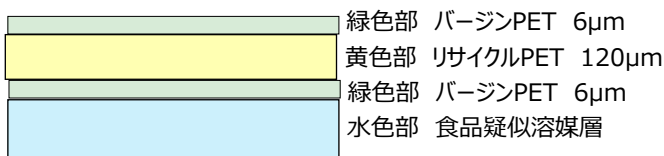


Title: VRV3層・ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率



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**で覆われた**VRV構造**のラミネートフィルムがあるとします。

この3層フィルムが食品容器として使用されたとき、中心部の再生PETフィルムに含まれる移行物質(Migrant)が食品疑似溶媒(Simulant)へどの程度、移行するかをAKTS_SML6ソフトウェアで解析してみました。



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遅く、食品包装材料として極めて優秀なポリマーです。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)**を不純物が含まれない**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。

今回の解析目的はこのVRV構造がPETフィルム自身が持つFunction_Barrier (機能性バリア)により、食品疑似溶媒への移行量をいかに低減しているかを明らかにすることです。

ポリマー中に含まれる化学物質(Migrant)が疑似溶媒(Simulant)に

- ①どれくらいの速度で移行するのかが **拡散係数** 下図の D_{FB}
- ②どれだけ量が移行するのかが **分配係数** 下図の $K_{P,FB}$ で決定されます。①、②の2つは“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、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。

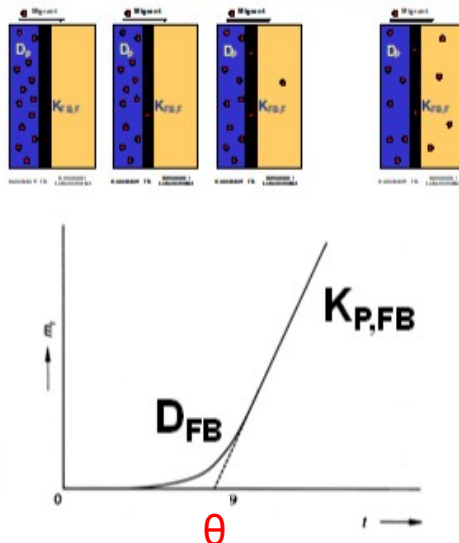
FCMポリマーの機能性バリア特性を解析するために、新しいAKTS SML6_Ver.6.30にはIn_silicoモードがoption機能が選択できます。食品包装パッケージ設計によってはこの遅延時間が食品包装材料の寿命に匹敵する遅延時間が得られ、食品への移行量が制限されるという意味においてFunctional Barrier 機能性バリア特性が十分に検討されるべきです。

Fig_01

Lag time 遅延時間

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

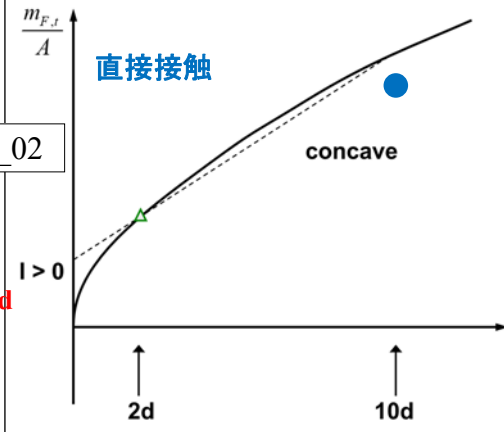
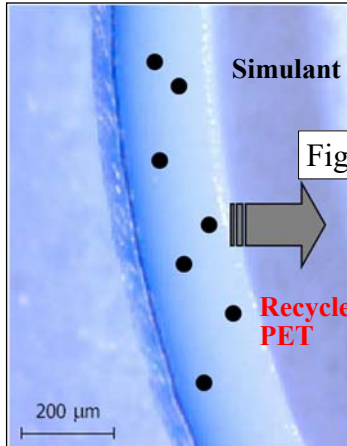
- d_{FB} - 機能性バリアの厚み
- D_{FB} - 機能性バリアの拡散定数
- θ - 遅延時間



