

Certified Reference Materials for the specific migration testing of plastics for food packaging



PARTNERS : PROJECT G6RD-CT-2000-00411

Fraunhofer Gesellschaft	D	(IVV)
Pira International	UK	(PIRA)
MAFF-CSL	UK	(CSL)
FABES Forschungs-GmbH	D	(FABES)
BIT-FCA	B/EU	(FCA)

Practical Guide

Annex B:

最終段階における素材中のある物質質量(Q)とその特定移行物質(SM)間の実験結果からその関係を確立するための実際的なガイダンス

この説明資料は1つまたは複数の選択されたテスト移行物質を使って、与えられたプラスチック素材の基本的な拡散挙動を示す A_p 値について、どのように実験的に測定し、どのように理論的に誘導するかを記述します。

決定された A_p 値に基づいて、 Q/SM または MIC/SML の関係は**他のいかなる移行物質に対してもその分子量に依存し**、適用可能な温度範囲を計算することができます。

Q/SM Q : 最終物質中の物質質量 SM : 特定移行物質
 MIC/SML

得られた A_p 値からシミュレーションした結果と実際の実験から得られる移行量が良く一致していることを示します。



Practical Guide

技術的検討

テストサンプルについて

テスト物質は、高分子材料またはGMPに適応する合成物質です。

相対分子量(Mr)が1000以下である既知の移行性化合物を少なくとも1つ含むこと。

移行物質は添加物、残存モノマーあるいはオリゴマーであってよい。

高分子サンプル・フィルムまたはシートはどのような厚さを使用しても良い。

実用的な応用のため、最も高く予期される厚さのフィルムをサンプルとして使うことが望ましい。

Practical Guide

一般的な技術検討 移行テスト

可能であれば、添加物についてはよく特性が知られていて、よく知られた手法であるGCやHPLCによるクロマトグラフ分析がされた物質を選ぶことが望ましい。

移行物質テスト に対する一般的な要件は、それが抽出と移行条件の下で十分に安定であること。
例として、IRGAFOS 168は良く知られたIRGAFOS168(Oxi)と一緒に伴うとされており、非常に有益であることをわかっています。

IRGAFOS168/IRGAFOS168(oxidation).の質量比は再現性があり、その検出の容易さによって親とそれから解離した物質の合計を同時に決定することができます。



Practical Guide

テストの原則

テストは原理的に3つの段階で行います：

- (i) 1個またはそれ以上の適当な移行テスト・サンプル(プラスチック中の移行物質の初期量 Q)を選択・決定して識別するためのテスト素材を抽出する。
- (ii) 食品類似物の中へのテスト移行物質のリリース範囲と時間依存状態に関してテスト素材の拡散特性を測定し、動力学的な移行実験を行う。
- (iii) 移行・拡散モデルから A_p 値に関するテストサンプルの基本的な拡散挙動を確立する。

List of candidate materials

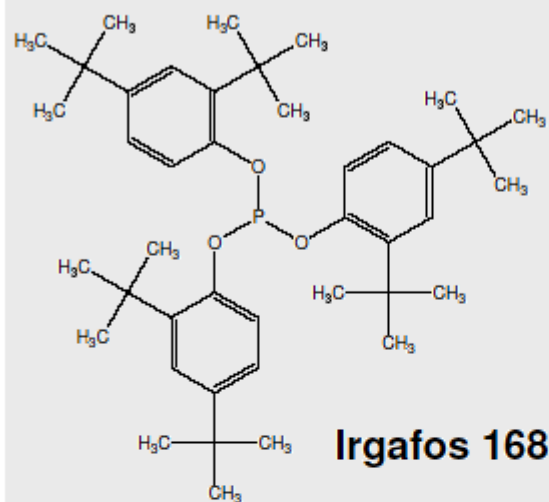
No	Polymer	PM/REF No	Additive/Monomer/Test Substance	Brand name e.g.	SML (mg/kg)	proposed level %	MW	Proposed film/plaque thickness (range µm)	thickness of materials (µm)	Form	Production mode	Commercial availability/possibility of production	T max °C	Simulant (migration test)	Time/Temp (migration test)
1	LDPE	68320	Benzenepropanoic acid 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-octadecyl ester	Irganox 1076	6	0,15	531	300-500	300	Film	flat film	Ind., tailor made	<100	olive oil	2 h / 100°C
2	LDPE	74240	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	Irganox 168		0,1	647								
3	LDPE	74240	Diphenylbutadiene			0,01	206	500	500	film	flat film	IVV	<100	olive oil	24 h / 5°C
3	HDPE	68320	Benzenepropanoic acid 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-octadecyl ester	Irganox 1076	6	0,15	531	300-500		film	flat film	Ind., tailor made	<120	olive oil	10 d / 40°C
3	HDPE	74240	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	Irganox 168		0,1	647								
4	HDPE	61600	2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone	Chimasorb 81	6	0,1	326	300-500	350	film	flat film	Pira	<120	olive oil	2 h / 100°C
4	HDPE	38560	2,5-bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene	Uvitex OB	0,6	0,05	431								
5	PP (random or homo/ isotactic, diff from 6)	68320	Benzenepropanoic acid 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-octadecyl ester	Irganox 1076	6	0,15	531	300-500	380	film	flat film	Pira	<120	olive oil	1 h / 100 °C
5	PP (random or homo/ isotactic, diff from 6)	74240	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	Irganox 168		0,1	647								
6	PP (random or homo/ isotactic, diff from 5)	61600	2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone	Chimasorb 81	6	0,1	326	300-500	380	film	flat film	Pira	<120	olive oil	2 h / 100°C
6	PP (random or homo/ isotactic, diff from 5)	38560	2,5-bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene	Uvitex OB	0,6	0,05	431								
7	PP random	52720	Emcamide			0,05	337	300-500	440	film	flat film	IVV	<120	olive oil	1 h / 70°C
7	PP random	94960	Trimethylolpropane		6	0,05	134	300-500					<120	aqueous	1 h / 100°C
8	HIPS, 6-7 % mineral oil	68320	Benzenepropanoic acid 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-octadecyl ester	Irganox 1076	6	0,15	370	50-150	2000	plaque	injection mould	Ind., tailor made	<70	olive oil	2 h / 70°C
9	HIPS 1 % mineral oil	24610	Styrene				104	50-150	2000	plaque	injection mould	Ind., tailor made	<70	olive oil	10 d / 20°C
10	GPPS	24610	Styrene				104	50-150	2000	plaque	injection mould	Ind., tailor made	<70	olive oil	10 d / 20°C
11	PET	16990/15760	Mono-/Diethyleneglycol		30					film		Ind., industrial product	<70	olive oil	to be checked, measurable migration
12	PET	51700	PET trimer 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol	Tinuvin 1577	0,05	0,1	425	50-150	20	film		Ind., industrial product	higher temp after pre-condition?	olive oil	to be checked, measurable migration
13	PVC rigid	94400	Tin-organic stabilizer (total tin + specific)					50-150	250	film		Ind. product	<60	aqueous	24 h / 40°C
14	PVC clingfilm	31920	Di-(2-ethylhexyl)-adipat	DEHA	18	10-20	370	200-500	500	film	flat film, pressed	Ind., tailor made	<25	olive oil	10 d / 5°C
15	PA nylon	14200	caprolactam		15		113	100-200	120	film		Ind. product	<150	aqueous	120 min / 100°C
16	PA 12	19490	lauro lactam				197	100-200	200	film		Ind. product	<100	aqueous	120 min / 70°C

