreover, substances that affect the polymerization directly, such as the chain extenders, may occur in plastic materials and articles without going through an authorization procedure at EU level. This seems somewhat confusing and so it is. However, both the recycling processes as well as the chemicals which are not in the positive list, are evaluated by the European Food Safety Authority (EFSA).

EFSA received an application from the Ministry of Health, Welfare and Sport, the Netherlands, requesting an evaluation of the monomers TEOS and HMDS. The EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF) was asked to carry out an assessment of the risks related to the intended use of the substances and to deliver a scientific opinion.

**Tests for the specific migration of TEOS and HMDS were not carried out.** Instead, the residual content of the substances was determined in recycled PET, manufactured with the intended use level of the modifier mixture. The substances were not detected at the detection levels of 4 µg per 6 dm<sup>2</sup>. These observed results support that both substances do completely react with the polymer chains in the recycled PET.

The overall migration values for the modified PET and the virgin PET were also indistinguishable, both being at the detection level of 0.1 mg per dm<sup>2</sup>.

The EFSA-CEF Panel [2016], having considered the above mentioned data, concluded that the mixture composed of 97:3 TEOS and HMDS does not raise a safety concern for the consumer if it is used at ≤0.12 % by weight in recycled PET.

This European approval opens opportunities for recycled PET in new food packaging applications.

## References

EFSA CEF Panel [2015]. Scientific Opinion on the safety assessment of the process “General Plastic” used to recycle post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) into food contact materials. *EFSA Journal* 13, 11, 4284 – 4297

EFSA CEF Panel [2016]. Scientific Opinion on the safety assessment of the substances tetraethyl orthosilicate, CAS No. 78-10-4, and hexamethyldisilazane, CAS No. 999-97-3, for use in food contact materials, *EFSA Journal* 14, 1, 4337 - 4344

Hosseini et al. [2007]. Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science* 103, 2304 – 2309

ILSI [2000]. *Packaging Materials, 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications*, pp. 20

\*\*\*\*\*

## Efficiënte ketenverlengers helpen kunststoffen voedingsverpakkingen recycleren

**Polyethyleentereftalaat is een veel gebruikt en een vaak gerecycleerd polymeer.** Verpakkingen uit polyethyleentereftalaat (PET) vertonen een steeds maar toenemende trend. PET is een kunststof met steeds maar meer toepassingen in het domein van verpakkingen. Het polymeer is een eenvoudige lange keten; het is bijzonder geschikt voor verpakkingen van voeding omwille van zijn quasi-inertheid en nog een reeks andere gunstige fysische eigenschappen. Wegwerpflessen voor mineraal water, frisdrank, bier en andere alcoholische dranken leveren een belangrijke bijdrage aan de hoge groeicijfers [ILSI 2000]. En daar komt nog bij dat de recyclage loopt als een trein, omdat er heel veel flessen worden opgehaald na gebruik [EFSA 2015]. De recyclage van plastic draagt op twee manieren bij tot de duurzaamheid. Ze zorgt voor een vermindering van onze behoeften aan petroleum; en, ook logisch, zij zorgt voor een vermindering van de kosten voor afvalverwijdering, noodzakelijk voor het milieu.

De afbraak van PET door hydrolyse tot op het niveau van de monomeren of door thermische splitsing is goed gekend [Hosseini et al. 2007]. Dit beperkt echter de mogelijkheid om PET te recycleren tot zijn oorspronkelijk gebruik, omdat de moleculaire massa's van gerecycleerd PET niet terugkeren tot het niveau van virgin PET. Dit is in hoofdzaak te wijten aan de temperaturen van ongeveer 300 C, waarbij de afbraakreacties snel verlopen.

**Recent werden er methoden gewijd aan de ontwikkeling van chemische en mechanische middelen om de eigenschappen te verbeteren.** De chemische technieken doen vooral beroep op het gebruik van bifunctionele of multifunctionele chemische componenten: het is de bedoeling de moleculaire massa en de fysische eigenschappen van de afbraakpolymeren weer op te bouwen door de functioneel beëindigde ketens weer aan elkaar te knopen met een reactie, die men de ketenverlenging noemt. Normaliter, kunnen deze ketenverlengingen efficiënt uitgevoerd worden in de smeltfase in enkelvoudige of dubbele schroefextruders, die onder normale condities draaien.