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(青色層)に留まりますが、遅延時間を過ぎるとオレンジ色の疑似溶媒層への移行が始まります。

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(ポリマー)の厚みの2乗に比例して増大すること、およびポリマーの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。

Title: VRV3層・ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率



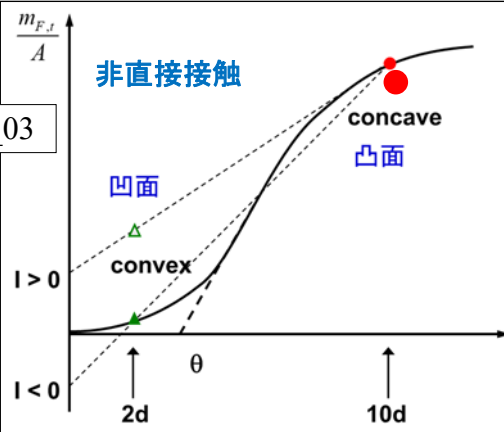
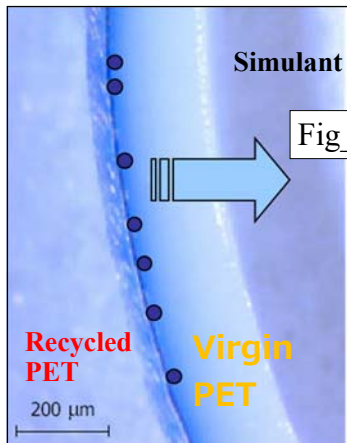
Fig_02はリサイクルPET層が食品疑似溶媒と直接接触している場合です。

●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、移行によって移行物質の濃度曲線は凸面の曲線になります。つまり初期の移行速度が大きくなります。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正となります。4ページのTable_3の条件に相当します。

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層が疑似溶媒層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+凸面の曲線になり、初期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。

4ページのTable_04の条件に相当します。凹凸曲線の直線部の濃度ゼロの交点が遅延時間 θ (Lag_time) θ 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_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_Ap_valueの上限値を使わず、Realisticモードを使うことも選択肢ですが、In_silicoモードはより改良された手法です。下記のTable_01はPriringer(上限値)とIn_silicoモードで移行物質の分子量を500g/molとして、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アプローチで得られる拡散係数がより現実的なものになり、それによ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となります。

Table_01		Diffusion coefficient	Lag time	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 などこれらのポリマー自身は機能性バリアの特性が大きいように考えられます。

Technical Note テクニカルノート No.SML6_08R/3 '23_11_21

Title: VRV3層・ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率

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

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

ここで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**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ρを700kgm⁻³とし、ポリマーのガラス転移点温度T_gと移行物質の融点T_mから**最小気体定数 R**を算出して、これをIn silico法の上限值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、R²は0.8869であり、非常に強い相関を示しています。

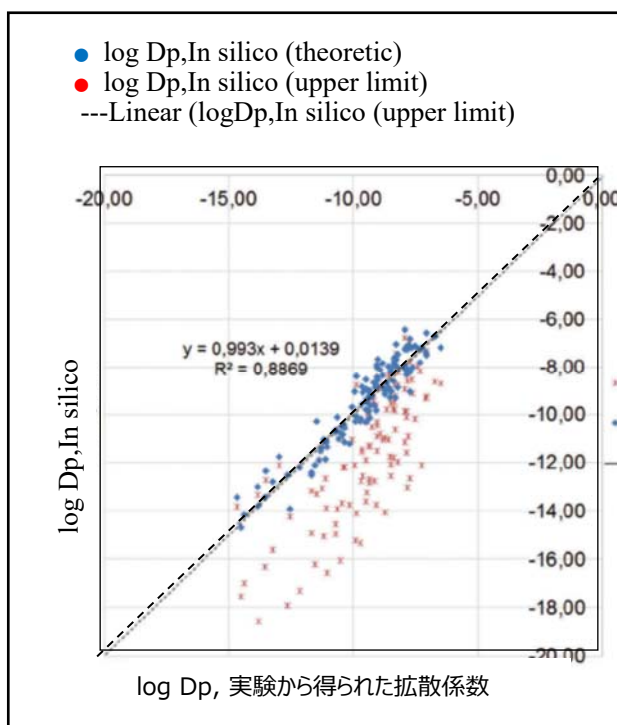
PiringerモードではAp_Value (上限値) と④、⑦の3項目だけで拡散係数が決定され、同様に実測データから得られた拡散係数との相関関係を調べると直線関係は傾き0.795 切片-1.2738、R²は0.825であり、実験値から得られた拡散係数に比較して系統的に高い値となっています。

