



Biobased fibre **RE**inforced **PLA**stics

## Leverbaarheid 3.1: Rapport omtrent PLA formulaties met instelbaar smeltpunt en specifieke functionalisaties

---

*Elke Demeyer (Centexbel)*

[edm@vkc.be](mailto:edm@vkc.be)

Project: HBC.2020.2567 Biogebaseerde Vezelversterkte Kunststoffen

Projectpartners: Centexbel en Sirris

Collective Research & Development and Collective Knowledge Dissemination (COOCK), supported by Vlaio

1 January 2021 – 31 December 2023

## Inleiding

Doorheen de jaren is de interesse in biogebaseerde polymeren enorm toegenomen doordat de fossiele grondstoffen uitgeput raken, doordat mensen het ecologische aspect van materialen belangrijker vinden en omdat de wetgeving steeds strenger wordt. Ondanks de interesse blijft het gebruik van biogebaseerde polymeren nog beperkt. Dit komt deels door de hogere kostprijs van deze polymeren, maar ook door bepaalde nadelige eigenschappen.

In dit rapport wordt vooral gefocust op polymelkzuur (PLA), dat het belangrijkste biogebaseerde polymeer is dat commercieel beschikbaar is. Eerst wordt de synthese van PLA besproken, de eigenschappen van PLA en de leveranciers van PLA. Daarna wordt besproken op welke manier de mechanische eigenschappen van PLA kunnen worden verbeterd en welke additieven er beschikbaar zijn om PLA bepaalde gewenste functionaliteiten te geven.

Tot slot worden er ook nog andere biogebaseerde polymeren besproken die als drop-in kunnen gebruikt worden (bioPE en bioPP) of als nieuwe polymeren (bioPA, PHA en PBS).

## Inhoudstafel

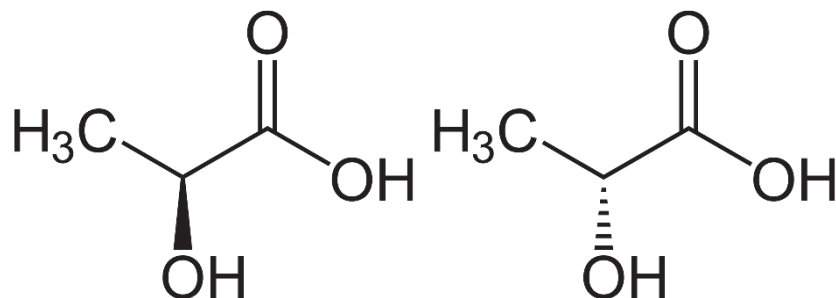
Inleiding .....	2
Polymelkzuur (PLA).....	4
Synthese .....	4
Eigenschappen.....	5
Leveranciers.....	6
Aanpassen van mechanische eigenschappen .....	7
Weekmakers en biopolymeren .....	7
Vulstoffen .....	9
Functionalisatie van de matrix .....	10
Brandvertragers.....	10
Hydrolysestabilisatoren.....	11
UV-beschermers .....	12
Additieven selecteren.....	13
Alternatieve biogebaseerde polymeren.....	14
BioPE en BioPP .....	14
BioPA .....	15
PHA en PBS .....	15
Conclusie .....	17
Bronnen .....	18

## Polymelkzuur (PLA)

Tegenwoordig behoort PLA tot de belangrijkste biogebaseerde en biologisch afbreekbare thermoplasten. Het is een semikristallijn polymeer dat voor verschillende toepassingen gebruikt kan worden, zoals wegwerpservies (drinkbekers, bestek, borden...), landbouwfolies, verpakkingsmateriaal, luiers...

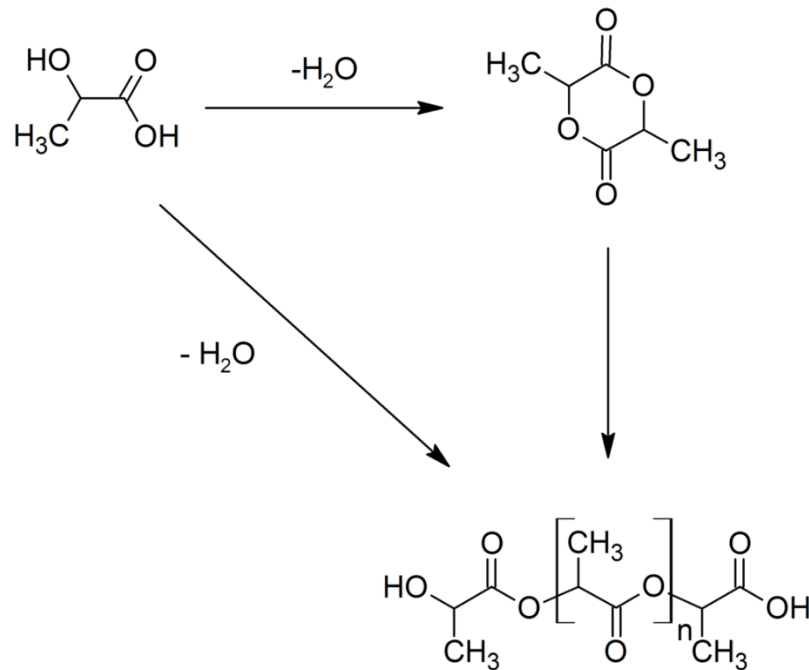
### Synthese

Iedere plant die zetmeel of suiker bevat, zoals mais en suikerriet, kan gebruikt worden om PLA mee te maken. Via fermentatie van zetmeel of suikers wordt melkzuur geproduceerd. Melkzuur bevat een chiraal centrum waardoor er 2 vormen bestaan, namelijk L- en D-melkzuur.