Polymer matrix : HDPE

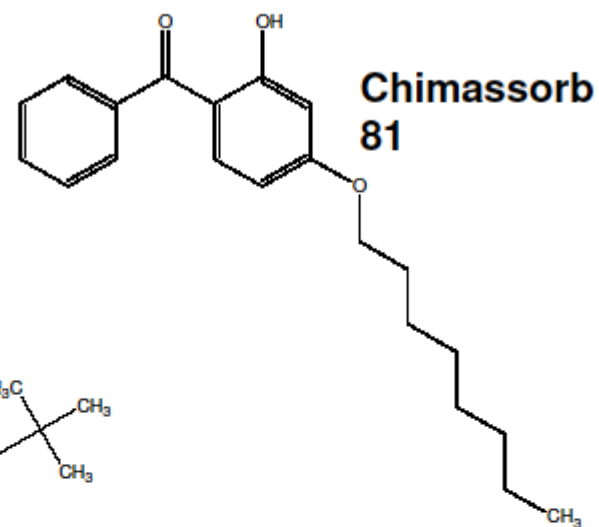
HDPE

type 1:	$\rho = 0,948$ $d = 1043 \mu\text{m}$ migrants: Irganox 1076 (antioxidant) Irgafos 168 (antioxidant)
type 2:	$\rho = 0,933$ $d = 356 \mu\text{m}$ migrants: Chimassorb 81 (UV-absorber) Uvitex OB (optical brightener)

