

ガンマ線による高分子の影響
＜ガンマ線照射装置による商業照射＞

株式会社 コーガアイソトープ
営業部 河合政利

1. はじめに

ガンマ線の産業利用は、工業、医療、農業などを中心に、我々の生活のさまざまなところで行なわれている。特に医療機器、食品包装資材、検査器具などのガンマ線滅菌は、年々拡大している。そして、その製品の多くは、ハウジングや蓋材などの主要構成部材に高分子材を使用している。しかし、ガンマ線滅菌は、高分子素材によっては劣化や着色などの問題が発生する。劣化や着色のメカニズムは、1960年代から1970年代に田畑ら¹⁾により、架橋、分解、重合など多くの研究が行われた。

現在、ほとんどのディスポーザブル医療機器は、高分子素材となっている。また、医療機器の国内出荷額の30%²⁾がガンマ線滅菌製品となり、商業的にガンマ線照射されている。一方、医療機器や食品包装資材は、1970年代よりも品質管理や衛生管理およびリサイクルへの考慮が求められている。今後、高分子材料は、高機能化、新機能の付加や再生医療への応用など既存高分子の改質および新機能高分子の開発が望まれている。現在、ガンマ線照射は、高分子の主鎖を切断し、物理的特性の改質にも多く利用されている。しかし、ガンマ線照射の高分子への影響は、1970年代ほど研究されていない。そのため、過去に研究された高分子では、現在の添加剤の影響により、照射後の特性を変えているため、結果が異なるものもある。

本稿では、架橋・分解の基本的なメカニズム、コーガアイソトープのガンマ線照射装置の特性および各高分子の照射事例について説明する。本文が今後、高分子材料の開発を検討される場合の参考になれば幸いである。

2. 架橋と分解

高分子のガンマ線照射による化学反応は、次のような特徴がある。

- ①放射線化学反応に与える活性種が、その初期過程では通常の化学変化よりも、著しく励起されていること
- ②活性種の空間分布が一様ではなく、放射線の通路の近傍に局所的に密集していること
- ③初期過程で活性種が生成される時間が短いこと

イオン化、励起は、高分子の分解や架橋を起こす。分解は、高分子の励起分子および励起分子の安定化過程で生成したポリマーラジカルの開裂によって起きる直接作用と、生成したポリマーラジカルが酸素と反応してその結果、主鎖が切断される間接作用がある。ガンマ線照射した多くの高分子は、主鎖の切断と側鎖の離脱による架橋が平行して発生する（図1参照）。

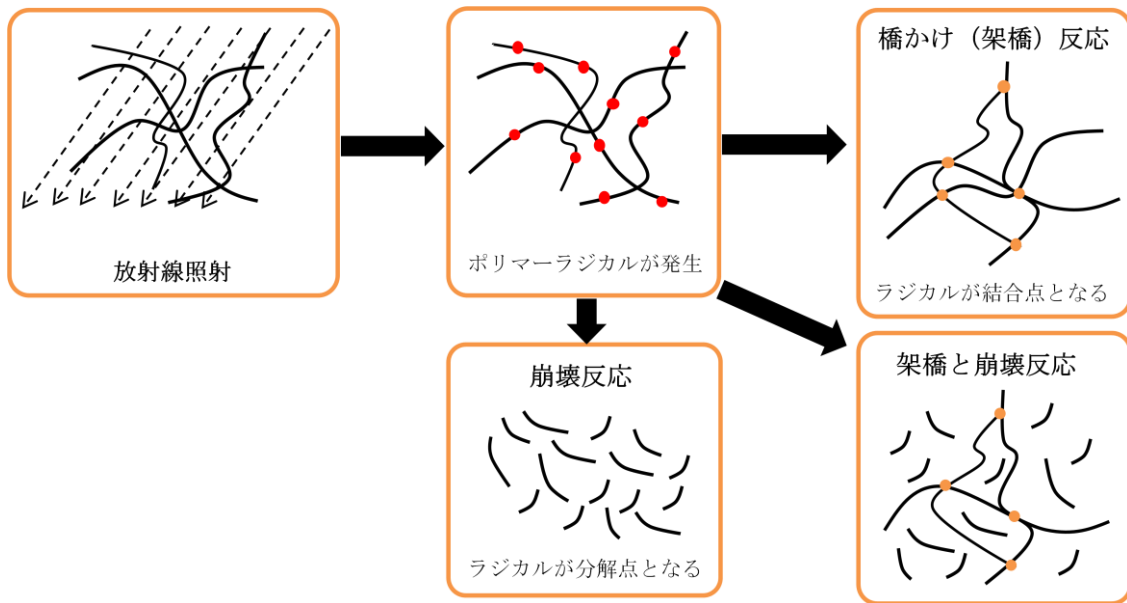


図1. 高分子の架橋と分解

ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ四フッ化エチレンなど高分子鎖が均一の場合は、架橋と分解は統計的に起きるものとして扱うことができる。この場合、単位吸収線量に対して、モノマー単位当たりの架橋と分解の確率を q_0 と p_0 とすると分子量の変化は次の式で表される。

