

Title: FCM_3層ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率



PETボトルなどリサイクルPETから回収され製造されたリサイクルPETフィルム(黄色部分)の両面を新規製造されたPETフィルムでサンドイッチされた3層構造のラミネートフィルムがあるとします。

このVRV 3層フィルムが食品容器に使用されたとき、中心部の再生PETフィルムに含まれる化学物質が食品への程度、移行するかをSML6ソフトウェアで解析してみました。

緑色部	バージンPET	6μm
黄色部	リサイクルPET	120μm
緑色部	バージンPET	6μm
水色部	食品疑似溶媒層	

もともと食品接触材(FCM)として使用されているPETフィルムはその中に含まれる化学物質が拡散現象によりPETフィルムと接触する食品への移行速度が非常に遅いポリマーです。リサイクルPETは再生処理プロセスで不純物が大幅に減少されています。さらにリサイクルPETからの移行量を低減するためにリサイクルPET層(R)を不純物が含まないバージンPET層(V)でサンドイッチする構造にします。このような3層フィルムをVRV構造と呼びます。

今回の解析目的はシミュレーション結果からこのVRVサンドイッチ構造がいかに化学物質の移行量を少なくする効果を発揮しているかを示すのがPETフィルム自身が持つ機能性バリア機能です。

ポリマー中に含まれる化学物質が疑似溶媒に

①どれくらいの速度になるかは **拡散係数** 下図の D_{FB}

②どれだけの量が移行するかは **分配係数** 下図の $K_{P,FB}$

で決定されます。①、②は“移行モデル”の主要なパラメータです。

③のパラメータはFunctional Barrier_機能性バリアと呼ばれる概念です。

この機能をシミュレーションするため拡散モデルを基本とする機能性バリア・モデルが提案されています。(※1)

通常、機能バリアと云えばアルミニウムや陶器などの物質であり、これを絶対的バリアと呼称します。一方でFCMのポリマー材料には絶対的ではなくても、ある程度の機能性バリアがあります。この機能性バリアは移行現象を遅延させる“遅延時間”によって特徴づけられます。FCMポリマーの機能性バリア特性を解析するために、新しいAKTS SML6_Ver.6.30にはIn_silicoモードが機能が付与されます。

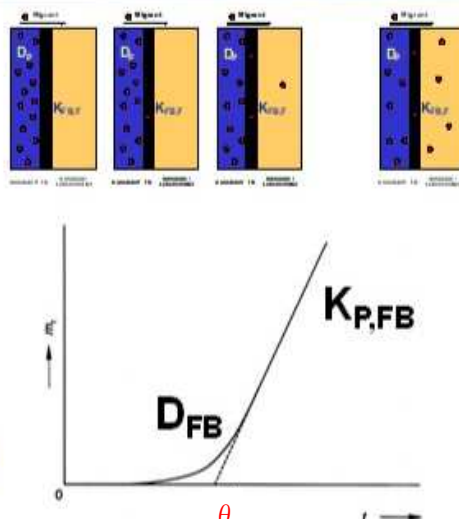


Fig_01

Lag time 遅延時間

$$\theta = \frac{1}{6} \cdot \frac{d_{FB}^2}{D_{FB}}$$

d_{FB} - 機能性バリアの厚み
 D_{FB} - 機能性バリアの拡散定数
 θ - 遅延時間



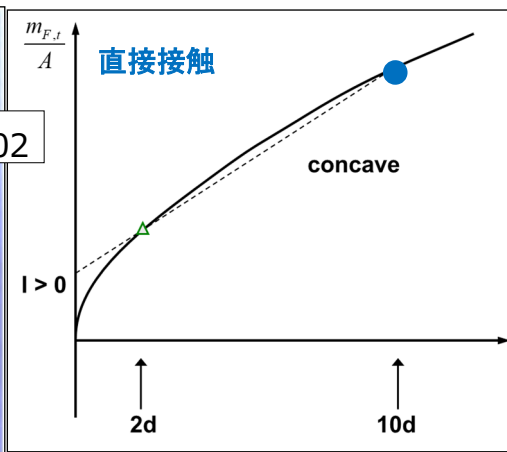
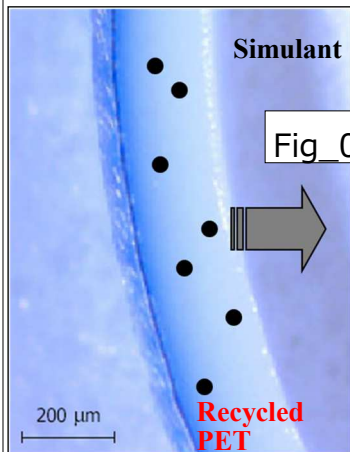
Fig_01は遅延時間の概念を示すイラストです。