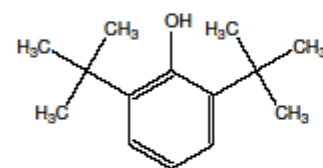
Structure of migrants



Irgafos 168



Chimassorb 81



Irganox 1076



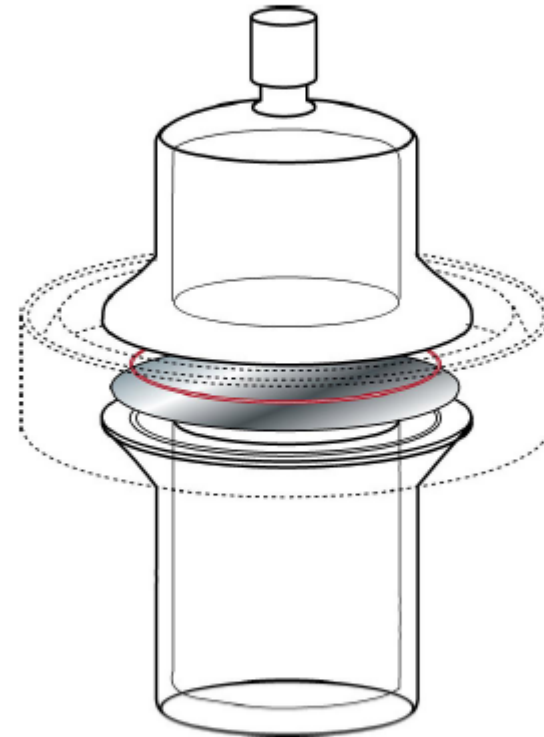
Uvitex OB

Experimental considerations

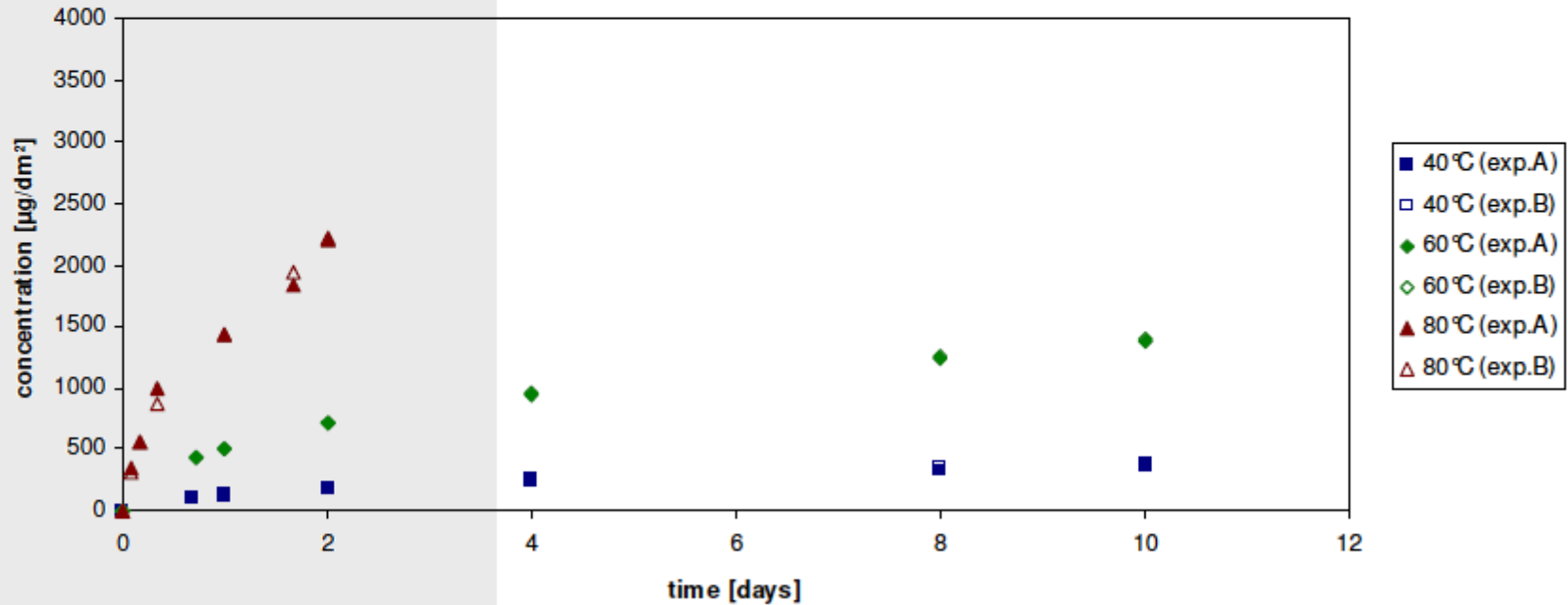
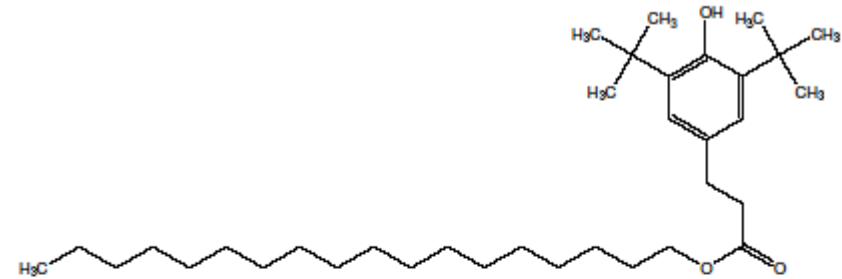
migration cell (one sided)

area, $A = 48 \text{ cm}^2$

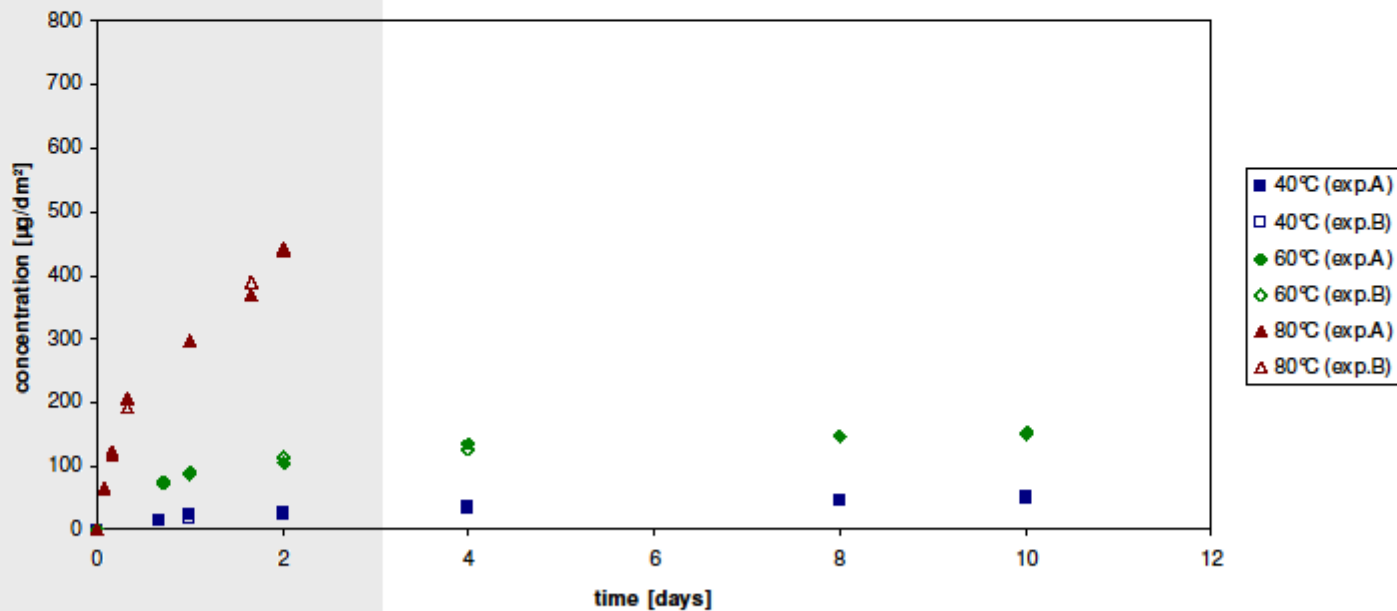
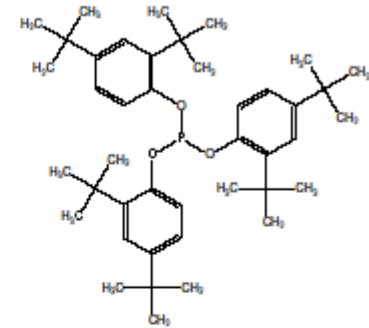
volume, $V = 10 \text{ ml}$