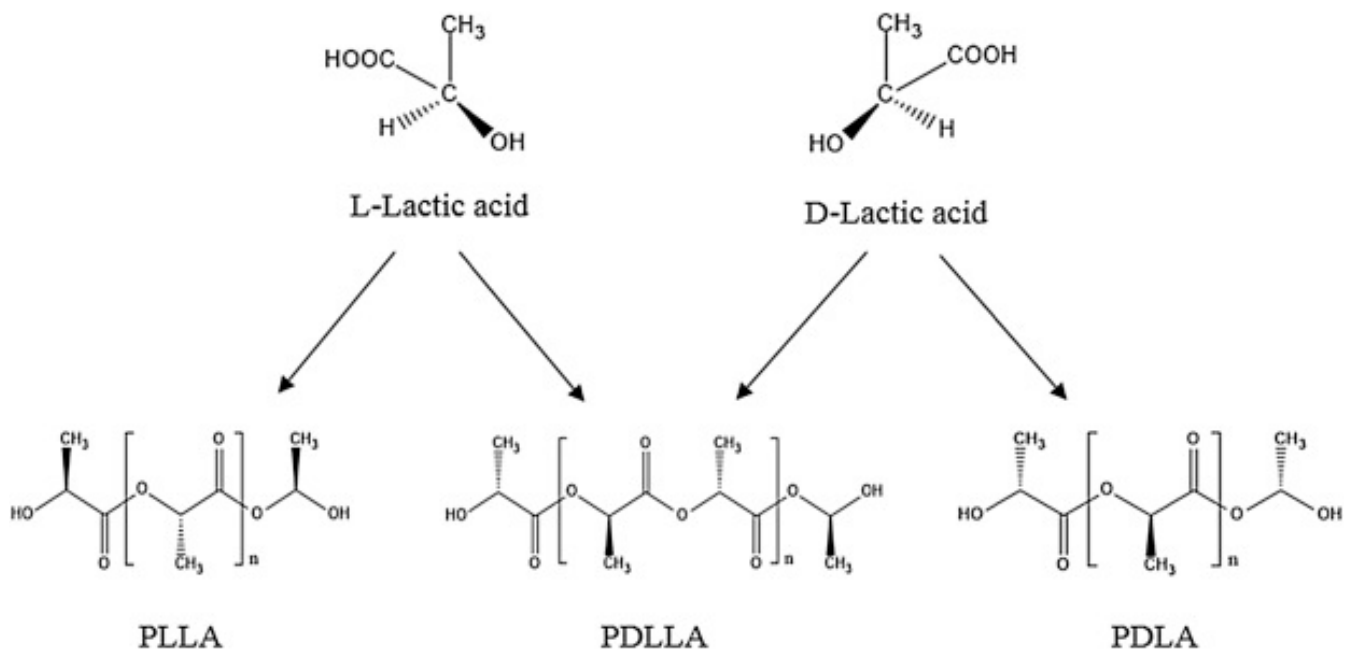


**Figuur 1: L-melkzuur (links) en D-melkzuur (rechts)**

Direct PLA maken vanuit melkzuur via een bulkpolycondensatieproces is niet mogelijk, aangezien dit proces resulteert in een polymeer met slechte eigenschappen doordat het een te laag moleculairgewicht heeft. Om een hoog moleculairgewicht te bekomen, wordt PLA gemaakt via een tweestap-proces waarbij eerst lactides (cyclische dimeren van melkzuur) worden gemaakt waarna PLA gevormd wordt via een ringopeningpolymerisatie van lactide. Op deze manier kunnen er verschillende polymeren gemaakt worden, namelijk zuiver L- of D-polymelkzuur of een combinatie van L- en D-melkzuur.



**Figuur 2: Synthese van PLA**



**Figuur 3: Verschillende isomeren van PLA**

## Eigenschappen

PLA heeft veel goede eigenschappen, het is namelijk een stijf, transparant materiaal dat 100% biogebaseerd is en industrieel composteerbaar is. Nadelen van PLA zijn echter de gevoeligheid voor hydrolyse, de lage scheursterkte en de brosheid van het materiaal. Er bestaat ondertussen al een ruim aanbod aan additieven om deze eigenschappen te verbeteren. Een deel van deze additieven wordt later nog in detail besproken in dit rapport.

De mechanische en thermische eigenschappen hangen vooral af van de stereo-chemische zuiverheid van het polymeer en van het moleculairgewicht. Zuiver polymelkzuur (PLLA en PDLA) hebben een hoge kristalliniteit (37%), een smelttemperatuur van 160 tot 180°C en een glastransitietemperatuur rond de 60°C. De commercieel beschikbare PLA grades bestaan meestal uit L-melkzuur met een klein percentage D-melkzuur (1-15%). Hoe hoger het percentage D-melkzuur, hoe minder kristallijn het materiaal is en hoe lager het smeltpunt is (120-140°C). Vanaf 10% D-melkzuur is het materiaal volledig amorf. De verschillende percentages d-melkzuur in de beschikbare PLA grades zorgen voor een brede range aan mechanische eigenschappen. Door de lage kristallisatiesnelheid is een PLA-product vaak amorf, met een maximale gebruikstemperatuur (HDT) van 55°C. Onder goede procesomstandigheden is het wel mogelijk om met bepaalde PLA grades producten te maken met hoge kristalliniteit.