外層(青色層)に含まれる移行物質(●)が遅延時間内では機能性バリアとなるポリマー層(橙色層)に留まりますが、遅延時間を過ぎると移行が始まります。

このように移行の動きを遅らせる遅延時間は機能性バリア特性を示す重要な指標です。遅延時間は機能性バリアの厚みの2乗に比例して増大すること、および拡散係数が低くなればなるほど遅延時間が長くなります。

*1 機能性バリアの詳しい文献をご希望の方はメールでご依頼ください。

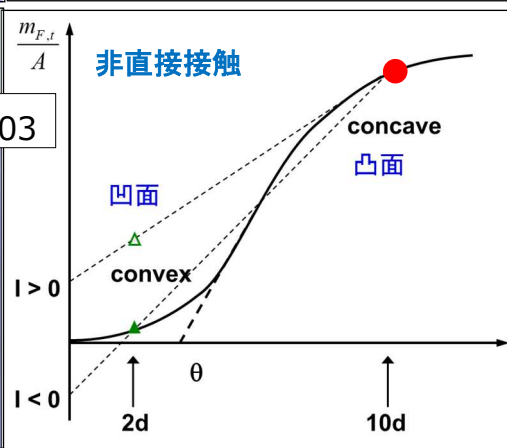
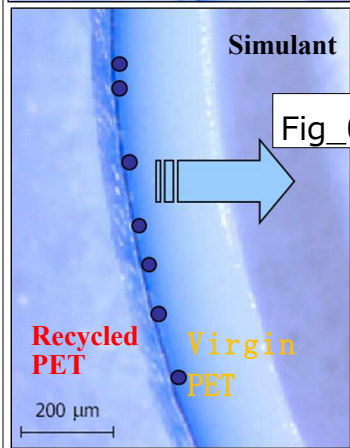
Title: FCM_3層ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率



Fig_02はリサイクルPET層が食品疑似溶媒と直接接触している場合です。

●は移行物質がリサイクルPET層に分散している状態です。この場合移行による移行物質の濃度曲線は凸面状の曲線になります。凸面形状は初期の移行速度が大きくなることを示します。4ページのTable_3の条件が示すように2日後と10日後の各濃度点を直線としたとき時間ゼロの交点は濃度が正となります。Fig_03はリサイクルPET層がバージンPET層で隔離され、リサイクルPET層が疑似溶媒と非接触の場合です。この場合、移行によって移行物質の濃度曲線は凹面状+凸面状の曲線になり、初期の移行速度が低くなります。2日後と10日後の各濃度点を直線としたとき時間ゼロの交点は濃度がマイナスとなります。マイナスになることがポリマー層の機能性バリア特性です。これを示すのが4ページのTable_04の条件です。

凹凸曲線の直線部の濃度ゼロの交点が遅延時間 θ (Lag_time)と定義されます。



FCMポリマーの機能性バリアの効率について現実に沿った評価をする場合、より精度の高い拡散係数を使うことが不可欠です。これを言い換えるとPiringerのAp_value(上限値)を使って定義される拡散係数を使うのでは、機能性バリア効率が過小評価されてしまいます。PiringerのAP_valueの上限値を使わずにRealisticモードを使うことも選択肢ですが、機能バリアーを評価するにはIn_Silicoはより改良された手法です。

