

## Sticky stuff, made in factories or naturally occurring

*"... Supermarket food is at risk of being contaminated by a 'highly toxic' chemical found in the glue of packaging labels. The chemical, which is in the same class of toxicity as mercury, asbestos and hydrochloric acid, can seep through and contaminate food, according to a study..."*

Do label adhesives migrate into food? Judging by the headlines in the popular press of 2010 (a leading UK tabloid), you would certainly think so. However, food products were not removed from the shelves. Moreover, there was no evidence of any mass outbreak of adhesive related diseases. Most likely the editor was eager on sensation and hoped to increase the sales of his magazine. This approach is reprehensible; uncritical journalists, not bothering to check their facts, turn stories into a full-blown scare. The scientific paper published by Canellas et al. [2010] clarified that there were no dangerous migration levels found from the small amounts of adhesive in commercial packagings.

**Yet, every adhesive is a very complex mixture of chemicals.** In Europe, most food packaging or food contact materials are manufactured with small amounts of adhesives of some sort. Like all food contact material components, adhesives have to be compliant with the Regulation (EC) No 1935/2004, which states that there should be no transfer of substances on or into the food in amounts which could endanger human health. Today, there still is no specific regulation about how to implement this requirement when it comes to adhesives. This situation is completely different from that of plastic packaging and food contact materials, where component migration limits are defined.

FEICA, the Association of the European Adhesive & Sealant Industry, took the initiative to publish a guidance paper which outlines the specific guidelines for conformity testing of adhesives as components of food contact materials. FEICA [2016] defines the following types of adhesives: reactive polyurethane (PU) adhesives, adhesives based on natural polymers, adhesives based on vinyl acetate polymers (PVAc) or ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers, adhesives based on acrylic polymers and copolymers, cold seals, heat seals, and hotmelt adhesives.

Reactive PU adhesives are composed of one or two components (solvent-based, solvent-free or water-based) and are predominantly used for lamination of polymer films. Adhesives based on natural polymers are water-soluble adhesives from vegetable sources (e.g. dextrans, starches),

from protein sources (e.g. casein, blood, fish, soybean, milk albumen), as well as from animal hides and bones. They are mainly used for the paper and cardboard packaging of dry foodstuff and also for secondary and tertiary packaging. PVAc and EVA copolymers are applied as dispersions, emulsions or water-soluble adhesives and they are also used for paper and cardboard packagings. For example, polyvinyl acetate latex (known as white latex) consists of vinyl acetate monomer, water, dispersing agent, polymerization starter, and other auxiliary materials mixed together through emulsion polymerization. It is a low-priced non-structural adhesive with convenient usage and wide application range. Acrylic polymers, copolymers or terpolymers are applied as dispersions, emulsions or water-soluble adhesives and are being used for packaging of dry foodstuff or for secondary and tertiary packaging. They are applied on many different substrates such as paper, cardboard or polymer films. Natural rubber latex and synthetic rubber (cold seals) are applied as dispersions, often as a seam sealing application on film and paper. Cold seal applications in packagings are essential for numerous, medical, nutritional bar, bakery and confectionery items. Heat seals are synthetic resin based coatings for film (e.g. polyester, polyethylene, polypropylene) and foil substrates (including aluminium) used for tray and cup lids. Traditional hotmelts are based on high levels of waxes and low levels of polyolefin copolymers.

**From horse glue to nanotechnology.** Ancient Egyptians were the first to use liquid adhesives in their wooden artefacts. Archaeologists have found wooden art works with several types of adhesives in the tombs of the pharaohs; their huge majority consisted of wooden sculptures.

The first animal products used for the synthesis of liquid adhesives were bones, skin, blood and brain. People often spoke of “horse glue”, since horses were very popular even in the early modern societies of the 18<sup>th</sup> century. Ranchers started disposing their old animals to the glue factories, and this is why animal glues were widely termed as horse glues. Horses have a lot of collagen, the key protein in connective tissues, such as cartilage, tendons, and ligaments; but they are also present in hides and bones. It can be turned into a gelatin that is sticky when wet and hardens when it dries. Large, muscled animals such as horses contain huge amounts of this glue reagent. Horse glue isn't generally better or stickier than any other kind of animal glue. Indeed, an elephant could be used to make even more glue than a horse, and as a matter of fact animal glue is often made from pigs and cattle.

Sending old horses to the glue factory, and boiling down their carcasses to render dead animals into a protein soup gradually became less and less popular. Moreover, the advances in polymer chemistry led to the development of a wide range of synthetic as well as plant derived glues.

A push towards increasing sustainability drives the rise of bio-based adhesives. Ferdosian et al. [2017] reviewed the recent research results which were published on the synthesis of bio-adhesives derived from such renewable resources as lignin, starch, plant proteins, tannin, bark, and vegetable oils.