Een grondige studie van de mechanismen van ketenverlenging is vandaag uitermate belangrijk. De stoffen tetraethylorthosilicaat (TEOS) en hexamethyldisilazaan (HMDS) worden samen gebruikt als ketenverlenger voor PET (en andere polymeren) om de moleculaire massa van het polymeer na de recyclage te verhogen. Het is de bedoeling TEOS te gebruiken samen met HMDS in een verhouding van 97:3; dit mengsel is bedoeld voor gebruik bij concentraties van 0.12 % (w:w) en minder.

**De finale voorwerpen zijn bedoeld voor contact met alle soorten voedingsproducten, voor langdurige opslag bij kamertemperatuur al dan niet met voorafgaandelijke pasteurisatie bij temperaturen van ~70 C.** In Europa zijn voedingscontactmaterialen in principe geregeld door de Kaderverordening EG 1935/2004 betreffende materialen en voorwerpen bestemd om met levensmiddelen in contact te komen. Deze verordening geeft duidelijk aan dat de materialen en

voorwerpen dienen vervaardigd te worden in overeenstemming met goede fabricagemethoden, zodat zij bij normaal of te verwachten gebruik geen bestanddelen afgeven aan de levensmiddelen in hoeveelheden, die voor de gezondheid van de mens gevaar kunnen opleveren.

De Verordening EU 10/2011 is hoofdzakelijk van toepassing op materialen en voorwerpen, die in de handel worden gebracht en uit kunststoffen bestaan. Maar ze is eveneens van toepassing op meerlaagse materialen en voorwerpen van kunststof, waarvan de lagen met lijmen of op een andere wijze aan elkaar zijn bevestigd; op materialen en voorwerpen, die bedrukt zijn en/of van een deklaag voorzien; op lagen of bekledingen van kunststof die dienen als pakking in doppen en sluitingen; en, tenslotte ook, op lagen van kunststof in meerlaagse, uit meerdere materialen bestaande materialen en voorwerpen. Onder “kunststoffen” wordt verstaan polymeren waaraan additieven of andere stoffen kunnen zijn toegevoegd. Hiervoor bestaat er een EU-lijst van toegelaten stoffen; deze lijst omvat monomeren en andere uitgangsstoffen, additieven, polymerisatiehulpmiddelen en ook macromoleculen die door microbiële fermentatie verkregen. TEOS en HMDS zijn momenteel niet opgenomen in de positieve lijst van Verordening EU 10/2011 en zijn amendementen. Maar dit betekent niet dat de stoffen niet mogen gebruikt worden. Polymerisatiehulpmiddelen mogen wel degelijk gebruikt worden, maar met inachtnaam van de nationale wetgeving, van de algemene vereisten betreffende technische kwaliteit, zuiverheid en van de migratielimieten. Méér nog, stoffen die de polymerisatie direct beïnvloeden — en daar zijn de ketenverlengers bij — mogen in materialen en voorwerpen van kunststof voorkomen zonder een toelatingsprocedure op EU-niveau te doorlopen. Dit lijkt enigszins verwarrend, en dat is het ook. Maar én de recyclageprocessen én de stoffen, die niet in de positieve lijst voorkomen, worden door de European Food Safety Authority (EFSA) geëvalueerd.

EFSA ontving een applicatie van het Nederlandse Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport met het verzoek de monomeren TEOS en HMDS te evalueren. Het EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF) werd gevraagd een risico-evaluatie uit te voeren met betrekking tot het beoogde gebruik van deze stoffen en ook een wetenschappelijk advies uit te brengen.

**Specifieke migratietesten voor TEOS en HMDS werden niet uitgevoerd.** In de plaats daarvan bepaalde men hun residuele inhoud in gerecycleerd PET, dat werd aangemaakt met het beoogde gehalte van het mengsel van ketenverlengers. De stoffen werden niet gedetecteerd op de detectielimiet van  $4 \mu\text{g}$  per  $6 \text{ dm}^2$ . Deze resultaten betekenen dat de stoffen volledig wegreageren met de polymeerketens van het gerecycleerd PET.

