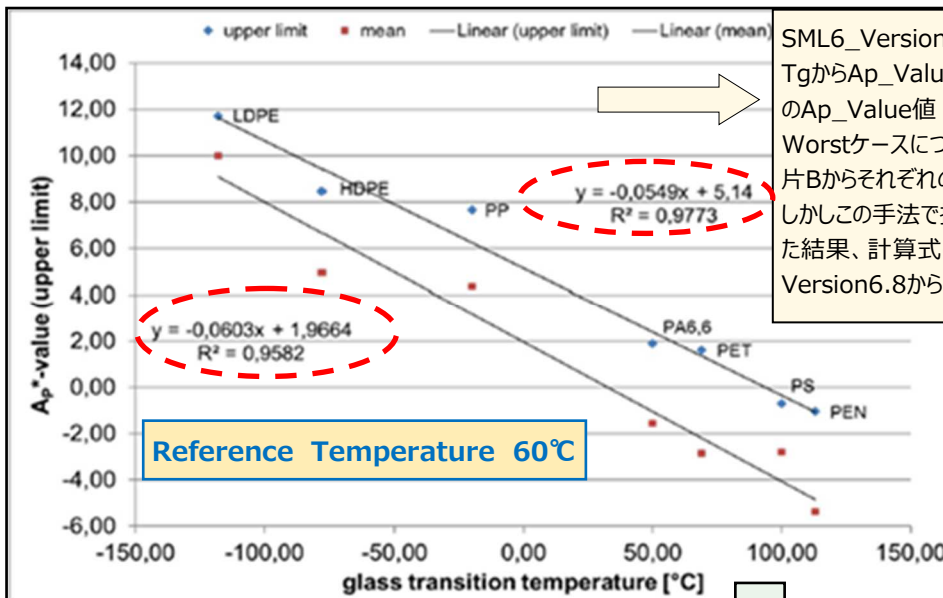


Title : ガラス転移点温度による拡散係数の推定

Fig\_04: SML6.71以前のInterpolation based TgによるAp\_Valueの推定手順が改善されました。



SML6\_Version6.0~6.71までは、ガラス転移点温度 TgからAp\_Value値を推定する場合、左図に示す60°CのAp\_Value値とTg点温度の相関からRealisticとWorstケースについて赤破線枠に示す直線の傾きAと切片Bからそれぞれの換算式を設定していました。しかしこの手法で換算式を定義したときの文献を再調査した結果、計算式のバグや測定データ自身に不備があり、Version6.8からこれらの難点を見直し、改善しました。

Version 6.8

Version6.8は赤破線枠の2つの方程式について、Begleyらの出版物からすべての拡散係数を組み込んで改訂しました。実際、改訂を必要とする修正が必要なバグがいくつかありました。最も大きな理由として、この方程式ApのパラメータA,Bが温度に依存性があるということです。

Ap=A(T)×Tg+B(T) のA,Bのパラメータそのものは溶出試験の環境温度によって変化します。Fig\_06に示すAp\_Value とTg点温度の相関は環境温度が60°Cの場合にのみ成立するものであり、他の環境温度では成立しません。旧VersionではFig\_06の60°CにおけるパラメータA,Bをすべての温度領域で適用させていました。

Interpolation based on Tg      Example for 40°C (cm<sup>2</sup>/s):  
 Pringer      Ap = -0.0603 \* 70 + 1.9664 = -2.255 => D(40) = 2.453E-13