Trees were an obvious place to look for functional raw materials to develop fully bio-based adhesives. Lignin was identified as a potential key component: it is a rich potential source of aromatic groups, and it is largely available. Being the natural glue in plants and having a phenolic nature makes lignins an attractive replacement for wood adhesives. Lignin has less reactive sites in the aromatic ring than phenols, and the steric effects caused by the macromolecular structure further hinder its reactivity. The low reactivity leads to slow curing and causes problems in applications where the curing speed is a critical parameter. However, chemical modifications such as phenolation, methylolation, and demethylation have been shown to have a strong positive impact on the reactivity of lignin.

Moreover, it is very well known that marine mussels can tightly attach to various surfaces by secreting exceptionally adhesive proteins [Zeng et al. 2018]. Mussel-mimetic, bioadhesive polymers can be synthesized from plant-derived sources too. The strong adhesive action is caused by the interactions between the catechol groups at the end of the polymer terminal chains and the substrate surface [Jenkins et al. 2017].

The recent, increased commercial availability and reduced prices of nanoparticles have led to their incorporation in polymers and structural adhesives. Nanoparticles can alter the mechanical properties (e.g. stiffness), electrical properties (e.g. conductivity), functional properties (e.g. permeability, glass transition temperature, and...), and fracture performance of thermoset polymers [Taylor 2011]. Just as an illustration, selenium nanoparticles are incorporated into the adhesive middle layer of multilayer laminates with an outside polyethylene terephthalate layer and an inner polyolefin (food contact) layer.

**Within the context of our contemporary modern lives, we need new, non-toxic and biodegradable adhesives with excellent bonding properties.** Despite the emergence of industrial activities, that focus on bonding different components, e.g. soldering, welding, thermal bonding, rivets, screws or pins, gluing remains a priority activity. At the same time, research efforts to increase the use of biodegradable polymers are of growing importance. Biodegradable polymers are generally produced from renewable raw materials with an improved environmental footprint. Majka & Świątoń [2017] focused on polylactide's paper

adhesive. The authors emphasize the lack of available studies on polylactide adhesives and designed a series of experimental investigations related to the selection of appropriate adhesive formulations. They also focused on 4 additives which might have favourable effects on the strength of the glued joints. Moreover, ABA triblock copolymers are being actively explored for thermoplastic elastomers and other applications. Ding et al. [2015] developed renewable and hydrolytically degradable poly(lactide)-b-poly(menthane)-b-poly(lactide) (PLA-PM-PLA) triblock copolymers with good peel adhesion, probe tack and shear strength values.

**What about the safety of adhesives?** Is there any justified reference to the excessive release of toxic compounds into packed food and beverages? Do adhesives have adverse health effects?

The FEICA guidance paper [2016] outlines the specific guidelines for conformity testing of adhesives as components of food contact materials. For reactive PU adhesives, residual isocyanates should be determined using inert solvents, e.g. dichloromethane, to prevent any degradation or formation of by-products. If an inert solvent cannot be used, e.g. special food simulants like ethanol are mandatory or significant residual impurities cannot be avoided, a reaction between the solvent and the adhesive system has to be expected. In that case, the applied analytical method has to be capable of detecting and determining the amount of the unavoidable by-products. Determination of primary aromatic amines (PAA) should preferably be performed from acetic acid solutions, e.g. 3% acetic acid as a food simulant. For their typical applications in paper and cardboard packaging, adhesive ingredients will migrate via the gas phase into the foodstuff (vapour phase transition). This migration path should be simulated using modified poly(*p*-phenylene oxide), a solid food simulant (Tenax®).

Depending on the adhesive and the application, contact may unintentionally occur at seams and edges, or via migration through the packaging or gas phase due to volatile compounds (vapour phase transfer). Consequently, specific migration of individual compounds is of greater interest than overall migration, as the latter is only a measure of inertness and has no toxicological meaning. Chromatographic techniques are the most appropriate for both specific migration testing as well as screening objectives. The Belgian Packaging Institute (IBE-BVI) has acquired a GC-MS system for specific chemical analyses. Moreover, IBE-BVI organizes a one day technical seminar in Dutch on June 19<sup>th</sup> about packaging adhesives. Please contact Mieke Vande Catsijne ([mvc@ibebvi.be](mailto:mvc@ibebvi.be)) for any additional information you might require. Please [click here](#) for programme and registration.