Naast PLLA en PDLA bestaat er ook sc-PLA (stereocomplex PLA). Deze PLA grade wordt gevormd door cokristallisatie van PLLA en PDLA en heeft een smeltpunt van 230°C.

Naast het feit dat PLA volledig biogebaseerd is, is het ook nog eens industrieel composteerbaar. Alternatieve end-of-life opties zijn chemische recyclage, waarbij PLA via hydrolyse terug wordt omgezet in melkzuur, of mechanische recyclage.

## Leveranciers

PLA kan bij verschillende leveranciers verkregen worden onder de vorm van pellets. De grootste spelers zijn Total Corbion (<https://www.total-corbion.com/>) en NatureWorks (<https://www.natureworkslc.com/>). Daarnaast zijn er nog andere spelers zoals Futerro, Trellis Bioplastics, EcolBiotech en FKur.

**Tabel 1: Overzicht commercieel beschikbare PLA grades bij Total-Corbion**

	L105	L130	L175	LX530	LX575	LX175	LX930	LX975
Spuitgieten	X	X						
Vezels		X	X	X		X	X	
Thermovormen			X		X	X		X

**Tabel 2: Overzicht commercieel beschikbare PLA grades bij NatureWorks**

<b>Thermovormen</b>	2003D en 2500HP
<b>Spuitsieten</b>	3001D, 3052D, 3100HP en 3251D
<b>Folies</b>	4032D, 4043D, 4044D en 4060D
<b>Vezels en non-wovens</b>	6060D, 6100D, 6202D, 6252D, 6400D en 6752D
<b>Schuimen</b>	8052D
<b>3D printen</b>	3D450, 3D700, 3D850 en 3D870

## Aanpassen van mechanische eigenschappen

Zoals besproken in de vorige sectie van dit rapport heeft PLA veel interessante eigenschappen, maar ook een paar nadelen, zoals de brosheid en de gevoeligheid voor hydrolyse. Om deze eigenschappen te verbeteren, zijn er specifieke additieven ontwikkeld: om de smeltsterkte van PLA te verhogen kunnen chain extenders of branching agents gebruikt worden, kiemvormers kunnen gebruikt worden om een snellere kristallisatie te hebben, weekmakers kunnen toegevoegd worden aan PLA om het minder bros te maken... Deze additieven kunnen de eigenschappen van PLA significant verbeteren, maar hebben soms ook nadelige effecten, zoals het verminderen van de transparantie.

In het volgende deel worden bepaalde van deze additieven meer in detail besproken en worden voorbeelden getoond. De meeste van deze additieven zijn niet biogebaseerd, maar er zijn wel steeds meer biogebaseerde additieven beschikbaar.

### Weekmakers en biopolymeren

PLA is een zeer stijf materiaal met een lage impactsterkte, waardoor het niet kan gebruikt worden in bepaalde toepassingen. De impactsterkte kan verbeterd worden door weekmakers te gebruiken als additief of door andere biopolymeren toe te voegen die een hogere impactsterkte hebben. Dit kan er echter wel voor zorgen dat de sterkte van PLA verlaagd.

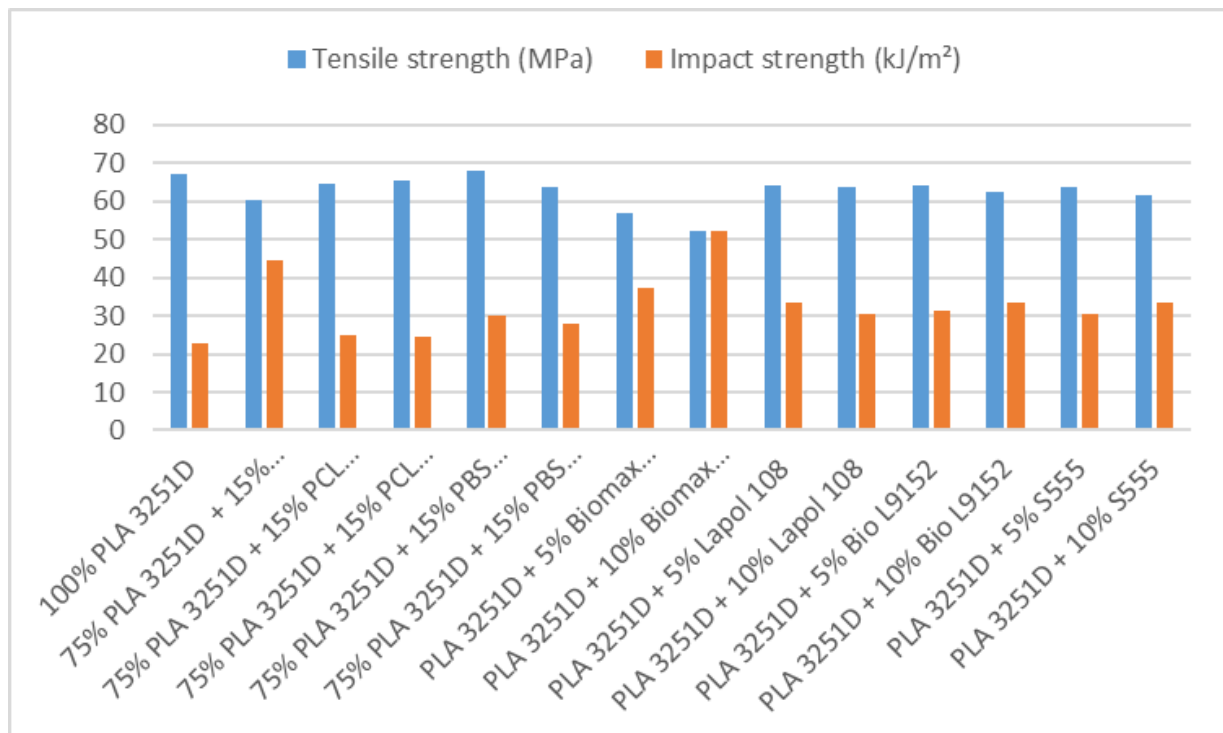
Er zijn commercieel veel verschillende weekmakers beschikbaar voor PLA. Per PLA grade en toepassing moet gezocht worden naar de geschikte weekmaker en het percentage weekmaker dat nodig is om de gewenste eigenschappen te kunnen bereiken.