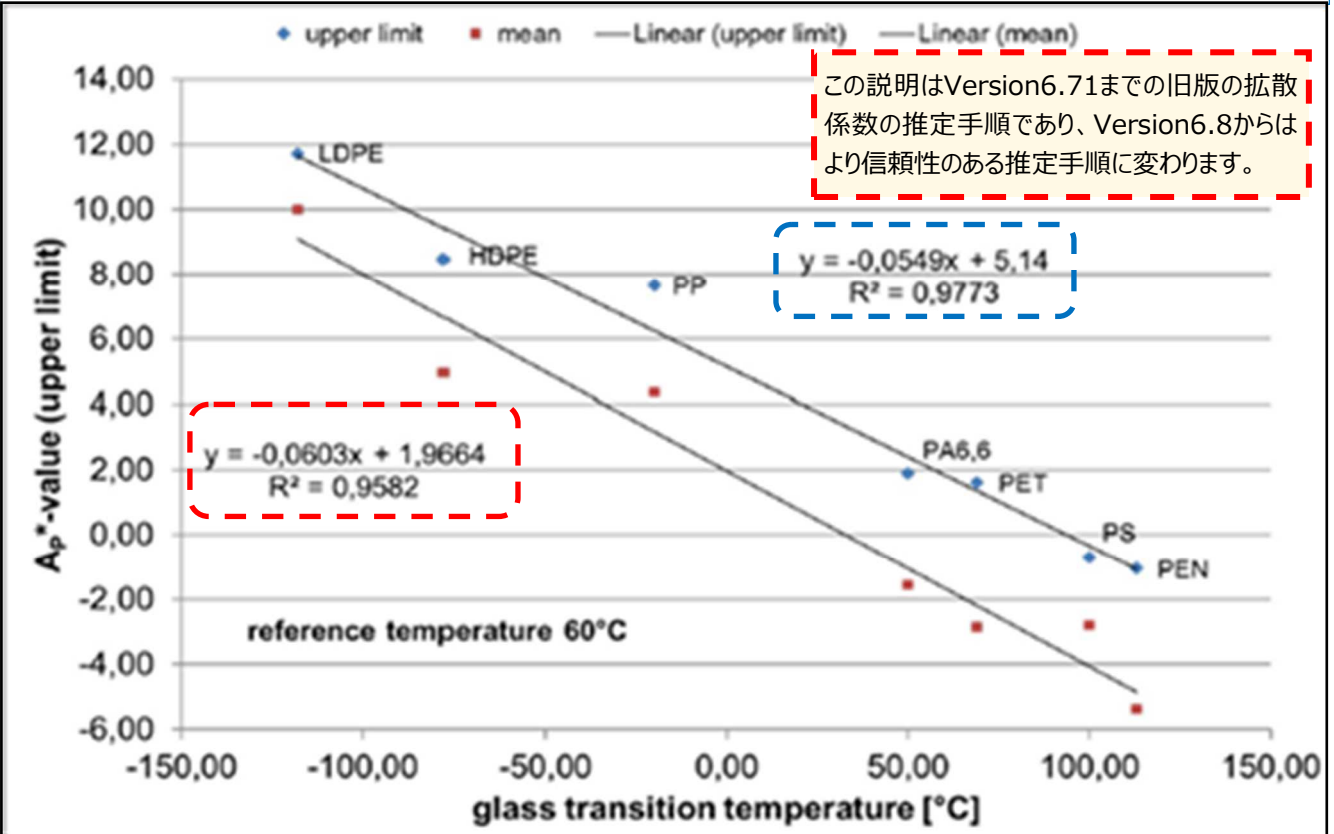
これらのA,Bパラメータは、すべての環境温度に対して絶えず変化するものであり、Version6.8ではA,Bというパラメータには特定の値を用いないことにしました。つまりVersion6.8はFig\_02.Fig\_03に紹介されている下記のような表示はありません。

Version6.8では D拡散係数は **D=f(Tg,Mw)** とシンプルですが、PCの計算能力を使って動的に再計算されます。Apの方程式として **Ap=A(T)×Tg+B(T)** は使用しますが、例えば環境温度が40°CであればA(T)は**A(40°C)**と記載し、B(T)は**B(40°C)**と記載します。Version6.71以前はA,Bは定数でしたが、Version6.8は設定させる環境温度ごとにA,Bが計算されて、定数ではありません。繰り返しになりますが環境温度が40°Cならば、A(40°C)、B(40°C)は設定された温度のAp\_Valueを逐次計算して得られる特定値です。

SML6\_6.8のリリースノートにはImprovements : 508 として Improvement of the calculation of the diffusion coefficient based on Tg と記載されています。本ノートはこの内容について情報を補足するものです。

Title : ガラス転移点温度による拡散係数の推定はVersion 6.8で改善されました。

Fig\_01: Piringer式で採用されたAp\_Value値とTg点温度の相関 Version6.0~6.71で採用されていた推定計算の概念



ガラス転移点温度Tgによる拡散係数を推定する ‘interpolation based on Tg’ について

This model (Rainer Brandsch, Food Additives and Contaminants: Part A , 34 (2017) 1743) was based on the data published in an article of T. Begley of the FDA (T. Begley & al., Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, Food Additives and Contaminants, 22 (2005) 73).