## References

- Canellas et al. [2010]. Partition and diffusion of volatile compounds from acrylic adhesives used for food packaging multilayers manufacturing, *Journal of Materials Chemistry* 20, 5100 – 5109
- Ding et al. [2015]. High-Performance Pressure-Sensitive Adhesives from Renewable Triblock Copolymers, *Biomacromolecules* 16, 2537 - 2539
- FEICA [2016]. *Migration testing of adhesives intended for food contact materials*, pp. 12
- Ferdosian et al. [2017]. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application, *Polymers* 9, 70, pp. 29
- Jenkins et al. [2017]. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives, *Macromolecules* 50, 2, 561 – 568
- Majka & Świątoń [2017]. The studies on the production of polylactide's paper adhesive, *Proceedings*
- Taylor [2011]. Adhesives with Nanoparticles, in da Silva et al. (eds.) *Handbook of Adhesion Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1437 - 1460
- Zeng et al. [2018]. Synthesis and characterization of incorporating mussel mimetic moieties into photoactive hydrogel adhesive, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 161, 94 – 102

## Kleverige boel, gemaakt in de fabriek of gewoon uit de natuur

*“... Supermarket food is at risk of being contaminated by a 'highly toxic' chemical found in the glue of packaging labels. The chemical, which is in the same class of toxicity as mercury, asbestos and hydrochloric acid, can seep through and contaminate food, according to a study... (Levensmiddelen uit de supermarkt mogelijk besmet door een 'zeer giftige' chemische stof die in de lijm van verpakkingsetiketten wordt aangetroffen. Volgens een studie kan deze stof, die even toxisch blijkt als kwik, asbest of waterstofchloride, vrijkomen en het voedsel besmetten...)”*

Kunnen lijmen uit de etiketten migreren naar het voedsel? Te oordelen naar de krantenkoppen van de populaire pers uit 2010 (een bekend Brits boulevardblad), zou je dat zeker denken. Er werden evenwel geen voedingsproducten uit de rekken gehaald. En er was ook geen bewijs van een massale uitbraak van lijmgerelateerde ziekten. Hoogstwaarschijnlijk was de redacteur gretig op sensatie en hoopte hij de verkoop van zijn blad te vergroten. Een dergelijke benadering is verwerpelijk. Onkritische journalisten, die de moeite niet nemen om de feiten te controleren, jagen hun lezers de davers op het lijf. Het wetenschappelijk artikel, dat door Canellas et al. [2010] werd gepubliceerd, verduidelijkte dat er geen gevaarlijke migraties uit de kleine hoeveelheden lijm van de commerciële verpakkingen werden vastgesteld.

**Nochtans is elke lijm een uitermate complex mengsel van chemische stoffen.** In Europa bevatten de meeste voedselverpakkingen of -materialen, die met levensmiddelen in aanraking komen, kleine hoeveelheden van een of andere lijmsoort. Zoals alle componenten van materialen die met levensmiddelen in contact komen, moeten kleefstoffen voldoen aan Verordening (EG) nr. 1935/2004, waarin wordt bepaald dat er geen stoffen op of in het voedsel mogen worden overgebracht in hoeveelheden die de gezondheid van de mens in gevaar kunnen brengen. Tegenwoordig is er nog geen specifieke regelgeving omtrent de manier waarop deze eis moet worden geïmplementeerd wanneer het lijmen betreft. Deze situatie is compleet anders dan die van plastic verpakkingen en materialen, die met levensmiddelen in aanraking komen. In dat geval zijn de migratielimiten voor de componenten gedefinieerd.

FEICA [2016], de vereniging van de Europese kleefstoffen- en afdichtingsmiddelenindustrie, heeft het initiatief genomen om een adviesdocument te publiceren waarin de specifieke richtlijnen voor conformiteitstesten van lijmen worden beschreven zoals voor de componenten van materialen, die met levensmiddelen in contact komen. FEICA [2016] definieert de volgende soorten lijmen: reactieve polyurethaan (PU) lijmen, lijmen op basis van natuurlijke polymeren,



lijmen op basis van vinylacetaatpolymeren (PVAc) of ethyleenvinylacetaat (EVA) copolymeren, lijmen op basis van acrylpolymeren en copolymeren, koude en warme verlijming en hotmelt-lijmen.

Reactieve PU-lijmen bestaan uit één of twee componenten (met oplosmiddel, oplosmiddelvrij of op basis van water) en worden voornamelijk gebruikt voor laminering van polymeerfilms. Kleefstoffen op basis van natuurlijke polymeren zijn in water oplosbare kleefstoffen. Ze zijn van plantaardige oorsprong (b.v. dextrines, zetmeel), gemaakt op basis van eiwitten (b.v. caseïne, bloed, vis, soja, melkalbumine), of afgeleid uit dierlijke huiden en botten. Ze worden voornamelijk gebruikt voor papieren en kartonnen verpakkingen van droog voedsel en ook voor secundaire en tertiaire verpakkingen. PVAc- en EVA-copolymeren worden toegepast als dispersies, emulsies of in water oplosbare kleefstoffen; ze worden eveneens gebruikt voor verpakkingen van papier en karton. Polyvinylacetaatlatex (ook bekend als witte latex) is bijvoorbeeld gemaakt van vinylacetaatmonomeer, water, dispersiemiddel, polymerisatie-initiator en nog andere hulpmaterialen die door emulsiepolymerisatie met elkaar zijn vermengd. Het is een niet-structurele lijm met een lage prijs, gemakkelijk in gebruik en met een breed toepassingsbereik. Acrylpolymeren, copolymeren of terpolymeren worden toegepast als dispersies, emulsies of in water oplosbare kleefstoffen, gebruikt voor het verpakken van droge voedingsmiddelen of voor secundaire en tertiaire verpakkingen. Ze worden op veel verschillende substraten aangebracht, zoals op papier, karton of kunststoffilmen. Latex van natuurrubber en synthetisch rubber (koude verlijming) worden als dispersies aangebracht, vaak als naadafdichting op film en papier. Verpakkingstoepassingen met koude verlijming zijn essentieel voor talrijke medische toepassingen, evenals voor snacks, bakkerij- en banketproducten. Hitteverlijming gebeurt met coatings op basis van synthetische hars (b.v. polyester, polyethyleen, polypropyleen) en foliesubstraten (inclusief aluminium) die worden gebruikt voor schotels en kopdeksels. Traditionele hotmelts zijn gebaseerd op grote hoeveelheden was en kleine hoeveelheden polyolefinecopolymeren.