**Tabel 3: Overzicht van enkele weekmakers die voor PLA kunnen gebruikt worden**

<b>Productnaam</b>	<b>Leverancier</b>
<b>Proviplast 01422</b>	Proviron
<b>Proviplast 2624</b>	Proviron
<b>Glyplast OLA 2</b>	Condensia
<b>Glyplast OLA 8</b>	Condensia
<b>Loxiol G 10 V</b>	Emery Oleochemicals
<b>Lapol 108</b>	Lapol
<b>Biomax Strong 120</b>	Dupont
<b>Vinnex 2522</b>	Wacker
<b>BioPBS FZ91</b>	Mitsubishi chemical
<b>Ecoflex C1200</b>	BASF
<b>PARALOID BPM 520</b>	DOW
<b>BIOSTRENGTH 150</b>	Arkema

Naast weekmakers kunnen ook andere (bio)polymeren gebruikt worden om mechanische eigenschappen van PLA aan te passen. Zo kan thermoplastisch zetmeel (TPS) gebruikt worden om de elongatie bij breuk te verhogen, indien een goede compatibilisator gebruikt wordt om een goede adhesie tussen TPS en PLA te hebben. PBAT kan gebruikt worden om zowel de elongatie bij breuk als de impactsterkte te verbeteren. Om de kristallisatiesnelheid te verhogen kan PBS gebruikt worden. PBS helpt ook om PLA minder bros te maken. PHA kan gebruikt worden om de impactsterkte te verbeteren. Ten slotte kan ook PCL gebruikt worden om de elongatie bij breuk te verbeteren.





**Figuur 4: Effect weekmakers op impactsterkte van PLA 3251D (spuitgieten)**

## Vulstoffen

Vaak worden vulstoffen toegevoegd om materiaalkosten te reduceren, vooral bij biogebaseerde polymeren die nog een stuk duurder zijn dan fossiele polymeren. Vulstoffen zijn niet alleen goedkoop, ze kunnen ook mechanische eigenschappen zoals stijfheid en sterkte verhogen en kunnen ook de kristallisatiesnelheid verhogen.

Twee van de meest bestudeerde vulstoffen voor PLA zijn talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) en hydroxyapatiet (HA,  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ). Talk verhoogt de kristallisatie van PLA wat resulteert in een hogere modulus, een hogere treksterkte en een hogere kristalliniteit. In tegenstelling tot talk helpt HA niet om PLA sneller te laten kristalliseren. Toevoegen van HA zorgt er wel voor dat de thermische stabiliteit verhoogt. Beide vulstoffen zorgen voor een hogere glastransitietemperatuur, een hogere HDT en hogere thermische stabiliteit doordat ze zorgen voor een lagere mobiliteit van de polymeerketens.

Door een slechte adhesie tussen vulstoffen en de matrix kan het zijn dat er geen effect is op mechanische eigenschappen of zelfs een negatief effect. Dit kan voorkomen worden door geschikte vulstoffen te selecteren, door de PLA-matrix te modifieren of door compatibilisatoren te gebruiken die de adhesie tussen beide materialen verbetert.

## Functionalisatie van de matrix

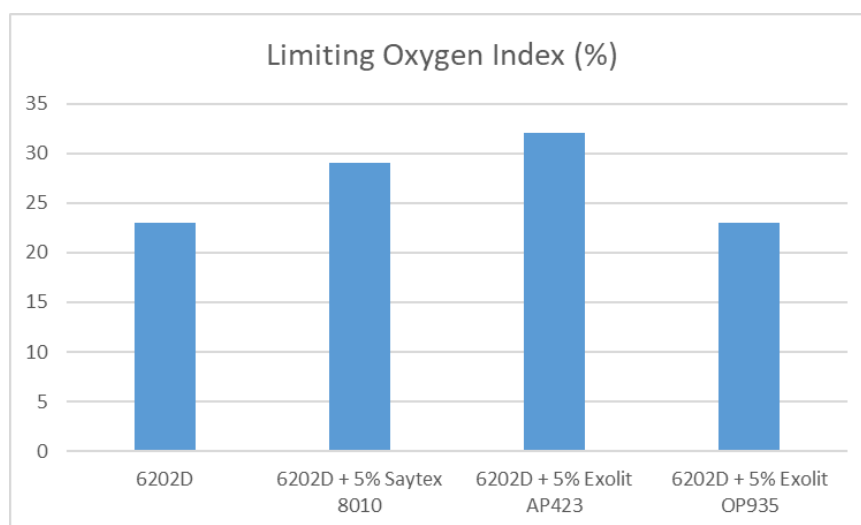
Naast het aanpassen van mechanische eigenschappen kunnen additieven ook gebruikt worden om materialen specifieke functies te geven.