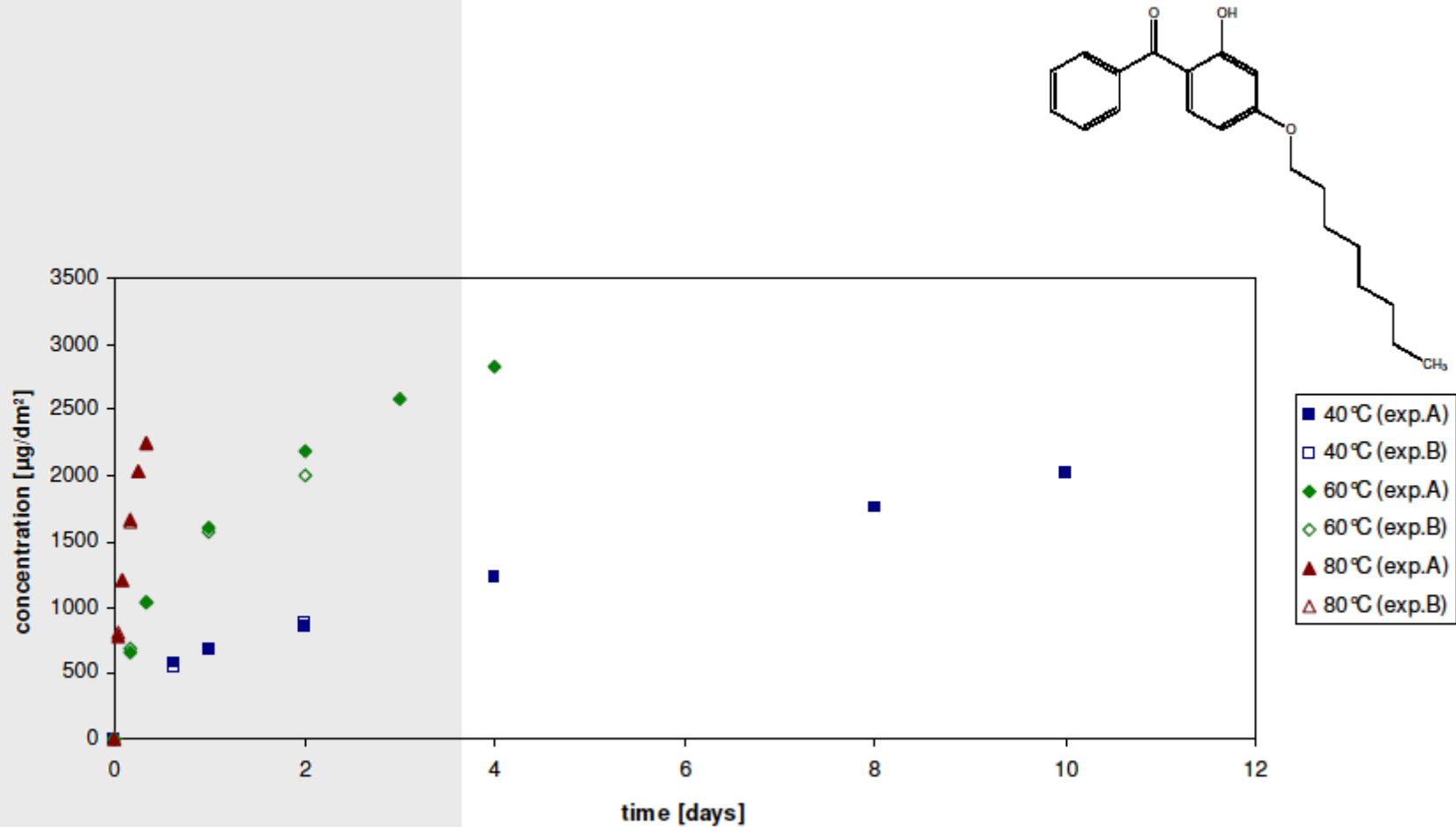
Migration of Irganox 1076 into ethanol 95%



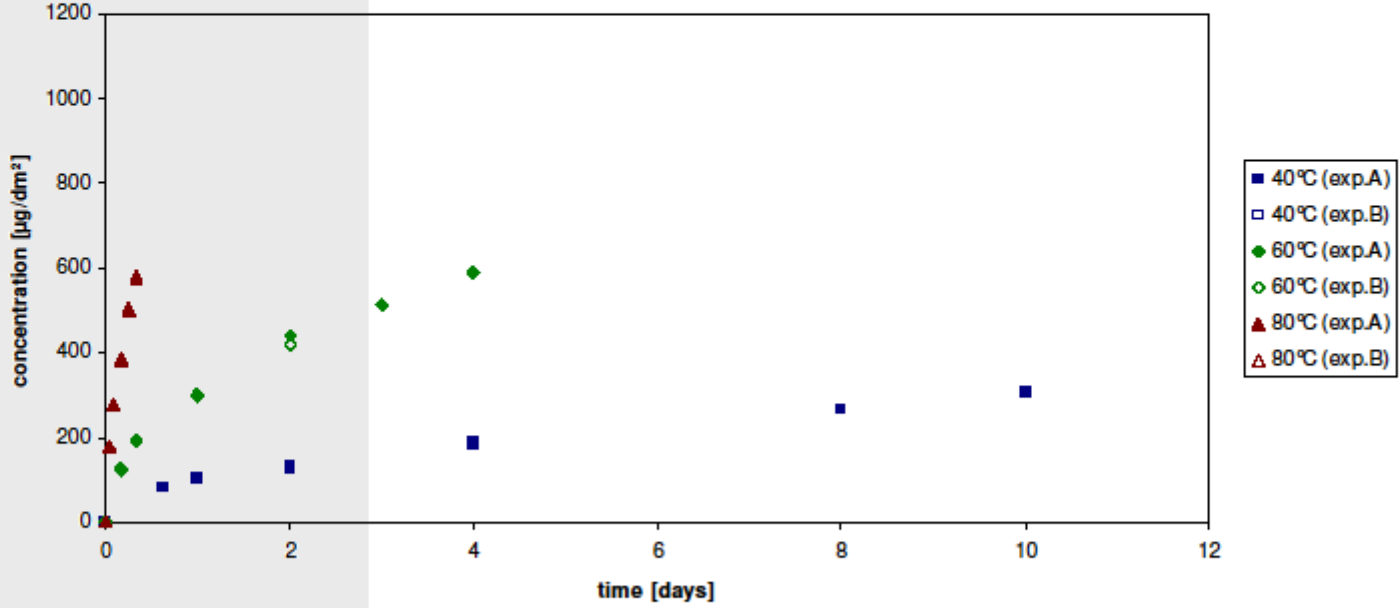
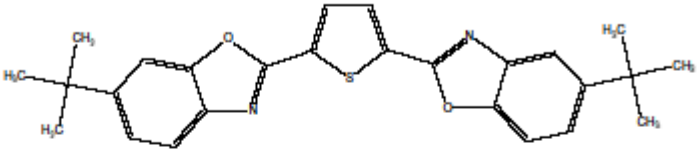
Migration of Irgafos 168 into ethanol 95%