**Van paardenlijm tot nanotechnologie.** Oude Egyptenaren waren de eersten die vloeibare lijmen gebruikten voor hun houten kunstwerken. Archeologen hebben houten kunstwerken met verschillende soorten lijm gevonden in de graven van de farao's; de overgrote meerderheid ervan bestond uit sculpturen.

De eerste dierlijke producten die werden gebruikt voor de synthese van vloeibare kleefstoffen waren botten, huid, bloed en hersenen. De mensen spraken vaak over "paardenlijm", want paarden waren erg gegeerd, zelfs tot in de vroegmoderne samenlevingen van de 18e eeuw.

Veeboeren begonnen hun oude dieren naar de lijmfabrieken te brengen, en om die reden werden dierlijke lijmen op grote schaal paardenlijmen genoemd. Paarden hebben veel collageen, het belangrijkste eiwit in bindweefsels, zoals kraakbeen, pezen en ligamenten. Maar het zit ook in huiden en botweefsel. Men kan er een gelatine mee maken dat plakkerig is als het nat is en hard wordt als het opdroogt. Grote, gespierde dieren zoals paarden bevatten veel van dit lijmreagens. Maar paardenlijm is meestal niet beter of kleveriger dan om het even welke andere dierlijke lijm. Inderdaad, een olifant zou nog meer lijm opleveren dan een paard, en trouwens dierlijke lijm wordt vaak gemaakt van varkens en runderen.

Oude paarden naar de lijmfabriek sturen en er hun karkassen afkoken om van de dode dieren een proteïnesoep te maken, werd steeds minder populair. Bovendien heeft de vooruitgang in de polymeerchemie geleid tot de ontwikkeling van een breed gamma aan lijmen van synthetische of plantaardige oorsprong. Het streven naar meer duurzaamheid leidde tot de opkomst van bio-gebaseerde kleefstoffen. Ferdosian et al. [2017] heeft de recente onderzoeksresultaten betreffende de synthese van biokleefstoffen, afgeleid uit hernieuwbare bronnen zoals lignine, zetmeel, plantaardige eiwitten, tannine, schors en plantaardige oliën doorgenomen.

Bomen waren een voor de hand liggende plaats om functionele grondstoffen te zoeken voor de ontwikkeling van volledig bio gebaseerde kleefstoffen. Lignine werd geïdentificeerd als een potentiële sleutelcomponent: het is een rijke potentiële bron van aromatische groepen en het is heel gemakkelijk te verkrijgen. Vermits het de natuurlijke lijm van de planten is en omwille van de aanwezigheid van fenolen is lignine een aantrekkelijke vervanging voor houtlijmen. Lignine heeft minder reactieve plaatsen in de aromatische ring dan fenolen, en de sterische effecten veroorzaakt door de macromoleculaire structuur belemmeren evenwel de reactiviteit. Omwille van deze lage reactiviteit is de uitharding traag hetgeen problemen veroorzaakt voor toepassingen waarvoor de uithardingssnelheid kritisch is. Chemische modificaties zoals fenolvorming, methylolering en demethylering hebben echter een sterk positief effect op de reactiviteit van lignine.

Bovendien weet men heel goed dat de mosselen in zee stevig vastzitten op verschillende oppervlakken door de uitzonderlijk hechtende eiwitten die ze afscheiden [Zeng et al. 2018]. Bioadhesieve polymeren zoals deze van de mossel, kunnen ook worden gesynthetiseerd uit plantaardige bronnen. De sterke verlijming wordt veroorzaakt door de interacties tussen de catecholgroepen aan het uiteinde van de polymerenketen en het substraatoppervlak [Jenkins et al. 2017].



Nu ze meer en meer commercieel beschikbaar en ook goedkoper worden, zijn nanodeeltjes een belangrijk onderdeel geworden van polymeren en structurele kleefstoffen. Nanodeeltjes kunnen de mechanische eigenschappen (b.v. stijfheid), elektrische eigenschappen (b.v. geleidbaarheid), functionele eigenschappen (b.v. doorlaatbaarheid, glasovergangstemperatuur en ...) en breukprestaties van thermoset polymeren [Taylor 2011] veranderen. Ter illustratie, selenium nanodeeltjes worden opgenomen in de klevende middenlaag van meerlagige laminaten met een buitenste polyethyleentereftalaatlaag en een binnenste polyolefine (voedselcontact)laag.