De globale migratiewaarden van gemodificeerd PET en van virgin PET waren niet te onderscheiden; ze waren beiden op het niveau van de detectielimiet van  $0.1 \text{ mg}$  per  $\text{dm}^2$ .

Het EFSA CEF Panel [EFSA 2016] besloot op basis van de vermelde gegevens dat er geen reden tot ongerustheid is voor de consument, wanneer men een mengsel gebruikt, dat bestaat uit TEOS en HMDS in een verhouding van 97:3 en waarvan de gehalten, gebruikt voor gerecycleerd PET,  $\leq 0.12$  % zijn.

Deze Europese goedkeuring biedt kansen voor gerecycleerd PET in nieuwe toepassingen van voedselverpakkingen.

## Referenties

EFSA CEF Panel [2015]. Scientific Opinion on the safety assessment of the process “General Plastic” used to recycle post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) into food contact materials. *EFSA Journal* 13, 11, 4284 – 4297

EFSA CEF Panel [2016]. Scientific Opinion on the safety assessment of the substances tetraethyl orthosilicate, CAS No. 78-10-4, and hexamethyldisilazane, CAS No. 999-97-3, for use in food contact materials, *EFSA Journal* 14, 1, 4337 - 4344

Hosseini et al. [2007]. Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science* 103, 2304 – 2309

ILSI [2000]. *Packaging Materials, 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications*, pp. 20

\*\*\*\*\*

## Des extenseurs de chaîne efficaces aident à recycler les emballages alimentaires

**Le polytéréphtalate d'éthylène est un polymère largement utilisé et souvent recyclé.** Les emballages en polytéréphtalate d'éthylène (PET) montrent une tendance croissante. Le PET est un plastique dont les applications dans le domaine de l'emballage augmentent toujours. Le polymère est une longue chaîne simple; il est particulièrement adapté pour les emballages alimentaires en raison de son inertie quasi et autres propriétés physiques favorables. Des bouteilles jetables pour l'eau minérale, les boissons gazeuses, la bière et quelques autres boissons alcoolisées ont une contribution significative aux taux de croissance élevés [ILSI, 2000]. Et en outre, le recyclage est en plein essor, parce que beaucoup de bouteilles sont récupérées après utilisation [EFSA 2015]. Le recyclage des plastiques contribue de deux manières à la durabilité. Il mène à une réduction de nos besoins en pétrole; et logiquement, il réduit les coûts d'élimination de déchets, nécessaire pour l'environnement.

La dégradation du PET par hydrolyse jusqu'au niveau des monomères ou par fractionnement thermique est bien connue [Hosseini et al., 2007]. Toutefois, ces méthodes limitent la capacité de recyclage du PET à son usage d'origine car les masses moléculaires du PET recyclé ne retournent pas au niveau du PET vierge. C'est principalement en raison des températures d'environ 300 C, auxquelles les réactions de dégradation se déroulent rapidement.

**Récemment, des méthodes ont été concacrées au développement de moyens chimiques et mécaniques pour améliorer les propriétés.** Les techniques chimiques font surtout appel à l'utilisation de composés chimiques bifonctionnels ou multifonctionnels: le but est de reconstruire la masse moléculaire et les propriétés physiques des polymères de dégradation par pontage des chaînes fonctionnelles terminées avec une réaction, appelée extension de chaîne. Normalement, ces extensions de chaîne peuvent être effectuées efficacement en phase de fusion dans des extrudeuses à vis simple ou double, qui fonctionnent dans des conditions normales.

Une étude approfondie des mécanismes d'extension de chaîne est à ce jour extrêmement importante. Les substances tetraethylorthosilicate (TEOS) et hexamethyldisilazane (HMDS) sont utilisés ensemble comme extenseur de chaîne pour le PET (et autres polymères) pour augmenter la masse moléculaire du polymère après le recyclage. Le TEOS est destiné à être utilisé conjointement avec le HMDS dans une proportion de 97:3; ce mélange est alors utilisé dans le PET recyclé à des concentrations de 0.12 % (w:w) et moins.