Piringer式アプローチで拡散係数を計算する場合、Worst case (Upper値)とRealistic caseの2種類が存在します。WorstとRealisticでは溶出量 (移行値) がWorstでRealisticの約10倍になるのが普通です。

同様にガラス転移点温度からAp-Valueを予測する場合もWorst caseとRealitic caseの2種類が存在します。

Fig\_01にある上側の直線はWorstケースのAp\_Valueを通過する推定直線で青色破線内に直線近似式を示しています。

Version6.71以前のSML6は下側の直線はRealisticケースのAp\_Valueを通過する推定直線の近似式(赤色破線枠)を示しています。

ポリマーの拡散式を決める場合、Worstケースを選択すれば  $y = -0.0549x + 5.14$

Realisticケースを選択すれば  $y = -0.0603x + 1.9664$  でAp\_Value値が決定されます。

定数項の5.14と1.9664の差は3.1769となりますが、自然対数  $e^{3.1769}$  は約10となります。

WorstとRealisticの1次式の定数項の差分 (約3.2) が 移行値が1/10あるいは10倍になることを示しています。

2025年になってSML6は Version6.8となりガラス転移点温度Tgによる拡散係数の推定計算が抜本的に改善されました。

このページではVersion6.0~6.71までの旧Versionで採用されていたTg点温度による拡散係数の計算手順を説明しています。

Version6.8で新しく採用されたTg点温度による拡散係数の計算手順を1ページで説明しています。もちろんVersion6.8によるTg点温度からの拡散係数の推定値も誤差がないわけではありませんが、Version6.71以前の推定値より拡散係数の推定精度が高くなっています。

Fig\_01の赤色破線と青色破線内に表示されている1次式の係数は次ページのFig\_03とFig\_04でもSML6\_6.0を操作している中で確認することができます。

Version6.1~Version6.7ではこの1次式は表示されませんが、計算プロセスはVersion6.0と同じです。

**Title : ガラス転移点温度による拡散係数の推定**

Fig\_02 : 拡散係数のRealistic値をTg点温度から推定する

Article	Layer 1	Layer 2	Contact Medi...
	POLYETHYLE...	Not Defined	Olive oil
	Thickness (μm)	1E04	50
Migrant 1	Not Defined	D(3.14E-08)	D(2.45E-13)
			0.0001

Concentration Diffusion Coefficient Partition Coefficient Solubility

Add Migrant(s)

Layer (Layer 2) Migrant (Migrant 1) Data (Diffusion Coefficient)

**Diffusion Coefficient** Example Temperature (°C): 40

Known  
 Interpolation based on Tg  
 Piringer  
 Arrhenius  
 Customized Equation  
 Brandsch Equation

Example for 40°C (cm<sup>2</sup>/s):  
 $Ap = -0.0603 * 70 + 1.9664 = -2.255 \Rightarrow D(40) = 2.453E-13$

**Version 6.0~6.71 Realistic**

**Case1 : 旧SML6\_Version 6.71まで 拡散係数をRealisticで推定する場合**

事例 :

①Layer2のポリマーは特定せず  
ガラス転移点温度Tgを70℃とします。

②Layer2の厚みを50μm、

③拡散係数はRealisticで定義します。

④移行物質の分子量 100g/mol

①~④の条件設定からLayer2のAp\_Valueを求め青色枠に示すようにAp\_Value = -2.255 となり、40℃における拡散係数はD(40) = 2.453E-13 と定義されていました。

この説明はVersion6.71までの旧版の拡散係数の推定手順であり、Version6.8からはより信頼性のある推定手順に変わります。

Interpolation based on Tg

Example for 40°C (cm<sup>2</sup>/s):

Piringer

$Ap = -0.0603 * 70 + 1.9664 = -2.255 \Rightarrow D(40) = 2.453E-13$

Fig\_03 : 拡散係数のWorst値をTg点温度から推定する。

Article	Layer 1	Layer 2	Contact Medi...
	POLYETHYLE...	Not Defined	Olive oil
	Thickness (μm)	1E04	50
Migrant 1	Not Defined	D(3.14E-08)	D(8.55E-12)
			0.0001