### Brandvertragers

Brandvertragers worden gebruikt in verschillende toepassingen, zoals meubels, tapijten, isolatie, bouwmaterialen en auto-onderdelen om het ontstaan van brand te voorkomen of om de verspreiding ervan te vertragen. Deze additieven kunnen worden onderverdeeld in verschillende categorieën op basis van hun chemische structuur. Er zijn gechloreerde (CFR) en gebromeerde (BFR) brandvertragers, fosfor-gebaseerde brandvertragers (PFR), stikstof-gebaseerde brandvertragers (NFR) en anorganische brandvertragers.

**Tabel 4: Overzicht van enkele brandvertragers**

Productnaam	Leverancier
<b>Cloisite 20 A</b>	BYK
<b>Nofia HM7000</b>	FRX Polymers
<b>Nofia HM9000</b>	FRX Polymers
<b>Exolit AP423</b>	Clariant
<b>Exolit OP935</b>	Clariant
<b>Saytex 8010</b>	Albemarle



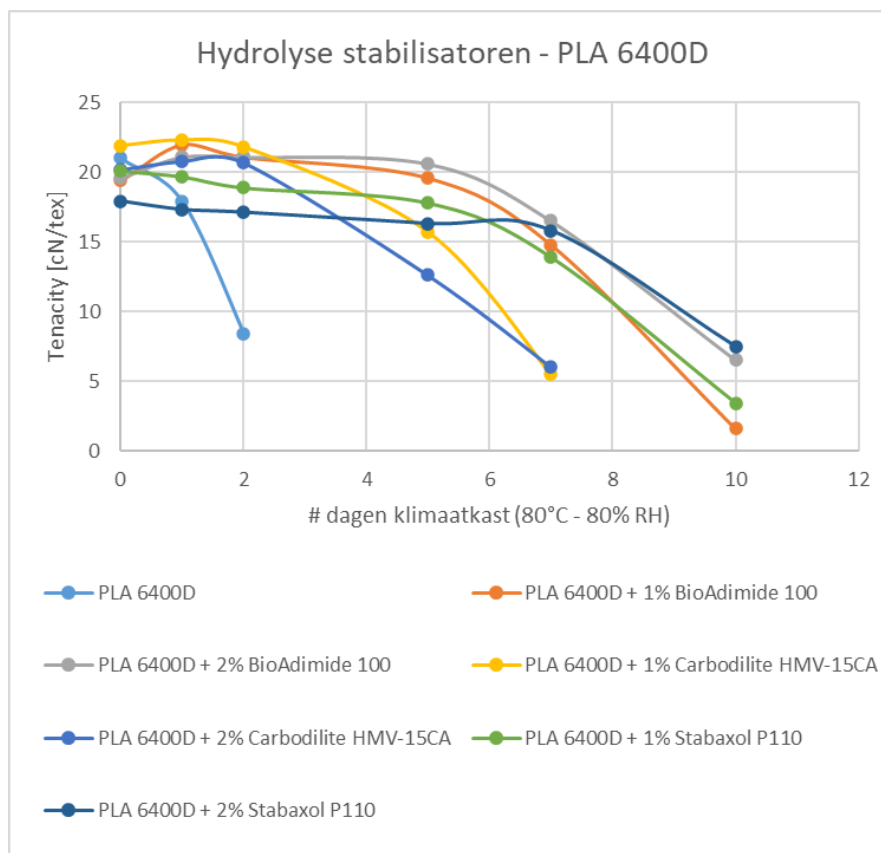
**Figuur 5: Effect van brandvertragers op LOI van PLA 6202D (filamenten)**