**In de context van ons hedendaags, modern leven hebben we nieuwe, niet-toxische en biodegradeerbare kleefstoffen nodig voor een stevige verlijming.** Ondanks de opkomst van industriële activiteiten die zich richten op de hechting van verschillende componenten, zoals solderen, lassen, thermische hechting, het gebruik van klinknagels, schroeven of pennen, blijft lijmen een prioritaire activiteit. Tegelijkertijd zijn onderzoeksinspanningen om het gebruik van biologisch afbreekbare polymeren te verhogen van toenemend belang. Biologisch afbreekbare polymeren worden over het algemeen geproduceerd uit hernieuwbare grondstoffen met een verbeterde ecologische voetafdruk. Majka & Świątoń [2017] concentreerden zich op de papierkleefstof van polylactide. De auteurs benadrukken het gebrek aan beschikbare studies over kleefstoffen van polylactiden en ontwierpen een reeks experimentele onderzoeken met betrekking tot de selectie van geschikte lijmformuleringen. Ze concentreerden zich ook op 4 additieven, die gunstige effecten kunnen hebben op de sterkte van de gelijmde verbindingen. Bovendien worden ABA-triblokcopolymeren actief onderzocht voor thermoplastische elastomeren en andere toepassingen. Ding et al. [2015] ontwikkelden hernieuwbare en hydrolytisch afbreekbare poly (lactide) -b-poly (menthide) -b-poly (lactide) (PLA-PM-PLA) triblokcopolymeren met goede afpelhechting, sondehechting en schuifsterkte.

**En hoe zit het met de veiligheid van de lijmen?** Is er enige gerechtvaardigde verwijzing naar overmatige afgave van giftige stoffen in de verpakte levensmiddelen en dranken? Hebben lijmen schadelijke gevolgen voor de gezondheid?

De FEICA-tekst [2016] beschrijft de specifieke richtlijnen voor de conformiteitstesten van kleefstoffen, die een onderdeel zijn van materialen die in contact komen met levensmiddelen. Voor reactieve PU-lijmen moeten de resterende isocyanaten worden bepaald met behulp van inerte oplosmiddelen, zoals dichloormethaan, om elke afbraak of vorming van bijproducten te voorkomen. Als een inert oplosmiddel niet kan worden gebruikt, wanneer b.v. speciale levensmiddelsimulanten zoals ethanol verplicht zijn, of wanneer de aanwezigheid van

resterende onzuiverheden niet kan worden vermeden, dan moet er een reactie tussen het oplosmiddel en het lijmsysteem worden verwacht. In dat geval moet de toegepaste analysemethode in staat zijn om de hoeveelheid onvermijdelijke bijproducten te detecteren en te bepalen. De bepaling van primaire aromatische aminen (PAA) dient bij voorkeur te worden uitgevoerd vanuit azijnzuuroplossingen, b.v. 3% azijnzuur als een levensmiddelsimulant. Voor hun typische toepassingen in papieren en kartonnen verpakkingen migreren adhesieve ingrediënten via de gasfase naar het voedingsmiddel (dampfase-overgang). Dit migratietraject moet worden gesimuleerd met behulp van gemodificeerd poly-(p-fenyleenoxide), een vast voedselsimulant (Tenax®)

Afhankelijk van de lijm en de toepassing kan er onbedoeld contact plaatsvinden ter hoogte van de naden en randen, of via migratie van vluchtige verbindingen doorheen de verpakking of gasfase (dampfaseoverdracht). Bijgevolg is specifieke migratie van individuele verbindingen van groter belang dan totale migratie, omdat de laatste slechts een maat is voor inertheid en geen toxicologische betekenis heeft. Chromatografische technieken zijn het meest geschikt voor zowel specifieke migratietests als screeningdoeleinden. Het Belgisch verpakkingsinstituut (IBE-BVI) heeft een GC-MS-systeem voor dergelijke specifieke chemische analyses verworven. Bovendien organiseert IBE-BVI op 19 juni '18 een seminar omtrent verpakkingslijmen. Contacteer Mieke Vande Catsijne ([mvc@ibebvi.be](mailto:mvc@ibebvi.be)) indien u meer informatie wenst. [Klik hier](#) voor het programma en de registratie.