Concentration Diffusion Coefficient Partition Coefficient S

Add Migrant(s)

Layer (Layer 2) Migrant (Migrant 1) Data (Diffusion Coeffi

**Diffusion Coefficient** Example Temperature (°C): 40

Known  
 Interpolation based on Tg  
 Piringer  
 Arrhenius  
 Customized Equation  
 Brandsch Equation  
 Welle Equation

Example for 40°C (cm<sup>2</sup>/s):  
 $Ap = -0.0549 * 70 + 5.14 = 1.297 \Rightarrow D(40) = 8.555E-12$

**Version 6.0~6.71 Worst case**

**Case2 : 旧SML6\_Version 6.71まで 拡散係数をWorst-caseで推定する場合**

事例 :

①Layer2のポリマーは特定せず  
ガラス転移点温度Tgを70℃とします。

②Layer2の厚みを50μm、

③拡散係数はRealisticで定義します。

④移行物質の分子量 100g/mol

①~④の条件設定からLayer2のAp\_Valueを求め青色枠に示すようにAp\_Value = 1.297となり、40℃における拡散係数はD(40) = 8.555E-12 と定義されていました。

この説明はVersion6.71までの旧版の拡散係数の推定手順であり、Version6.8からはより信頼性のある推定手順に変わります。

Interpolation based on Tg

Example for 40°C (cm<sup>2</sup>/s):

Piringer

$Ap = -0.0549 * 70 + 5.14 = 1.297 \Rightarrow D(40) = 8.555E-12$

SML6\_Version6.8ではこのページに示すVersion6.71までのAp\_Valueの推定手順と取りやめ、“より改善された推定手順”を採用しています。Version6.8に更新されたSML6ユーザはNo.17/3の記載内容は旧Versionのものと理解してください。

Title : ガラス転移点温度による拡散係数の推定

Fig\_06 : Version6.8による算出結果の事例

Article	Layer 1	Layer 2	Contact Me...
<b>Realisticケース</b>	POLYETHYL...	Not Defined	Olive oil
Thickness (μm)	1E04	50	1.667E04
Migrant 1	Not Defined	4.995E05	9.211E04
			0.0113
<b>Worstケース K=1</b>	POLYETHYL...	Not Defined	Olive oil
Thickness (μm)	1E04	50	1.667E04
Migrant 1	Not Defined	4.971E05	2.299E05
			987.9
<b>Worstケース K=1000</b>	POLYETHYL...	Not Defined	Olive oil
Thickness (μm)	1E04	50	1.667E04
1. Migrant 1	Not Defined	4.975E05	3.611E05
			313.9

Version6.8によるガラス転移点TgのRealisticケースは40℃\_30daysで移行値が0.0113mg/kgとなる。  
Version6.71までの解析結果は0.001318 mg/kgとなっていました。  
このようにこの事例ではVersion6.8\_Realisticでは移行量はVersion6.71以前の8.6倍となります。

Version6.71以前とVersion6.8以降でどちらの方が移行値の予測精度が高いのか？については  
Version6.8は Piringer式を設定したときのオリジナル・データをベースにして、より正しい計算式への変更により、  
Tg点温度からAp\_Valueを求める精度が高くなり、移行値の予測精度も高くなっています。

Fig\_07 SML6\_Version 6.0&6.6 旧Versionでは移行値がVersion6.8よりも低い値になっていました。

Article	Layer 1	Layer 2	Contact Medi...
<b>Realisticケース</b>	POLYETHYLE...	Not Defined	Olive oil
Thickness (μm)	1E04	50	1.667E04
Migrant 1	Not Defined	4.996E05	8.3E04
			0.001318
<b>Worstケース K=1</b>	POLYETHYLE...	Not Defined	Olive oil
Thickness (μm)	1E04	50	1.667E04
Migrant 1	Not Defined	4.975E05	3.702E05
			331.4
<b>Worstケース K=1000</b>	POLYETHYLE...	Not Defined	Olive oil
Thickness (μm)	1E04	50	1.667E04
Migrant 1	Not Defined	4.975E05	3.702E05
			331.4