**Les articles finaux sont destinés au contact avec tous les types d'aliments, pour le stockage à long terme à température ambiante avec ou sans pasteurisation précédente à une température de ~70 C.** En Europe, les matériaux destinés au contact alimentaire sont essentiellement réglementés par le Règlement cadre 1935/2004/CE concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments. Ce règlement indique clairement que les

matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication de sorte qu'ils ne transfèrent pas leurs constituants dans des quantités qui pourraient mettre en danger la santé humaine.

Le règlement 10/2011/UE s'applique principalement aux matériaux et articles en matière plastique qui sont mis sur le marché. Il est également valable pour les matériaux et objets en matière plastique multicouches, maintenus ensemble à l'aide de colle ou par un autre moyen; pour les matériaux et objets, qui sont imprimés et/ou pourvus d'un revêtement; pour les couches ou les revêtements en matière plastique formant des joints de capsules et de fermetures; et, enfin, pour les couches en matière plastique de matériaux et d'objets multimatériaux multicouches. "Matières plastiques" signifie tous les polymères auxquels additifs et autres substances peuvent être ajoutés. A cet égard il existe une liste européenne de substances autorisées; cette liste comprend les monomères et autres substances de départ, additifs, auxiliaires de polymérisation et également les macromolécules obtenus par fermentation microbienne. Actuellement le TEOS et le HMDS ne figurent pas dans la liste positive du règlement 10/2011/EU et ses amendements. Mais cela ne signifie pas que ces substances ne peuvent pas être utilisées. Des auxiliaires de polymérisation peuvent en effet être utilisés, mais en tenant compte de la législation nationale, les exigences générales concernant la qualité technique, la pureté et les limites de migration. De plus les substances qui ont un impact direct sur la polymérisation — et les extenseurs de chaîne en font partis — peuvent se retrouver dans les matières et les objets plastiques sans parcourir la procédure d'autorisation au niveau européen. Cela semble être quelque peu confus, et il en est ainsi. Cependant les procédés de recyclage et les substances chimiques non-mentionnées dans la liste positive sont évalués par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA).

L'EFSA a reçu une demande du Ministère néerlandais de la santé publique, du bien-être et du sport pour évaluer les monomères TEOS et HMDS. Le Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF) de l'EFSA a été demandé d'effectuer une évaluation des risques en ce qui concerne l'utilisation de ces substances et, également, de donner un avis scientifique.

**Des essais de migration spécifique pour le TEOS et le HMDS n'ont pas été réalisés.** Plutôt leur contenu résiduel dans le PET recyclé, créé avec la teneur prévue du mélange d'extenseurs de chaîne a été déterminé. Les substances n'ont pas été détectées à la limite de détection de 4 µg par 6 dm<sup>2</sup>. Ces résultats signifient que les substances disparaissent totalement lors de la réaction avec les chaînes polymériques du PET recyclé.

Les valeurs de migration globale du PET modifié et du PET vierge étaient indiscernables; ils étaient tous les deux au niveau de la limite de détection de 0,1 mg par dm<sup>2</sup>.



Le CEF Panel de l'EFSA [EFSA 2016] a décidé sur base des données indiquées qu'il n'y a aucune cause d'inquiétude pour les consommateurs, lorsqu'un mélange de TEOS et HMDS (97:3) est utilisé et dont les concentrations, utilisées pour le PET recyclé, sont de 0,12 % ou moins.

Le présent agrément européen offre des possibilités pour le PET recyclé dans de nouvelles applications d'emballages alimentaires.

## Références

EFSA CEF Panel [2015]. Scientific Opinion on the safety assessment of the process “General Plastic” used to recycle post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) into food contact materials. *EFSA Journal* 13, 11, 4284 – 4297

EFSA CEF Panel [2016]. Scientific Opinion on the safety assessment of the substances tetraethyl orthosilicate, CAS No. 78-10-4, and hexamethyldisilazane, CAS No. 999-97-3, for use in food contact materials, *EFSA Journal* 14, 1, 4337 - 4344

Hosseini et al. [2007]. Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science* 103, 2304 – 2309

ILSI [2000]. *Packaging Materials, 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications*, pp. 20

\*\*\*\*\*