$$\frac{1}{\overline{Mn}} = \frac{1}{(\overline{Mn})_0} + (p_0 - \frac{1}{2} q_0) D / m$$

$$\frac{1}{\overline{Mw}} = \frac{1}{(\overline{Mw})_0} + (\frac{1}{2} p_0 - q_0) D / m$$

ここで、 \overline{Mn} 、 \overline{Mw} はそれぞれの数平均分子量、重量平均分子量、 $()_0$ は照射前の値を表す。

q_0 と p_0 は、 Mrad^{-1} で表され、 m はモノマー単位の分子量、 D は照射線量である。

上の式より、架橋のG値と分解のG値は次のようになる。

$$G_{\text{cross}} = 4.8 \times 10^5 q_0 / m$$

$$G_{\text{sciss}} = 9.8 \times 10^5 p_0 / m$$

となり、両者の比に対して

$$p_0 / q_0 > 2 \quad \text{分解型}$$

$$p_0 / q_0 < 2 \quad \text{架橋型}$$

となる。ほとんどの高分子は、2からはずれており、照射線量の増大に対して、架橋か分解かに

分かれてくる。表 1³⁾ に主な高分子の照射効果を記す。ポリ塩化ビニルは、架橋型であるが真空中や空気中などの照射環境により、架橋したり分解したりする。また、ポリプロピレンは、照射後の保存中においても、酸素との相互作用により劣化が進む。幕内⁴⁾によれば、ポリプロピ

表 1 高分子に対する照射効果

架橋型	崩壊型
ポリエチレン	ポリイソブチレン
ポリスチレン	ポリメタクリル酸メチル
ポリ塩化ビニル	ポリ四フッ化エチレン
ポリビニルアルコール	ポリ塩化ビニリデン
ポリアクリロニトリル	ポリ塩化三フッ素エチレン
ポリ酢酸ビニル	ポリ α メチルスチレン
ポリプロピレン	ポリメタクリロニトリル
ポリアクリル酸	セルロース
ポリアクリル酸エステル	セルロース誘導体
ポリアクリルアミド	ポリテトラフルオロエチレン
天然ゴム	ポリメタクリレート
ポリジメチルシロキサン	
ポリエチレンテレフタレート	
ナイロン	

レンの保管中の劣化は、間接作用による劣化のため、線量率が低いほど進みやすい。ポリメチルメタクリレート (PMMA) は、架橋は起こらず高分子鎖切断のみが起こるが、滅菌レボルでは安定している。また、ポリスチレンは、PMMAとは異なり放射線に安定な架橋型高分子として広く知られている。

高分子のガンマ線による劣化の対策は、上で述べた励起から生成するラジカルを制御することで、劣化を制御できる。表 2⁵⁾ に劣化制御のための添加剤を示す。しかし、添加剤は、一種類だけの対策では不十分で、数種類の方法を組み合わせることが必要となる。

表 2 高分子劣化対策

種類	目的	代表添加物
電子・イオン補足剤	初期過程で生成する電子とイオンを不活性化する	N, N'-テトラメチルフェニレン, ジフェニレンジアミン, ピレン, キノン
エネルギー移動剤	励起種を不活性化する	アセナフテン
ラジカル補足剤	ポリマーラジカルを不活性化する	メルカプタン, オクタヒドロフェナントレン, モノアルキルジフェニルエーテル
酸化防止剤	ポリマーラジカル, パーオキシラジカルを不活性化する	BHT, 亜リン酸トリエステル, フェノール系老化防止剤, 有機チオ酸塩類
可塑剤	ポリマーラジカルを不活性化する	フタル酸エステル, エポキシ可塑剤, 塩素化パラフィン

3. ガンマ線照射装置の特性

ガンマ線照射装置は、次の3つの設計原則⁶⁾より構成されている。

- ①放射エネルギーの最大利用
- ②製品内の均一な線量
- ③安全の確保と簡単な操作

当社は、上の考えを基に設計されたカナダの Nordion 社製 JS-7500 型、JS-8500 型および JS-10000 型の3タイプの照射施設を持ち2つのタイプの照射容器で照射を行っている。JS-8500 型（GMP対応）を図2に示す。