## Referenties

Canellas et al. [2010]. Partition and diffusion of volatile compounds from acrylic adhesives used for food packaging multilayers manufacturing, *Journal of Materials Chemistry* 20, 5100 – 5109

Ding et al. [2015]. High-Performance Pressure-Sensitive Adhesives from Renewable Triblock Copolymers, *Biomacromolecules* 16, 2537 - 2539

FEICA [2016]. *Migration testing of adhesives intended for food contact materials*, pp. 12

Ferdosian et al. [2017]. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application, *Polymers* 9, 70, pp. 29

Jenkins et al. [2017]. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives, *Macromolecules* 50, 2, 561 – 568

Majka & Świętoń [2017]. The studies on the production of polylactide's paper adhesive, *Proceedings*

Taylor [2011]. Adhesives with Nanoparticles, in da Silva et al. (eds.) *Handbook of Adhesion Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1437 - 1460

Zeng et al. [2018]. Synthesis and characterization of incorporating mussel mimetic moieties into photoactive hydrogel adhesive, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 161, 94 – 102

## Machins collants, fabriqués en usine ou naturels

*« ... Supermarket food is at risk of being contaminated by a 'highly toxic' chemical found in the glue of packaging labels. The chemical, which is in the same class of toxicity as mercury, asbestos and hydrochloric acid, can seep through and contaminate food, according to a study... (... Les denrées alimentaires vendues en supermarché risquent d'être contaminées par un produit chimique « hautement toxique » trouvé dans la colle des étiquettes de l'emballage. Le produit chimique en question est dans la même classe de toxicité que le mercure, l'amiante et l'acide chlorhydrique. Selon une étude il pourrait migrer dans les denrées et les contaminer ...) »*

Les adhésifs d'étiquettes migrent-ils dans les aliments? À en juger par les titres dans la presse populaire de 2010 (un tabloïd britannique de premier plan), on dirait que oui. Cependant, les produits alimentaires n'ont pas été retirés des étagères. De plus, il n'y avait pas la moindre preuve d'une épidémie massive de maladies liées aux adhésifs. Très probablement l'éditeur-en-chef était avide de sensation et espérait augmenter les ventes de son magazine. Cette approche est répréhensible; les journalistes non critiques, ne prenant pas la peine de vérifier leurs faits, effrayent ainsi leurs lecteurs. Le document scientifique publié par Canellas et al. [2010] a précisé qu'il n'y avait pas de migration dangereuse détectée de petites quantités d'adhésif dans les emballages commerciaux.

**Pourtant, chaque adhésif est un mélange très complexe de produits chimiques.** En Europe, la plupart des matériaux d'emballage ou de contact alimentaire sont fabriqués avec de petites quantités de certaines colles. Comme tous les matériaux de contact alimentaire, les colles doivent être conformes au règlement (CE) n° 1935/2004, qui stipule qu'il ne doit pas y avoir de transfert de substances sur ou dans les aliments en quantités susceptibles de mettre en danger la santé humaine. Aujourd'hui, il n'y a toujours pas de réglementation spécifique sur la façon de mettre en œuvre cette exigence en ce qui concerne les adhésifs. Cette situation est complètement différente de celle des matériaux d'emballage et de contact alimentaire en plastique, où les limites de migration des substances sont définies.

FEICA, l'Association de l'industrie européenne des colles et des joints, a pris l'initiative de publier un document d'orientation décrivant les lignes d'orientation spécifiques pour les essais de conformité des adhésifs appliqués comme composants de matériaux en contact alimentaire. FEICA [2016] définit les types d'adhésifs suivants: adhésifs polyuréthanes (PU) réactifs, adhésifs à base de polymères naturels, adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) ou

d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), adhésifs à base de polymères et copolymères acryliques, joints à froid, thermoscellés et adhésifs thermofusibles.

Les adhésifs PU réactifs sont composés d'un seul ou deux composants (à base de solvant, sans solvant ou à base d'eau) et sont principalement utilisés pour le contre-collage de films en polymères. Les adhésifs à base de polymères naturels sont des adhésifs solubles dans l'eau provenant de sources végétales (p.ex. les dextrines et amidons), de protéines (p.ex. caséine, sang, poisson, soja, albumine de lait), ainsi que de peaux et d'os d'animaux. Ils sont principalement utilisés pour l'emballage papier et carton de produits alimentaires secs ainsi que pour les emballages secondaires et tertiaires. Les copolymères PVAc et EVA sont appliqués sous forme de dispersions, d'émulsions ou d'adhésifs hydrosolubles. Ils sont également utilisés pour les emballages en papier et en carton. Par exemple, le latex d'acétate de polyvinyle (connu sous le nom de latex blanc) est fait de monomères d'acétate de vinyle, d'eau, d'agent dispersant, d'initiateur de polymérisation et d'autres matériaux auxiliaires mélangés ensemble par polymérisation en émulsion. C'est un adhésif non structural à bas prix, ayant une utilisation pratique ainsi qu'une large gamme d'applications. Des polymères, copolymères ou terpolymères acryliques sont appliqués sous forme de dispersions, d'émulsions ou d'adhésifs hydrosolubles et utilisés pour l'emballage de produits alimentaires secs ou pour des emballages secondaires et tertiaires. Ils sont appliqués sur de nombreux substrats différents tels que le papier, le carton ou les films polymères. Le latex de caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétique (joints d'étanchéité à froid) sont appliqués sous forme de dispersions, souvent pour l'application de produits scellants sur film et papier. Les applications de scellage à froid dans les emballages sont essentielles pour de nombreux articles médicaux, de nutrition, de boulangerie et de confiserie. Les thermosoudures sont des revêtements à base de résine synthétique pour des films (par exemple polyester, polyéthylène, polypropylène) et des substrats en feuillets de matériaux (y compris l'aluminium), utilisés pour des couvercles de plateaux et de coupelles. Les thermofusibles traditionnels sont basés sur des niveaux élevés de cires et de faibles taux de copolymères de polyoléfine.