下記のTable_01はPiringer(上限値)とIn-silicoモードで移行物質の分子量を500g/molとし、温度条件60℃におけるさまざまなポリマーに対する遅延時間を求めたものです。In-silicoで得られる拡散係数がより現実的なものになり、それに従って遅延時間も長くなり、機能性バリア効率も高く評価されることになります。

Table_01		Diffusion coefficient		Lag time	
Polymer	Thickness (μm)	Piringer (cm ² s ⁻¹)	Piringer	in-silico (cm ² s ⁻¹)	in-silico (d)
LDPE	7500	2.07E-08	52	1.06E-08	103
HDPE	3000	3.65E-09	48	1.72E-10	1009
PP,homo	1400	8.99E-10	42	8.69E-11	435
PP,random	1400	8.99E-10	42	4.62E-10	82
PS	8	7.71E-14	16	3.81E-19	3,241,712
PET	6	4.08E-14	17	2.58E-16	2687
PA6	15	2.10E-13	21	7.82E-15	555
PA12	60	2.82E-12	25	3.70E-13	188

“Probabilistic migration modelling focused on functional barrier efficiency and low migration concepts in support of risk assessment” Rainer Brandsch によればPiringerのAp_Value (upper値) と In silico モードで算出した拡散係数 (60℃migrant分子量500g/mol) と遅延時間 (Lag time) が報告されています。HDPE,PS,PET,PA12などはこれらのポリマー自身に機能性バリアの特性が大きいと考えられます。

Title: FCM_3層ラミネートPETフィルムの溶出量の推定

Table_02: EUプロジェクト“Reference Materials G6RD-CT-2000-00411 (Stoffers et al 2005) にて実験的に拡散係数が算出されたポリマー

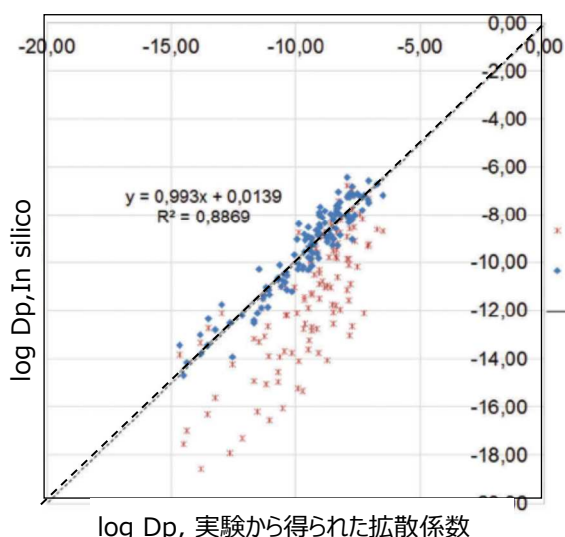
Polymer	Molecular mass (kg mol ⁻¹)	Density (kg m ⁻³)	Glass-transition temperature (°C)	Melting temperature (°C)	A _p *-value at 60°C
LDPE	300	925	-125	120	11.5
HDPE	300	945	-100	130	9.8
PP,homo	200	910	-20	165	8.4
PP,random	200	900	-40	155	8.4
PS	500	1050	100	240	-1.0
PET	80	1400	70	256	-1.6
PA6	100	1130	52	220	0.0
PA12	150	1010	41	179	2.6

Table_03 : 拡散係数算出に必要なパラメータの比較

In silico法	Piringer 法
①ポリマー分子量 kg/mol	Ap_Value_Upper
②ポリマー密度 kg//m3	
③ポリマーガラス転移点温度	
④移行物質分子量 (500g/mol)	500g/mol
⑤移行物質密度 (1kg/m3)	
⑥移行物質融点 (50°C)	
⑦温度条件 60°C	60°C

Fig_04: 論文発表された拡散値とIn silicoによる拡散値

- log D_p,In silico (theoretic)
- log D_p,In silico (upper limit)
- Linear (logD_p,In silico (upper limit))



In silicoモードによりそれぞれのポリマーの拡散係数を求めるには Table_03の項目の①～⑦のパラメータが必要になります。これらのパラメータはTable_02に記載されている数値を使用します。