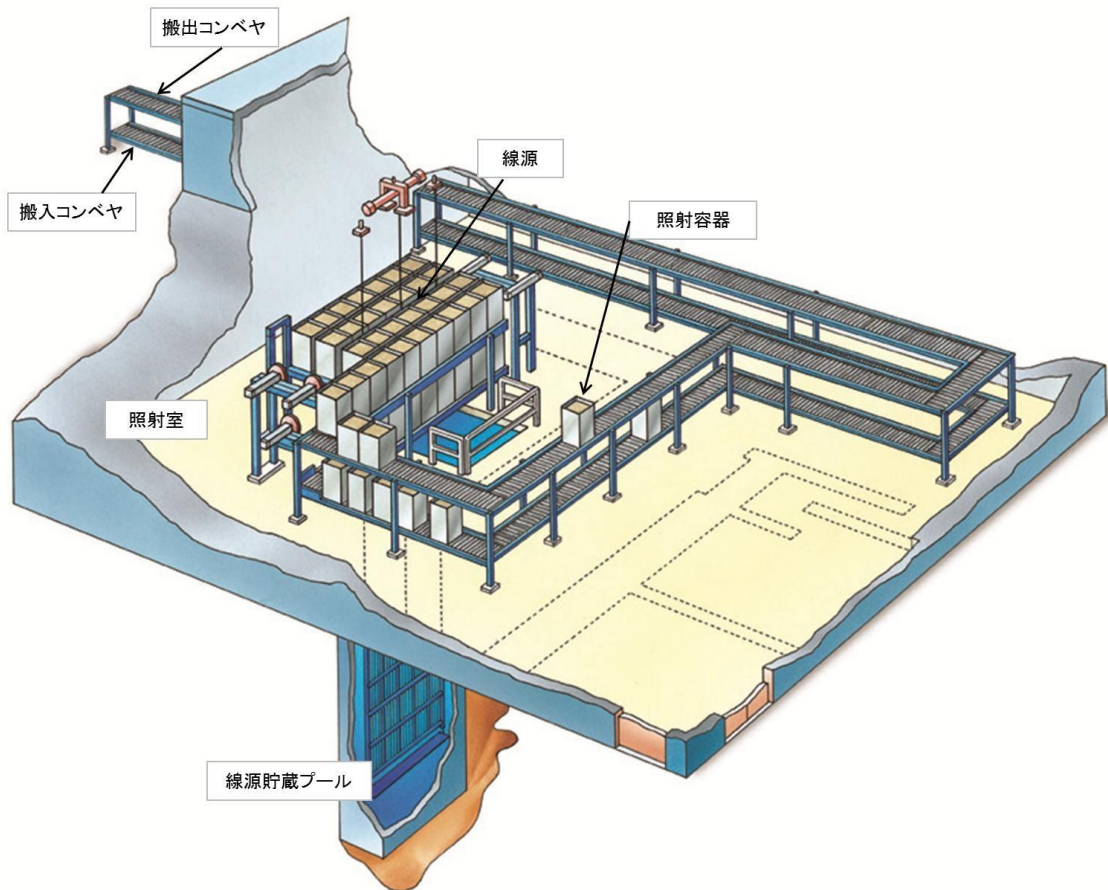


図2. ガンマ線照射装置（JS-8500 型）



図3. 照射容器

製品は、アルミ製の照射容器（図3参照）に充填し、コンベヤにより照射室へ搬入する。照射容器の内寸法は、1・3号機で46×58×89（cm）、2号機で56×82×183（cm）となっている。照射容器内の吸収線量は、任意の設定時間間隔で線源の上段、下段、左面および右面を通過させることにより均一化している。従って、通常の商業照射は、線量率は一定ではなく、照射時間で吸収線量のみを制御、線量計にて積算線量を報告している。