## Hydrolysestabilisatoren

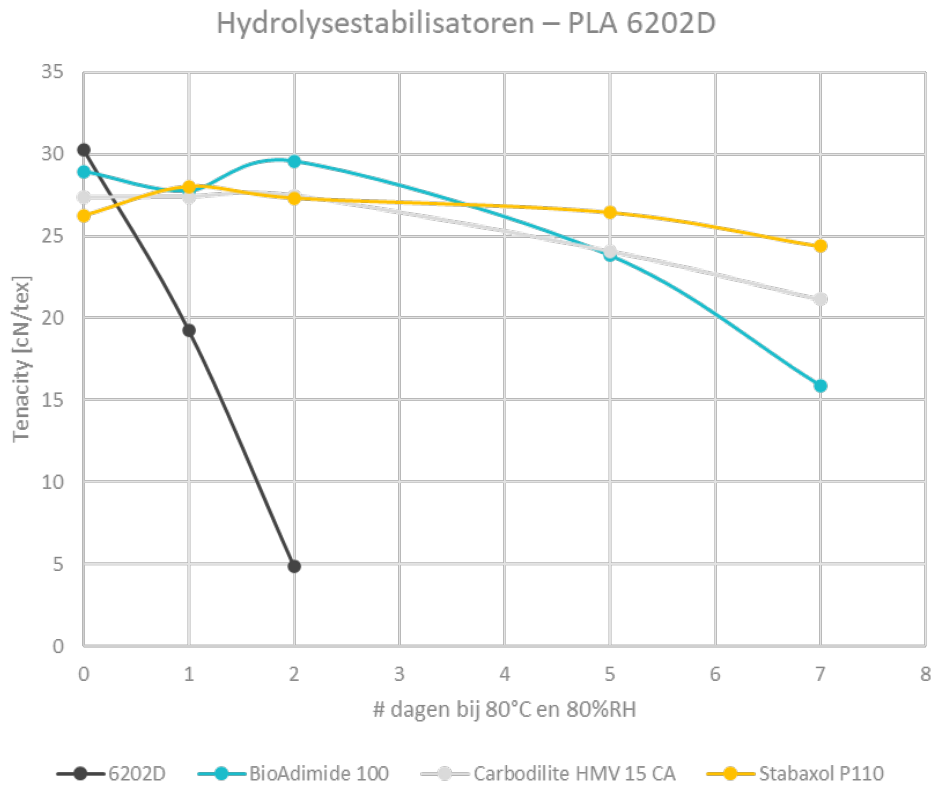
PLA is zeer gevoelig aan hydrolyse, waardoor het al degradeert tijdens de verwerking ervan. Dit kan deels voorkomen worden door PLA te verwerken bij een lagere temperatuur en door het materiaal goed te drogen voordat het gebruikt wordt. Daarnaast kunnen hydrolysestabilisatoren toegevoegd worden om degradatie te vermijden, niet alleen tijdens het verwerken van PLA, maar ook tijdens de levensduur van het product.

**Tabel 5: Overzicht van enkele hydrolysestabilisatoren**

Productnaam	Leverancier
<b>Stabaxol P110</b>	Lanxess
<b>BioAdimide 100</b>	Lanxess
<b>Carbodilite HMV-15CA</b>	Nisshinbo Chemical Inc.
<b>Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimide</b>	Chemreagens
<b>Eustab HS-700</b>	Eutec Chemical



**Figuur 6: Effect van hydrolysestabilisatoren op sterkte van PLA 6400D (filamenten) in warme en vochtige condities**



**Figuur 7: Effect van hydrolysestabilisatoren op sterkte van PLA 6202D (filamenten) in warme en vochtige condities**

### UV-beschermers

UV-degradatie kan een negatief effect hebben op impactsterkte, treksterkte, glans en kleur van een product. Lichtstabilisatoren en UV-absorberende additieven kunnen de degradatie veroorzaakt door zonlicht, UV-stralen, warmte en zuurstof beperken. De meest gebruikte lichtstabilisatoren zijn Hindered Amine Light Stabilizers (HALS). Benzotriazol, benzofenon en organische nikkelcomplexen worden gebruikt als UV-absorberende additieven.

**Tabel 6: Overzicht van enkele UV-beschermers**

Productnaam	Leverancier
<b>Eversorb 234</b>	Everlight Chemical
<b>Tinuvin XT55</b>	BASF
<b>Tinuvin 213</b>	BASF
<b>Hostavin 3326P</b>	Clariant

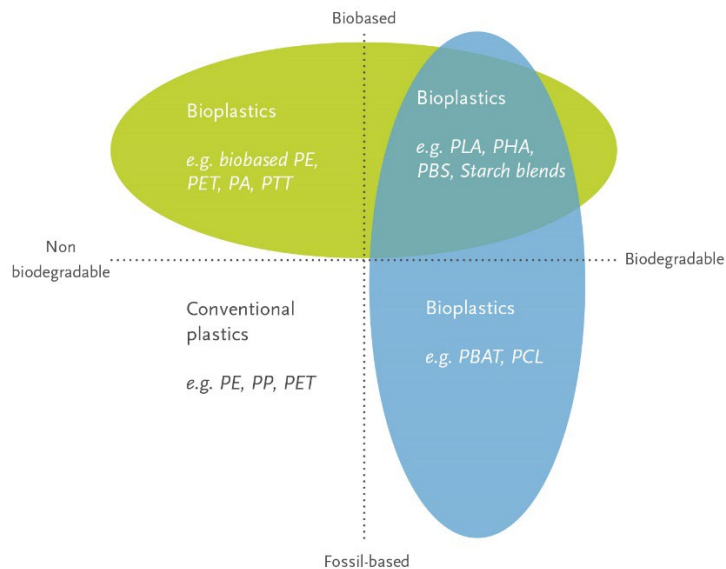
## Additieven selecteren

Om eenvoudig een overzicht te hebben van additieven die gebruikt kunnen worden, kan de website van SpecialChem gebruikt worden: <https://polymer-additives.specialchem.com/>. Dit is een gratis database waar je een overzicht kan vinden van additieven voor polymeren met hun technische datafiches en leverancier gegevens. Voor sommige additieven is het ook mogelijk om meteen een staal aan te vragen.

Op deze website kan je additieven zoeken per categorie (antioxidanten, brandvertragers, vulstoffen, crosslinkers...), per leverancier, per polymeer (ABS, biopolymeren, PE, PP, PA...), per toepassing (transport, bouw, meubels, consumentengoederen...), kleur, fysische vorm (poeder, pellet, vloeistof), biogebaseerde additieven, verwerkingsmethode (extrusie, spuitgieten, thermovormen...)