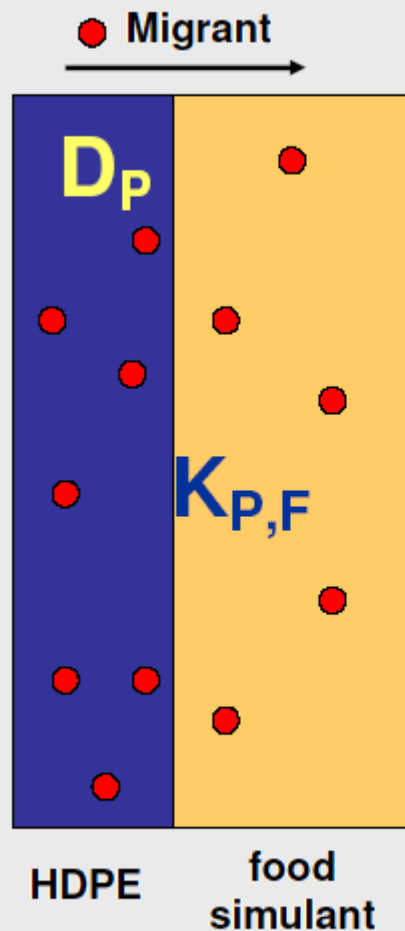
Migration of Chimassorb 81 into ethanol 95%



Migration of Uvitex OB into ethanol 95%

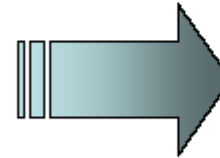


Migration modelling



- the migration process follows the laws of diffusion
- the liquid is a well mixed
- data set:

Migration experiment



d_p	[μm]
ρ_P	[g/cm^3]
V_F	[cm^3]
ρ_F	[g/cm^3]
A	[g/cm^3]
t	[days]
T	[$^{\circ}\text{C}$]

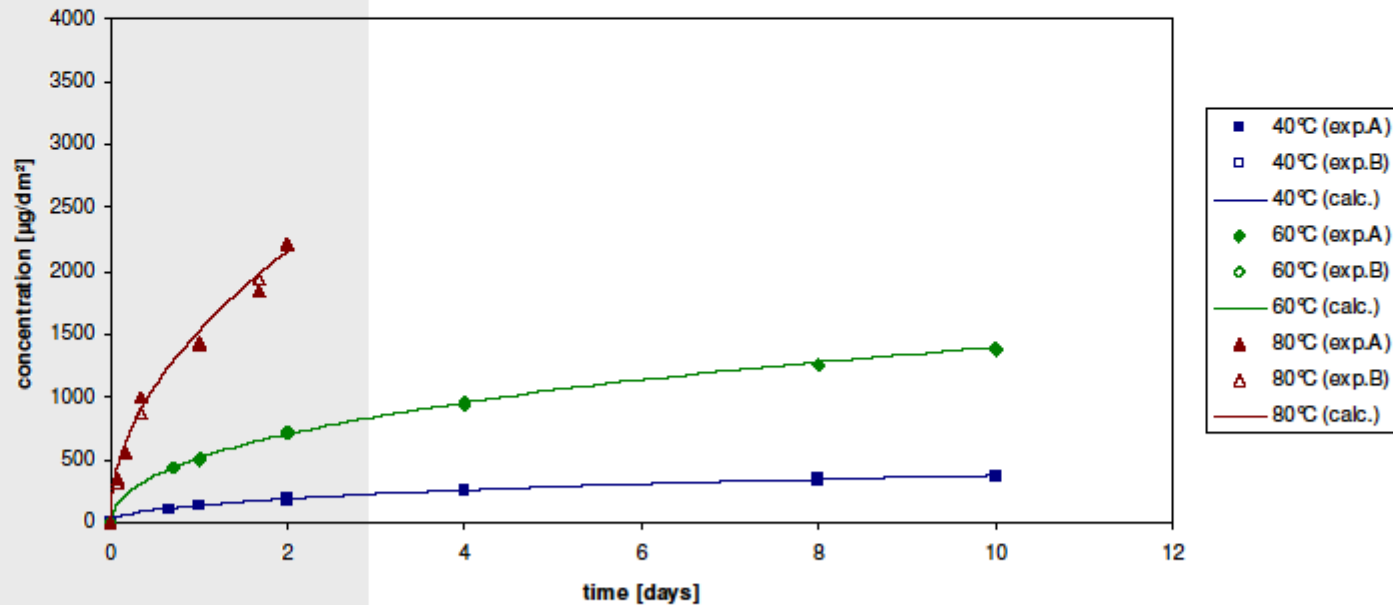
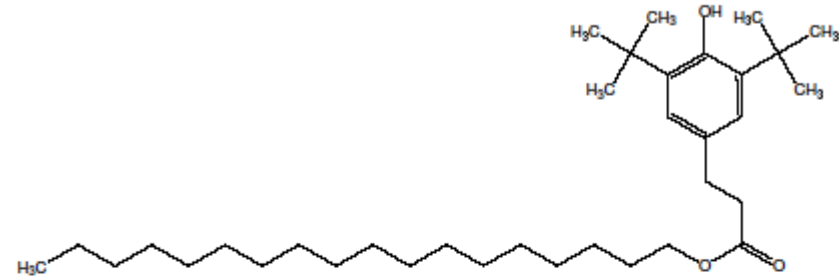
Fundamental physical constants

Fitting procedure by variation of the diffusion coefficient, D_p and the partition coefficient, $K_{P,F}$

$$\frac{m_{L,t}}{A} = c_{P,0} \rho_P d_P \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-D_p t \frac{q_n^2}{d_P^2} \right) \right] \quad \alpha = \frac{V_L/V_P}{K_{P,L}}$$