Ap_Valueが選べないポリマーであっても①、②、③の情報が得られるならば拡散係数を求めることが可能です。ただしIn-silicoから得られた拡散係数は**決定論的な手法**であり、その妥当性を評価するためには**最小限度の実測データで確認することが必要です**。

Table_02のポリマーはすべて実測データから拡散係数が算出されており、これをFig_04で示しています。

In silico (upper) ではすべての移行物質の最小密度 p を 700kg/m^3 とし、ポリマーのガラス転移点温度 T_g 、 p と移行物質の融点 T_m ,sから最小気体定数 R を算出して、これをIn silico法の上限値と定義して拡散係数を求めています。

In silico法による拡散係数と実測値との直線関係を求めると、傾き0.993 切片0.0139、 R^2 は0.8869であり、非常に強い相関を示しています。。

PiringerモードではAp_Value（上限値）と④、⑦の3項目だけで拡散係数が決定され、同様に実測データから得られた拡散係数との相関関係を調べると直線関係は傾き0.795 切片-1.2738、 R^2 は0.825であり、実験値から得られた拡散係数に比較して系統的に高い値となっています。

移行物質については具体的な化学物質ではなく、分子量(500g/mol)、比重は 1.0kg/m^3 と仮定しています。またともに拡散係数は60°Cの値を算出しています。

文献では以下のように記載されています。

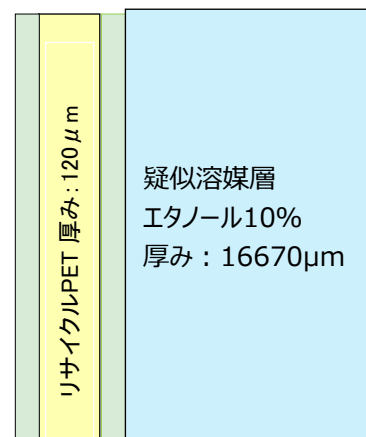
The in-silico-estimated 'upper limit' diffusion coefficients show a good match with experimental data (Figure_04), which is a clear indication that the migration modelling results **will be close to reality**. The 'upper limit' concept for diffusion coefficients estimated by the in-silico procedure is related to the slope and intercept of the log-log plot, i.e., a slope that is slightly lower than one and intercept which is slightly higher than zero.

Title: FCM_3層ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率

SML6.3 のIn_silicoモードによる移行シミュレーションの条件設定(Table_04~06) いずれもIn_silicoモード解析
2層のVR構成のPETフィルムはLayer1_V層_厚み6μm Layer2_R層_厚み120μm 最右層は疑似溶媒_エタノール10%

Table_04 : 移行物質(Migrant) は分子量500g/mol/、濃度1000ppmと設定

Article	In_silico	Layer 1	Layer2	Contact Medi...
		Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%
Thickness (μm)		6	120	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	0	1000	0



Table_05 : 60℃_10yearsにおける移行物質の濃度0.2759ppm

Article	In_silico	Layer 1	Layer2	Contact Medi...
		Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%
Thickness (μm)		6	120	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	268	959.8	0.2759

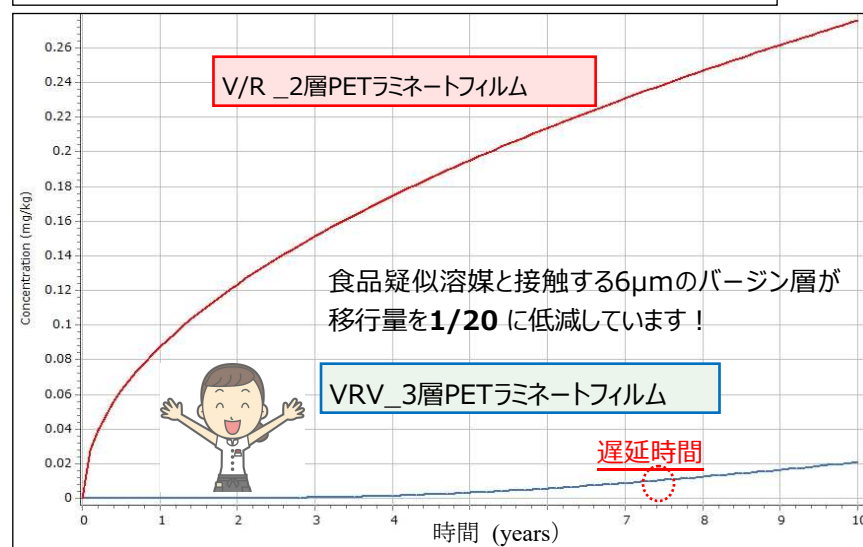
Table_06 : 3層のVRV構成、Layer3のPETフィルム厚みは6μm
60℃_10yearsにおける移行物質の濃度0.02086ppm