## Alternatieve biogebaseerde polymeren

Naast PLA zijn er nog verschillende andere polymeren beschikbaar die ook biogebaseerd en/of biodegradeerbaar zijn, zoals PHA, PBS, bepaalde polyamides (PA11, PA12 en PA4.10), bioPE en bioPP...



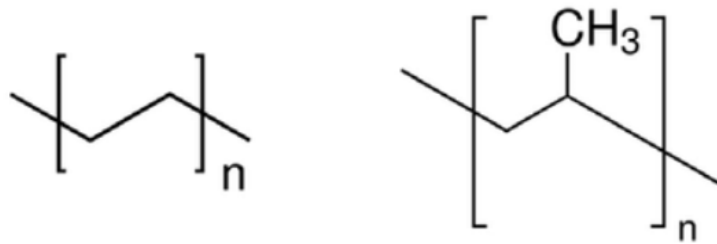
**Figuur 8: Overzicht van polymeren**

### BioPE en BioPP

BioPE en bioPP zijn drop-in polymeren die op dezelfde manier verwerkt kunnen worden als de petroleum gebaseerde PE en PP en voor dezelfde toepassingen kunnen gebruikt worden.

BioPE wordt gemaakt door polymerisatie van bio-ethyleen dat verkregen kan worden uit glucose-bevattende planten zoals suikerriet, suikerbiet en mais. Deze polymeren zijn beschikbaar als LDPE en HDPE bij onder andere Braskem, Solvay, Nova Chemicals en Dow/Crystalev.

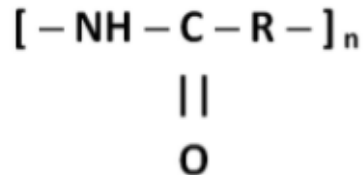
BioPP kan ook gemaakt worden uit glucose-bevattende planten zoals suikerriet en mais. De productie van bioPP is echter nog niet gecommercialiseerd en bioPP is momenteel enkel beschikbaar bij Braskem.



**Figuur 9: Chemische structuur van PE en PP**

### BioPA

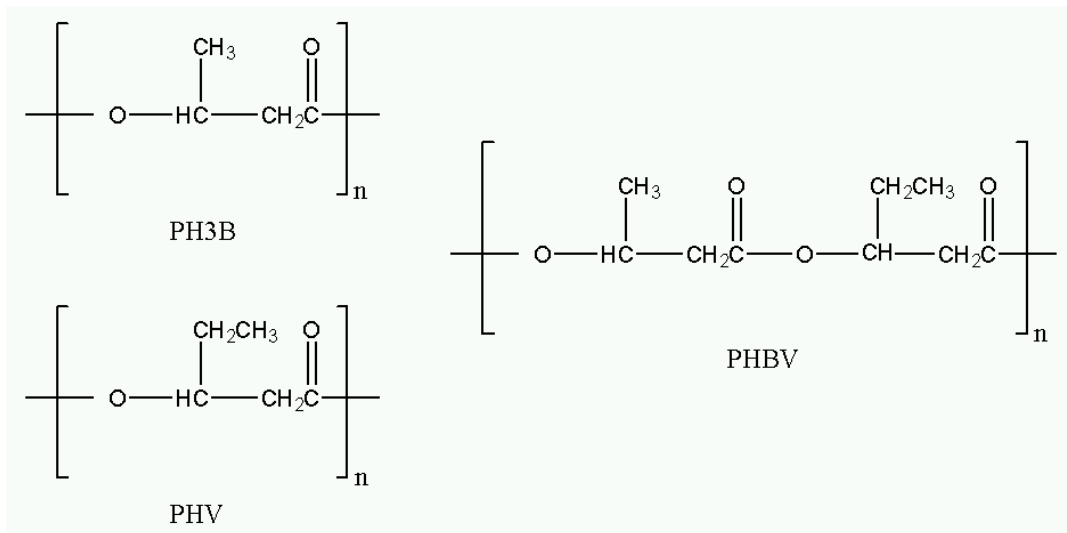
Biobaseerde polyamides zijn vaak afkomstig van natuurlijke vetten en oliën. Voorbeelden hiervan zijn PA11, PA12 en PA4.10. Deze polymeren hebben een hoge treksterkte, hoge flexibiliteit en goede abrasieweerstand. Daarnaast hebben ze ook voordelen ten opzichte van petroleum gebaseerde polyamides (vb PA6 en PA6/6), namelijk een lagere waterabsorptie, hogere impactsterkte, betere chemische resistentie en een hoger smeltpunt. Leveranciers van deze bioPA's zijn onder andere Arkema, Vestamid en DSM.