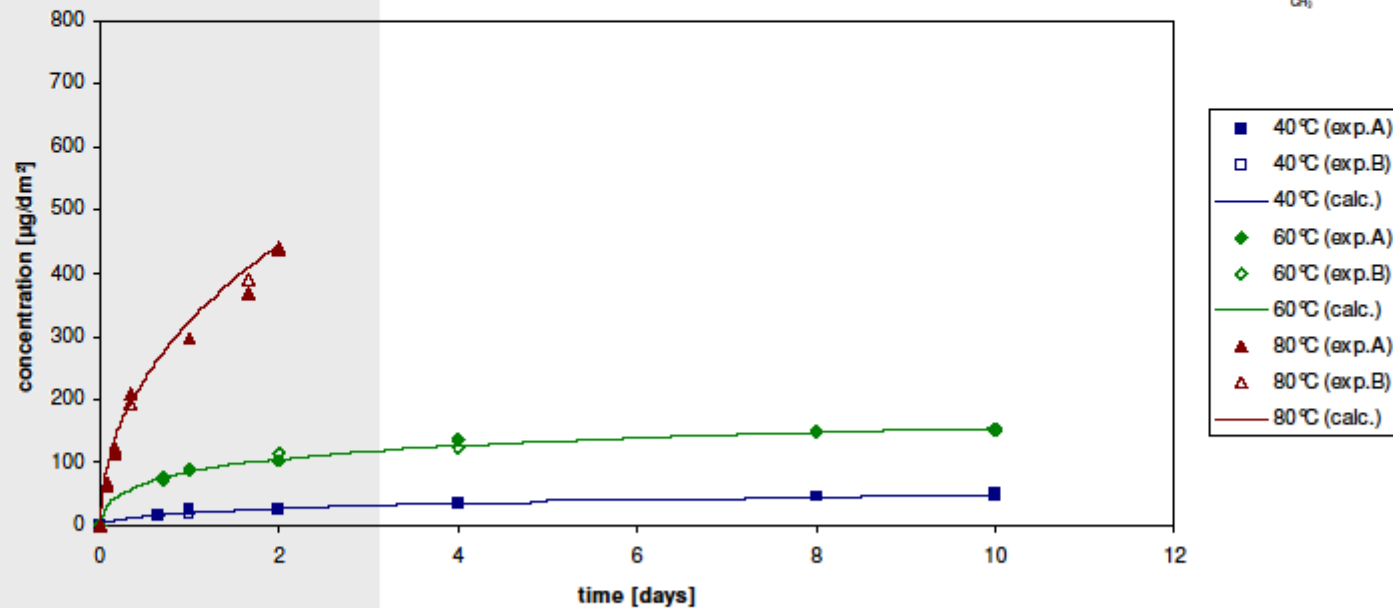
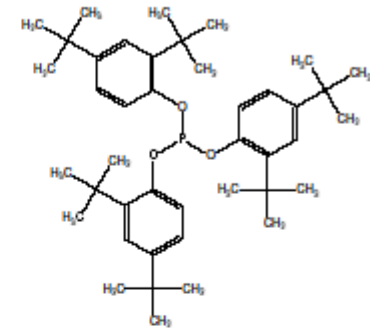
Modelling of Irganox 1076 migration

$C_{P,0} = 850 \text{ ppm} (8404 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^2)$



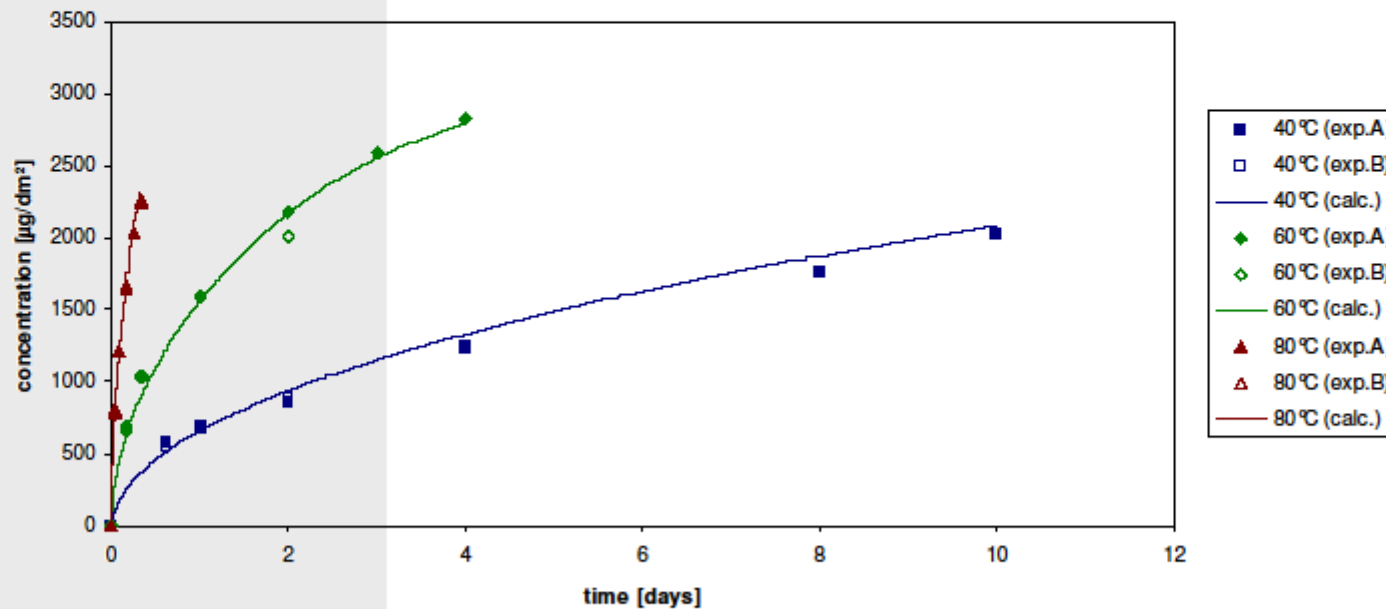
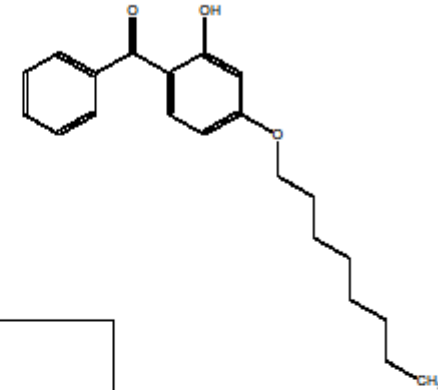
Modelling of Irgafos 168 migration