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/m³と仮定しています。また拡散係数はともに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: VRV3層・ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率

SML6.3“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

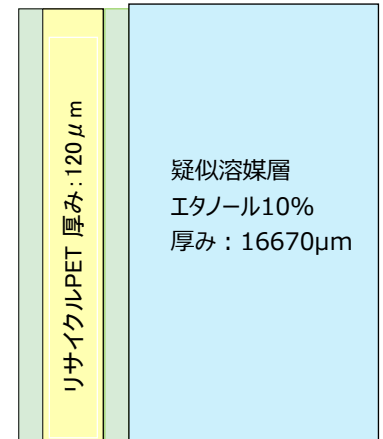
Article	In_silico	Layer 1	Layer2	Contact Medi...	
		Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%	
		Thickness (μm)	6	120	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	0	1000	0	

Table_05 : 60°C_10yearsにおける移行物質の濃度0.2759ppm

Article	In_silico	<input type="checkbox"/> Layer 1	<input type="checkbox"/> Layer2	<input checked="" type="checkbox"/> 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°C_10yearsにおける移行物質の濃度0.02086ppmFig

Article	In_silico	<input checked="" type="checkbox"/> Layer 1	<input checked="" type="checkbox"/> Layer2	<input checked="" type="checkbox"/> Layer3	<input checked="" type="checkbox"/> Contact Medi...	
		Polyethylene...	Polyethylene...	Polyethylene...	Ethanol 10%	
		Thickness (μm)	6	120	6	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	268	973.2	228	0.02086	



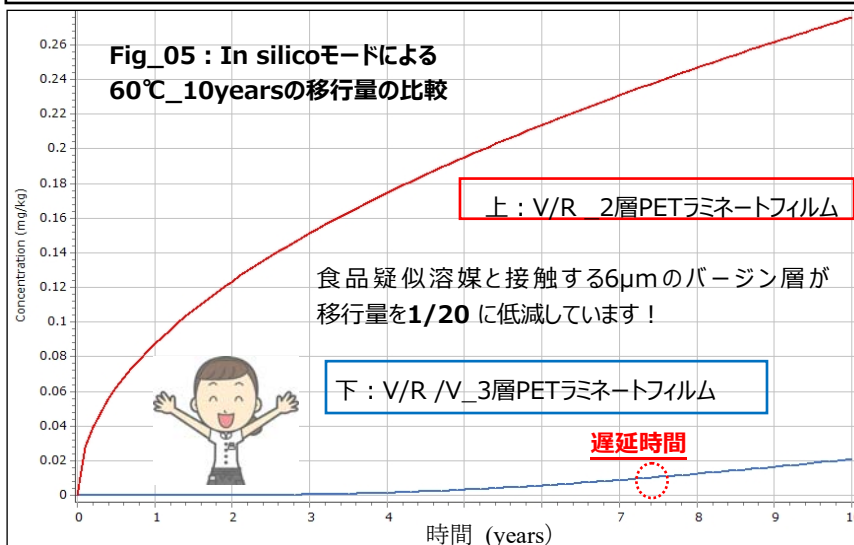
緑色層 バージンPET 厚み: 6μm

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ー効率が大きいからです。
60°C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。

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・モデルで遅延時間を算出したとき、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。