Article	In_silico	Layer 1	Layer2	Layer3	Contact Medi...
		Polyethylene...	Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%
Thickness (μm)		6	120	6	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	268	973.2	228	0.02086

緑色層 バージンPET 厚み: 6μm

Fig_05 : 厚み120μmのリサイクルPET層に、6μmのバージンPET層を加えてラミネートすることによりVRV層の移行量(青色曲線)はVR層(赤色曲線)の移行量に比較して大きく減少しています。
理由は6μmのPETフィルム層の機能性バリア効率が大いためです。
60℃における6μmのPETフィルムの遅延時間 $\theta = 7.36$ 年(2687h)です。
Fig_01からこの遅延時間における移行物質濃度は **0.012mg/kg** となります。

Fig_05 : In silicoモードによる60℃_10yearsの移行量の比較



留意すべきこと!

●遅延時間 θ における移行物質濃度が実測の検出限界値**0.01mg/kg**を越えないと実測データで証明することができません。

このため**法規制の観点**から云えば 機能性バリア・モデルの遅延時間が算出されたとき、その濃度値がLODの**0.01mg/kg**を越えることが遅延時間を実証するため必須条件となります。



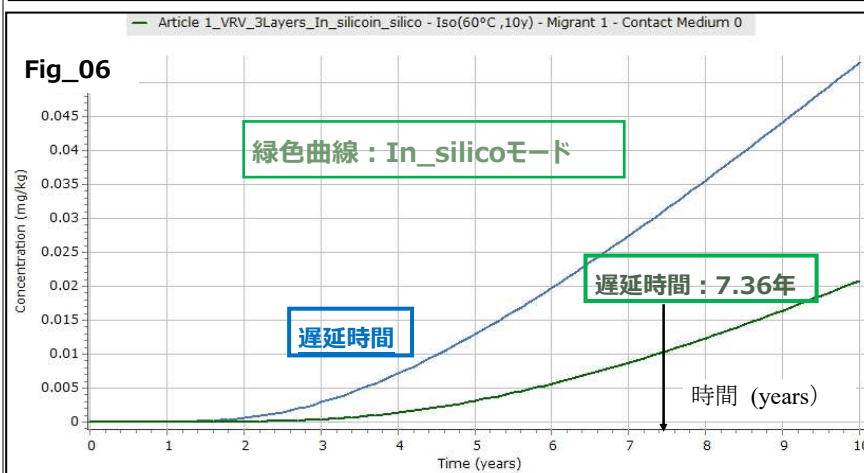
In_silicoモードはより現実的な移行量を推定する機能はSML6ユーザにとって新しい機能です。
次ページに従来法のPiringer(上限値)による解析事例でIn_silico(上限値)と比較すると興味深いです。

Technical Note テクニカルノート SML6_08R/5 2025-05-06

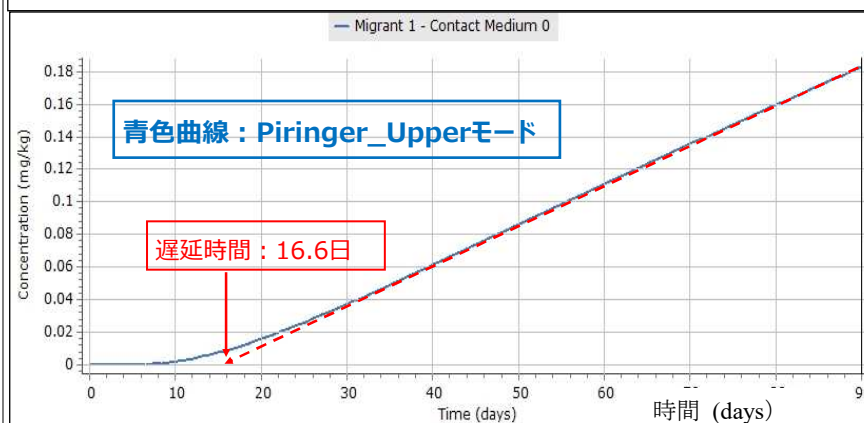
Title: FCM_3層ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率