**De la colle de cheval à la nanotechnologie.** Les anciens Egyptiens ont été les premiers à utiliser des adhésifs liquides dans leurs objets en bois. Les archéologues ont trouvé des œuvres d'art en bois avec plusieurs types d'adhésifs dans les tombes des pharaons; l'immense majorité se composait de sculptures en bois.

Les premiers produits provenant d'animaux utilisés pour la synthèse d'adhésifs liquides étaient les os, la peau, le sang et le cerveau. Les gens parlaient souvent de « colle de cheval », car les

chevaux étaient très populaires même dans les premières sociétés modernes du 18<sup>ème</sup> siècle. Les éleveurs ont commencé à se débarrasser de leurs vieux animaux dans les usines de colle, et c'est pourquoi les colles d'animaux ont été largement appelées colles de cheval. Les chevaux ont beaucoup de collagène, la protéine clé dans les tissus conjonctifs, tels que le cartilage, les tendons et les ligaments. Mais il est également présent dans les peaux et les os. Il peut être transformé en une gélatine, qui est collante lorsqu'elle est mouillée et qui durcit lorsqu'elle sèche. Les grands animaux musclés comme les chevaux contiennent d'énormes quantités de ce réactif. Or, la colle de cheval n'est généralement pas meilleure ou plus collante que n'importe quel autre type de colle animale. En effet, un éléphant pourrait être utilisé pour fabriquer encore plus de colle qu'un cheval ; et en fait, la colle animale est souvent fabriquée à partir de porcs et de bétail.

L'envoi de vieux chevaux à l'usine d'adhésifs, et l'ébullition de leurs carcasses pour convertir les animaux morts en une soupe de protéines sont devenus de moins en moins populaires. De plus, les progrès de la chimie des polymères ont conduit au développement d'une large gamme de colles synthétiques et dérivées de plantes. Une poussée vers une durabilité croissante a conduit à la montée des adhésifs bio-basés. Ferdosian et al. [2017] ont passé en revue les récents résultats de recherche publiés sur la synthèse de bio-adhésifs dérivés de ressources renouvelables telles que la lignine, l'amidon, les protéines végétales, le tanin, l'écorce et les huiles végétales.

Les arbres étaient un endroit évident pour trouver des matières premières fonctionnelles afin de développer des adhésifs entièrement biosourcés. La lignine a été identifiée comme une composante clé potentielle: c'est en effet une source potentielle riche en aromatiques, et elle est largement disponible. Étant la colle naturelle dans les plantes et ayant une nature phénolique, la lignine est un remplacement attrayant pour les adhésifs de bois. La lignine a moins de sites réactifs dans les anneaux aromatiques que les phénols, et les effets stériques causés par la structure macromoléculaire entravent davantage sa réactivité. La faible réactivité conduit à un durcissement lent et pose des problèmes dans les applications où la vitesse de durcissement est un paramètre critique. Cependant, il a été démontré que des modifications chimiques telles que la phénolisation, la méthylation et la déméthylation ont un fort impact positif sur la réactivité de la lignine

De plus, il est très bien connu que les moules marines peuvent se fixer solidement sur diverses surfaces en sécrétant des protéines exceptionnellement adhésives [Zeng et al. 2018]. Les polymères bioadhésifs comme ceux des moules peuvent également être synthétisés à partir de



sources végétalement dérivées. L'action fortement adhésive est provoquée par les interactions entre les groupes catéchol à l'extrémité des chaînes terminales du polymère et la surface du substrat [Jenkins et al. 2017].

La récente disponibilité commerciale accrue et la réduction des prix des nanoparticules ont conduit à leur incorporation dans les polymères et les adhésifs structuraux. Les nanoparticules peuvent altérer les propriétés mécaniques (p.ex. la rigidité), électriques (p.ex. la conductivité), fonctionnelles (p.ex. la perméabilité, la température de transition vitreuse, etc...) et les performances de rupture des polymères thermodurcis [Taylor 2011]. Juste à titre d'illustration, des nanoparticules de sélénium sont incorporées dans la couche intermédiaire adhésive de stratifiés multicouches avec une couche externe de polyéthylène téréphtalate et une couche interne de polyoléfine (contact alimentaire).