Title: VRV3層・ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率

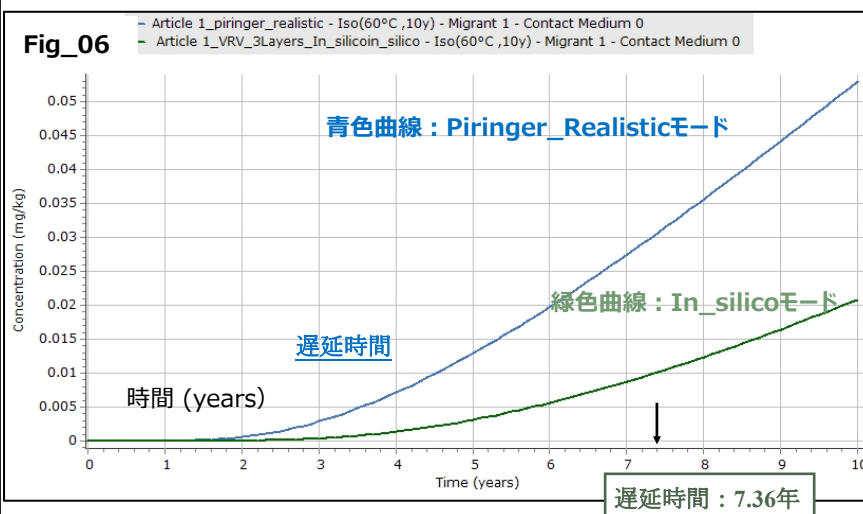
SML6による移行シミュレーションの条件設定 (Table_04~06)

3層のVR構成のPETフィルムはLayer1_Layer3 V層_厚み6μm Layer2_R層_厚み120μm

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10年後の移行量は0.053 mg/kg となります。

Article	Layer 1	Layer2	Layer3	Contact Medi...
Ap_Value_realistic	<input type="checkbox"/> Polyethylene...	<input type="checkbox"/> Polyethylene...	<input checked="" type="checkbox"/> Polyethylene...	<input checked="" type="checkbox"/> Ethanol 10%
Thickness (μm)	6	120	6	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	339.3	965.8	241.9
				0.05302



Fig_06は PiringerのAp_Value上限値に代えてRealistic値を採用したとしても予測移行量(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膜厚から算出されます。

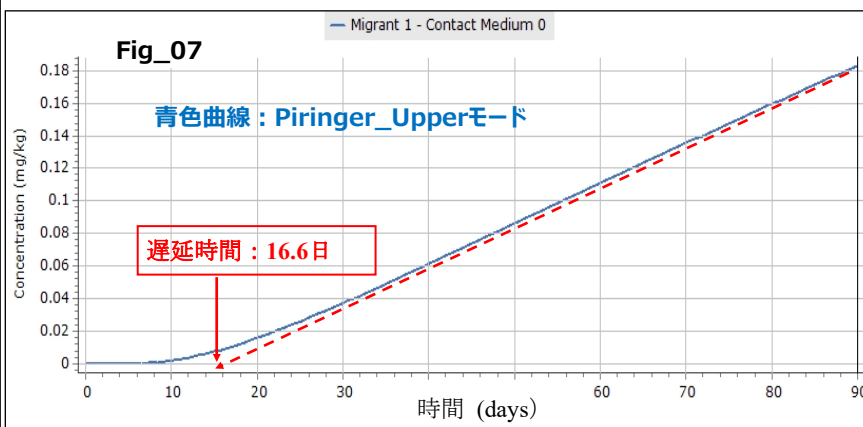
膜厚が6μmとAp_Value (upper) から求めた60°Cにおける拡散係数

$4.175E-14 \text{ cm}^2/\text{s}$ 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 $2.58E-E16 \text{ cm}^2/\text{s}$ 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、大きくかけ離れ、その意味が薄れます。

Fig_03 : Piringer_Ap_Value (upper値) から推定したLag_time



Article	Layer 1	Layer 1	Layer 1	Contact Medi...
Ap_Value Upper	<input type="checkbox"/> Polyethylene...	<input type="checkbox"/> Polyethylene...	<input checked="" type="checkbox"/> Polyethylene...	<input checked="" type="checkbox"/> Ethanol 10%
Thickness (μm)	6	120	6	1.667E04
Migrant 1	Migrant_500...	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6μm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°C_90日後では0.18ppm、60°C_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°C_10年後の移行量は0.02mg/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。