$C_{P,0} = 517 \text{ ppm} (5112 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^2)$



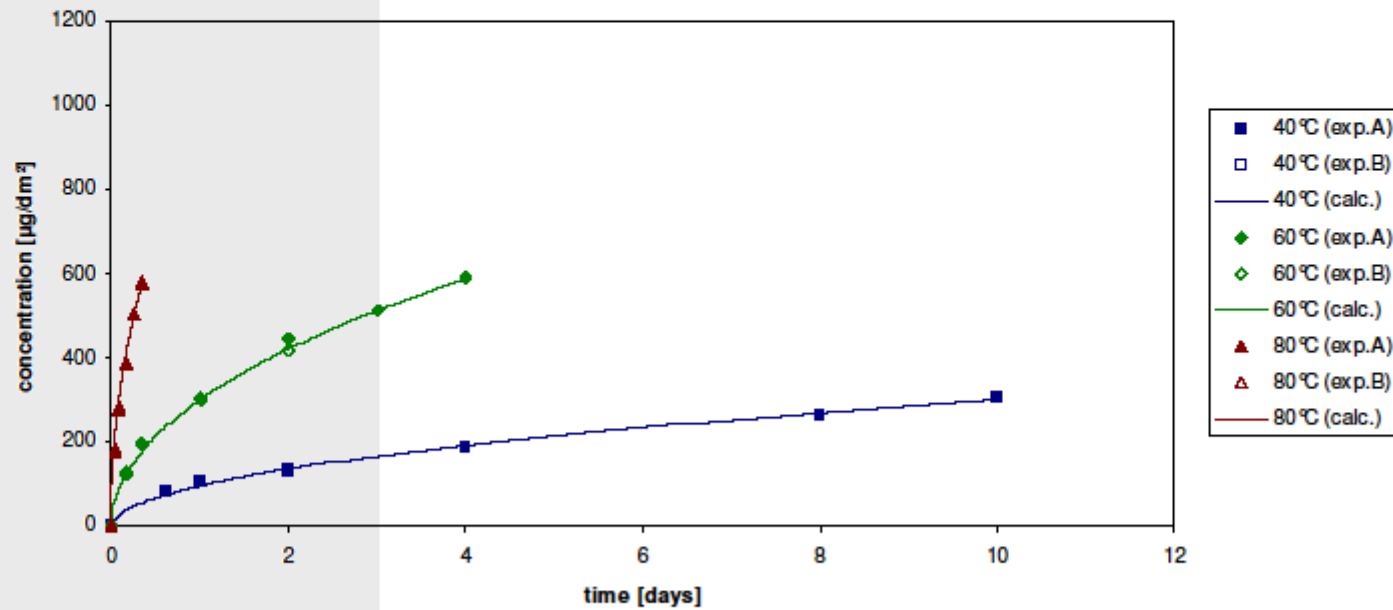
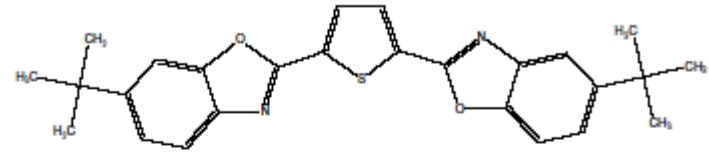
Modelling of Chimassorb 81 migration

$C_{P,0} = 935 \text{ ppm (3106 } \mu\text{g/dm}^2\text{)}$



Modelling of Uvitex OB migration

$C_{P,0} = 471 \text{ ppm} (1564 \mu\text{g}/\text{dm}^2)$



Fundamental physical constants

Fitting procedure by variation of the diffusion coefficient, D_p and the partition coefficient, $K_{p,F}$ gives for the best fit:

Migrant	Diff.coef			Part.coeff		
	40 °C	60 °C	80 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Irganox 1076	3,9E-11	4,3E-10	3,3E-09	15,0	3,0	0,1
Irgafos 168	2,1E-12	7,2E-11	4,5E-10	80,0	50,0	3,0
Chmiassorb 81	5,0E-10	2,7E-09	1,9E-08	0,1	0,1	0,1
Uvitex OB	4,5E-11	4,5E-10	4,7E-09	1,0	1,0	0,1

Diffusion modelling

► estimation of diffusion coefficients

$$D_p = D_0 \exp\left(A_p - 0.1351 \cdot M_r^{2/3} + 0.003 \cdot M_r - \frac{R \cdot 10454}{R \cdot T} \right)$$

- D_p - Diffusion coefficient ($D_0 = 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$)
- $A_p = A_p' - \tau/T$ - **material** specific constant
(τ - material specific temperature constant)
- M_r - relative molar mass of **migrant** in Dalton
- T - **temperature** in K
- E_A - reference **activation energy**
(= $R \cdot 10454 = 86,9 \text{ kJ}$, $R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$)

Polymer specific constant, A_p'

Migrant	A_p'			τ		
	40 °C	60 °C	80 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Irganox 1076	12,5	12,6	12,6	1577	1577	1577
Irgafos 168	10,5	11,7	11,5	1577	1577	1577
Chmiassorb 81	13,2	12,6	12,5	1577	1577	1577
Uvitex OB	11,8	11,8	12,1	1577	1577	1577

	A_p'	τ
mean value	12,1	1577
standard deviation	0,7	0
upper limit values *)	13,5	1577