SML6による移行シミュレーションの条件設定(Table_04~06) 3層のVR構成のPETフィルムはLayer1_Layer3のV層は厚み6 μ m Layer2_R層の厚み120 μ mとします。移行物質(Migrant)は分子量500g/mol、濃度1000ppmと設定 Table_07 : Piringer_Ap_ValueをRealisticモードで解析すると60℃・10年後の移行量は**0.053 mg/kg**となります。

Ap_Value_realistic		Layer 1	Layer 2	Layer 3	Contact Medi...
		Polyethylene...	Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%
Thickness (μ m)		6	120	6	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	339.3	965.8	241.9	0.05302



Fig_07 : Piringer_Ap_Value (upper値) から推定したLag_time



Ap_Value Upper		Layer 1	Layer 2	Layer 3	Contact Medi...
		Polyethylene...	Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%
Thickness (μ m)		6	120	6	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	P(4.175E-14)	P(4.175E-14)	P(4.175E-14)	0.0001

Fig_06の食品と接触するバージン・PETフィルム6 μ mをFunctional Barrierとして機能させた場合、リサイクルPET層に含まれる移行物質が疑似溶媒エタノール10%に移行する移行物質(分子量500g/mol)の濃度は**PiringerのAp_Value(上限値)による拡散係数を使うと60℃_90日後では0.18ppm、60℃_10年後では3.00ppm**となります。一方、**In_silicoモードにより求めた拡散係数を使うと60℃_10年後の移行量は0.02ppm(mg/kg)であり、Ap_Value(upper)拡散係数の1/150となります。**

結論 :

移行モデルで溶出量を予測する場合、計算の不確実性を該当するポリマーの95%の上限値を使うことでコンプライアンス宣言書に対応させるためにPiringer式の拡散係数を使用した予測値は過剰な安全係数により、過大な移行値となります。

この場合上限値をコンセプトとするこの手法は移行量の予測精度が低くても法規制の合否判定ができることが**最大のメリット**です。

しかし法的な規制のガイドラインに沿って解析するのではなく、より現実に近い移行量を求めるとすれば、AKTS_SML6Vers.6.3以降へのIn_silico機能を使う選択肢があります。In_silico機能は、Ap_Valueが設定されていないポリマーの解析が可能になるだけでなく、機能性バリア効率の評価など、使用目的によりは幅広く使い分けが可能になります。

Fig_06はPiringerのAp_Value上限値に代えてRealistic値を採用しても予測移行量(青色曲線)はIn_silicoで求めた移行量(緑色曲線)に対して大きな値になっています。

この原因としてPiringerのAp_Valueにより計算する場合、拡散係数が大きい場合とPETのように拡散係数が小さい場合で拡散係数の予測値がずれるためです。

Ap_Valueによる拡散係数はポリマーの種類やmigrantの分子量によっては必ずしも精密なものではありません。

機能性バリアの特性を示す θ 遅延時間は拡散係数と機能性バリアのポリマー層の膜厚から算出されます。

膜厚が6 μ mとAp_Value (upper)から求めた60℃における拡散係数

4.175E-14 cm²/sから計算すると遅延時間は16.6 days となります。

これをIn_silico で算出した拡散係数

2.58E-E16 cm²/sから計算すると遅延時間は**7.36年**となります。

このように遅延時間を求めるにAp_Value (上限値)で算出された拡散係数を使うと現実的な遅延時間からかけ離れ、機能性バリア評価の意味が薄れます。