**Figuur 10: Algemene chemische structuur van polyamides**

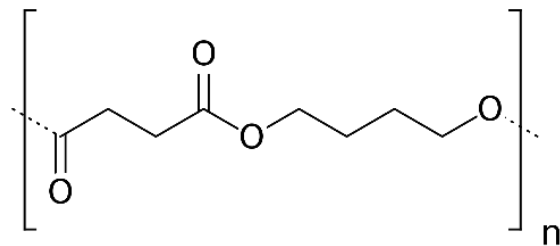
### PHA en PBS

Polyhydroxyalkanoaten (PHAs) zijn een familie van biodegradeerbare polyesters die door micro-organismen worden gemaakt via fermentatie van suikers of vetten. Binnen deze familie aan polyesters komen verschillende monomeren voor wat resulteert in zeer breed gamma aan polymeren met verschillende eigenschappen. De bekendste polymeren uit deze familie zijn poly-3-hydroxybutyrate (P3HB), poly-3-hydroxyvalerate (PHV) en poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). PHAs kunnen verkregen worden bij onder andere Tianan Biopolymer, BASF, Biomer en Biocycle.



**Figuur 11: Chemische structuur van P3HB, PHV en PHBV**

Polybutyleensuccinaat (PBS) is een biodegradeerbaar polyester met eigenschappen die vergeleken kunnen worden met PP en is verkrijgbaar via onder andere Mitsubishi Chemical, SK Chemical en BioAmber. PBS kan gebruikt worden in wegwerpproducten, medische toepassingen, als mulch film...



**Figuur 12: Chemische structuur van PBS**



## Conclusie

Doorheen de jaren heeft de focus op biogebaseerde polymeren ervoor gezorgd dat er zowel drop-in polymeren (bioPE en bioPP) als nieuwe polymeren beschikbaar zijn met unieke eigenschappen. Deze kunnen geleidelijk aan de huidige petroleum-gebaseerde polymeren vervangen.

PLA is het bekendste biogebaseerde polymeer dat beschikbaar is. Er bestaan verschillende grades met elk unieke eigenschappen die ze geschikt maken voor allerlei verschillende verwerkingstechnieken en toepassingen. Om de eigenschappen van PLA nog te verbeteren, bestaat er een ruim aanbod aan additieven, gaande van weekmakers en vulstoffen tot brandvertragers en hydrolysestabilisatoren. Deze zorgen ervoor dat de polymeereigenschappen volledig kunnen worden aangepast om te voldoen aan de producteisen.

Door het uitputten van de fossiele grondstoffen, het verstrengen van de wetgeving omtrent kunststoffen en het uitgebreide onderzoek naar biogebaseerde alternatieven, is de transitie naar biogebaseerde kunststoffen en composieten aan het gebeuren. Door verder onderzoek te doen naar deze materialen en samen te werken met bedrijven zal deze transitie sneller kunnen verlopen.

## Bronnen

- [Biodegradable Bioplastics \(polymerdatabase.com\)](https://polymerdatabase.com)
- <https://nl.wikipedia.org/wiki/Melkzuur>
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid)
- <https://www.natureworksllc.com/>
- <https://www.total-corbion.com/>
- Molenveld, K., & Bos, H. (2019). Biobased plastics 2019. (3e herz. dr. ed.) (Groene Grondstoffenreeks; No. 21). Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/464407>
- Xingxun Liu, Tongxin Wang, Laurence C. Chow, Mingshu Yang, James W. Mitchell. Effects of Inorganic Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid). *International Journal of Polymer Science*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/827028>
- Persson Maria, Lorite Gabriela Simone, Cho Sung-Woo, Tuukkanen Juha, Skrifvars Mikael. Melt spinning of Poly(lactic acid) and hydroxyapatite composite fibers: influence of filler content on the fiber properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 15, 6864–6872. <https://doi.org/10.1021/am401895f>
- Siakeng, Ramengmawii & Jawaid, Mohammad & Ariffin, Hidayah & Sapuan, S. & Asim, Mohammad & Saba, Naheed. (2018). Natural fibre reinforced polylactic acid composites: A review. *Polymer Composites*. 40. <https://doi.org/10.1002/pc.24747>
- Oksman, Kristiina & Skrifvars, Mikael & Selin, J.-F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*. 63. 1317-1324. [http://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00103-9](http://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9)
- Sanivada, U.K.; Mármol, G.; Brito, F.P.; Figueiro, R. (2020). PLA Composites Reinforced with Flax and Jute Fibers—A Review of Recent Trends, Processing Parameters and Mechanical Properties. *Polymers* 2020, 12, 2373. <https://doi.org/10.3390/polym12102373>
- Islam M.S. (2012). Synthesis of polylactic acid for biomedical, food packaging and structural applications: a review. *Polylactic acid: synthesis, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers Inc.
- Shakoor A., Thomas N.L. Talc as a nucleating agent and reinforcing filler in poly lactic acid (PLA) composites. Leicestershire: Loughborough University.

- Zhao Xipo, Hu Huan, Wang Xi, Yu Xiaolei, Zhou Weiyi, Peng Shaoxian. (2020) Super tough poly(lactic acid) blend: a comprehensive review. *RSC Advances*. 2020, 10, 13316-13368. <https://doi.org/10.1039/d0ra01801e>
- L.R. Blay. (2022). Bioplastics Blending and Compounding in Practice. SpecialChem
- <https://www.centexbel.be/nl/projecten/plasticised>
- <https://www.centexbel.be/nl/projecten/puur-natuur-100-biobased-bb100>
- <https://www.centexbel.be/nl/projecten/fuplatex>
- <https://polymer-additives.specialchem.com/>
- [https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/flame\\_retardants/index.cfm](https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/flame_retardants/index.cfm)
- <https://www.chemicalsafetyfacts.org/flame-retardants/>
- <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- Siracusa V., Blanco I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*, 2020, 12, 1641. <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1641>