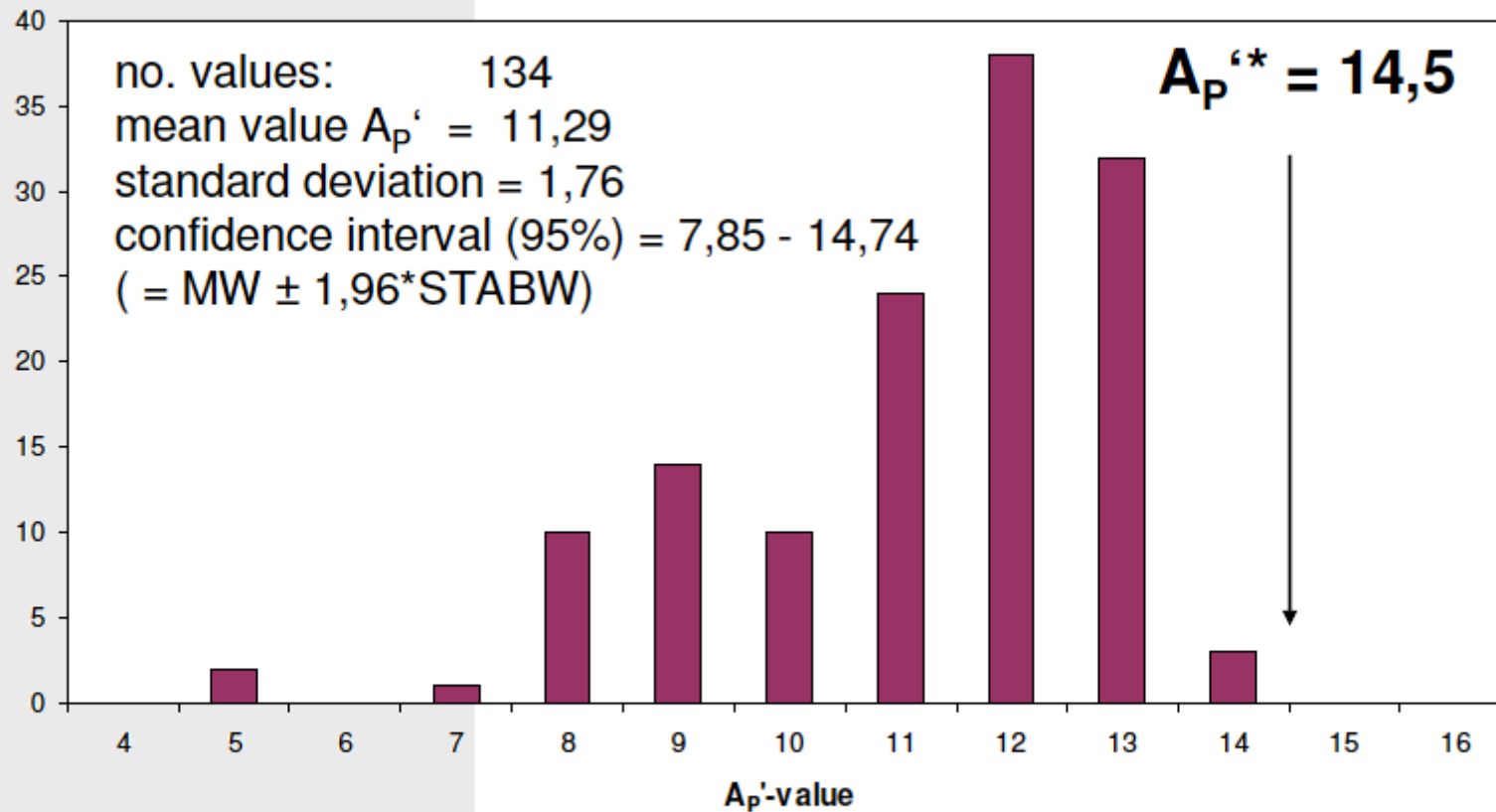
The influence of the migrant structure on the diffusion coefficient is within the standard deviation of $\pm 10\%$.

Comparison between experimentally determined and estimated migration values

migrant	DP [cm ² /s]	KP,F	time	temp [°C]	simulant	exp. setup	migration exp. [mg/dm ²]	migration calc. [mg/dm ²]
Irganox 1076	4,30E-11	14	10 d	40	sunflower oil	single sided	0,437	0,420
Irgafos 168	5,80E-12	70	10 d	40	sunflower oil	single sided	0,159	0,078
Chimassorb 81	7,00E-09	0,1	1 h	70	olive oil	full imersion	0,575	0,494
Uvitex OB	1,75E-09	0,1	1 h	70	olive oil	full imersion	0,121	0,124

- Irgafos168が実験値よりも大きな値を示していること以外、実験で決定された値と計算による移行データ値が良く一致していることがわかります。
- 上記の計算による移行量推定はsimulantとしてHDPE/エタノール(95%)の分配係数を使用しました。
Irgafos168のような添加剤はエタノール95%よりもオリーブオイルにおける溶解度が高いので、この仮定(エタノール95%)による推定値は過小評価となります。
- (HDPEの場合)異なる4種類添加剤の分子構造による影響に対してAp値として表現される拡散係数の標準偏差は $\pm Ap' = 0.7$ の範囲です。
添加剤の異なる樹脂に対するAp値の変化幅はもっと大きくなります。

Upper limit A_p -values



Comparison between experimentally determined and estimated migration values

- Irgafos168が実験値よりも大きな値を示していること以外、実験で決定された値と計算による移行データ値が良く一致していることがわかります。
- 上記の計算による移行量推定はsimulantとしてHDPE/エタノール(95%)の分配係数を使用しました。
Irgafos168のような添加剤はエタノール95%よりもオリーブオイルにおける溶解度が高いので、この仮定(エタノール95%)による推定値は過小評価となります。
- (HDPEの場合)異なる4種類添加剤の分子構造による影響に対して A_p 値として表現される拡散係数の標準偏差は $\pm A_p' = 0.7$ の範囲です。
添加剤の異なる樹脂に対する A_p 値の変化幅はもっと大きくなります。

結論:

SMLソフトウェアのデータベースからAp値を選択して、移行量の推定シミュレーションを行います。

こうしたPiringer modelによる計算結果は実際の実験データとはほぼ一致していることがわかります。