**Dans le contexte de nos vies modernes et contemporaines, nous avons besoin de nouveaux adhésifs, non toxiques et biodégradables avec d'excellentes propriétés de collage.** Malgré l'émergence d'activités industrielles servant à coller plusieurs composantes les unes aux autres, par ex. soudure, collage thermique, utilisation de rivets, vis ou goupilles; le collage reste une activité prioritaire. En même temps, les efforts de recherche pour augmenter l'utilisation de polymères biodégradables prennent de plus en plus d'importance. Les polymères biodégradables sont généralement produits à partir de matières premières renouvelables ayant une empreinte environnementale améliorée. Majka et Świątoń [2017] se sont concentrés sur la colle pour papier à base de polylactide. Les auteurs soulignent le manque d'études disponibles sur les adhésifs de polylactide et ont conçu une série d'études expérimentales liées à la sélection de formulations adhésives appropriées. Ils se sont également concentrés sur 4 additifs qui pourraient avoir des effets favorables sur la résistance des joints collés. De plus, les copolymères triblocs ABA sont activement explorés pour les élastomères thermoplastiques et pour plusieurs autres applications. Ding et al. [2015] ont développé des copolymères triblocs poly (lactide) -b-poly (menthène) -b-poly (lactide) (PLA-PM-PLA) renouvelables et hydrolytiquement dégradables avec respectivement une bonne résistance au pelage, une bonne force d'adhérence et une bonne résistance au cisaillement.

**Qu'en est-il de la sécurité des colles?** Existe-t-il une référence justifiée à la libération excessive de composés toxiques dans les aliments et les boissons emballés? Les adhésifs ont-ils des effets néfastes sur la santé ?

Le document d'orientation de la FEICA [2016] présente les lignes directrices spécifiques pour les tests de conformité des adhésifs en tant que composants de matériaux en contact avec les aliments. Pour les adhésifs PU réactifs, les isocyanates résiduels doivent être déterminés en utilisant des solvants inertes, p.ex. le dichlorométhane, pour empêcher toute dégradation ou formation de sous-produits. Si un solvant inerte ne peut être utilisé, quand les simulants alimentaires spéciaux comme l'éthanol sont obligatoires p.ex., ou quand des impuretés résiduelles importantes ne peuvent être évitées; une réaction entre le solvant et le système adhésif est à prévoir. Dans ce cas, la méthode analytique appliquée doit être capable de détecter et de déterminer la quantité de sous-produits inévitables. La détermination des amines aromatiques primaires (PAA) doit de préférence être effectuée à partir de solutions d'acide acétique, p.ex. l'acide acétique à 3% comme simulant alimentaire. Pour leurs applications typiques dans l'emballage en papier et en carton, les ingrédients adhésifs migreront dans la denrée alimentaire via la phase gazeuse (transition en phase vapeur). Cette route de migration devrait être simulée en utilisant du poly (oxyde de p-phénylène) modifié, un simulant de la nourriture solide (Tenax®).

En fonction de l'adhésif et de l'application, un contact peut se produire involontairement au niveau des joints et des bords, ou par migration à travers l'emballage ou la phase gazeuse due à des composés volatils (transfert en phase vapeur). Par conséquent, la migration spécifique des composés individuels est plus intéressante que la migration globale, car cette dernière n'est qu'une mesure de l'inertie et n'a aucune signification toxicologique. Les techniques chromatographiques sont les plus appropriées pour les tests de migration spécifiques ainsi que pour les objectifs de dépistage. L'Institut Belge de l'Emballage (IBE-BVI) vient d'acquérir un système GC-MS pour des analyses chimiques spécifiques. De plus, IBE-BVI organise le 19 juin prochain un séminaire d'une journée en néerlandais sur le thème des colles d'emballage. Pour toute information supplémentaire, veuillez contacter Mieke Vande Catsijne ([mvc@ibebvi.be](mailto:mvc@ibebvi.be)). Pour le programme et l'inscription, [cliquez ici](#).

## Références

Canellas et al. [2010]. Partition and diffusion of volatile compounds from acrylic adhesives used for food packaging multilayers manufacturing, *Journal of Materials Chemistry* 20, 5100 – 5109

Ding et al. [2015]. High-Performance Pressure-Sensitive Adhesives from Renewable Triblock Copolymers, *Biomacromolecules* 16, 2537 - 2539

FEICA [2016]. *Migration testing of adhesives intended for food contact materials*, pp. 12

Ferdosian et al. [2017]. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application, *Polymers* 9, 70, pp. 29

Jenkins et al. [2017]. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives, *Macromolecules* 50, 2, 561 – 568

Majka & Świątoń [2017]. The studies on the production of polylactide's paper adhesive, *Proceedings*

Taylor [2011]. Adhesives with Nanoparticles, in da Silva et al. (eds.) *Handbook of Adhesion Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1437 - 1460

Zeng et al. [2018]. Synthesis and characterization of incorporating mussel mimetic moieties into photoactive hydrogel adhesive, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 161, 94 – 102

\*\*\*\*\*