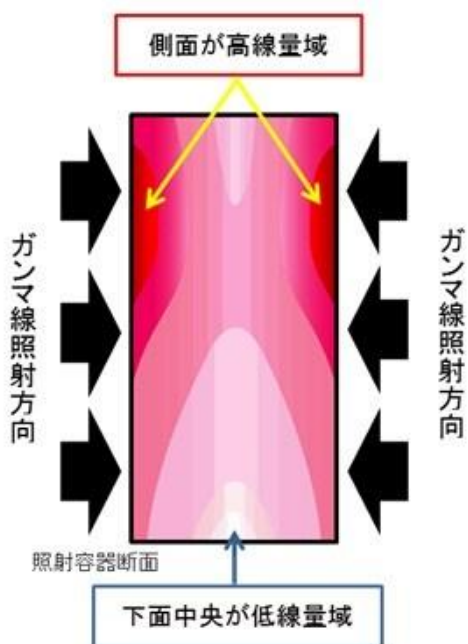


図4. 照射容器内の線量分布モデル

図4に、照射容器内の線量分布モデルを示す。図4より、ガンマ線照射方向に対して照射容器側面に最大線量域、照射容器中心面下部に最小域が現れることが分かる。原因は、照射容器の幾何学的な問題にある。線量は、距離の二乗に反比例するため、容器を左右対称に照射した場合、容器の中心面が線源から最も遠くなることから最小域となる。

JS-8500型で照射容器内の最大線量値と最小線量値の比は、製品の形状と密度から1.1～1.6倍程度となっている。

4. 高分子のガンマ線照射による改質の応用事例

表3 高分子材料の放射線安定性

材料	放射線安定性
熱可塑性合成樹脂	
ポリスチレン	優
ポリエチレン	優
ポリアミド(ナイロン)	優
ポリ塩化ビニル	良
ポリカーボネート	良
ポリ塩化ビニルデン	良
ポリプロピレン	劣る
フッ化物ポリマー	劣る
セルロース類	劣る
ポリアセタール	劣る
熱硬化性合成樹脂	
フェノール類	良
エポキシ類	良
ポリエステル類	良
エラストマー	
ウレタン	優
EPDM	優
天然ゴム	良
ニトリル	良
シリコン	良
スチレン-ブタジエン	良
ポリアクリル	劣る
クロロスルホン化ポリエチレン	劣る

表3⁷⁾は、医療機器などに広く使用され、ガンマ線照射している主な高分子の一般的な放射線安定性を示す。ガンマ線照射による高分子の改質は、製造の低分子加工に利用されている。また、着色や照射臭は、放射線安定性に無関係に発生する。次に主な高分子の改質事例を記す。

・高分子の分解

ガンマ線による高分子の分解を利用している製品に、フッ素樹脂（四フッ化ポリエチレン他）がある。フッ素樹脂は、ガンマ線によって主鎖が切断されてもその化学的特性に変化が無いことから、低分子化して潤滑剤などに広く使用している。また、廃棄されたフッ素樹脂は、粉碎をしやすいするためにガンマ線を照射して、微粉末加工後に再利用される。

ポリエチレンオキサイド（PEO）は、水溶性ポリマーで化粧品やパルプ分散剤などに広く用いられている。PEOの初期分子量とG値が分かっているならば照射線量で分子量を調整することができる。PEOは、酸素存在下の照射で分解できる⁸⁾。

・放射線重合

放射線重合の商業照射は、グラフト材に活性化させた捕捉機能を持つ官能基を導入して、照射により共重合させることが利用されている。現在、ホルムアルデヒドを吸着分解する機能を持つ製品が製造・販売されている。ホルムアルデヒドは、シックハウス症候群の原因物質で発がん性物質として分類されており、建材からの除去が求められている。

ガンマ線照射にて、燃料電池のポリ膜にスルホン基を重合させる研究が行われている。燃料電池膜の高寿命化を試みており、現在は試験段階となっている。

・架橋

高密度ポリエチレンを脱気シール後に照射する。照射後、アニールして架橋プロセスを促進させることで、耐摩耗性を向上させる応用が行われている。

天然由来高分子吸水材は、ガンマ線照射により、保水性を向上させる。

5. まとめ

放射線の化学作用は、電離・励起の過程、イオンや遊離基の生成までの一次過程と再結合、中性分子との反応の二次過程に分けられ、各過程で照射環境や添加剤の影響を受け、複雑な反応を起こす。そのため、ガンマ線では、比較的低いG値を持つ分解型高分子以外は、加工目的の量産品としての商業照射を行われていない。その原因の1つは、モノマーの放射線重合においては、特色あるポリマーが得られなかったことがあげられる。一方、架橋は、低エネルギー電子線を中心に頻繁に行なわれている。低エネルギー電子線は、コンパクトな装置構造のため製造ラインに組み込まれ、インクの硬化や発泡樹脂の硬化、ラジアルタイヤの放射線加硫による架橋や電線被覆材の架橋などに広く使われている。

今日、ガンマ線照射は、医療機器を中心に食品容器や包装資材でガンマ線照射の高分子製品が増加している。ガンマ線滅菌を目的とした耐放射線ポリ袋は、照射後の着色や発生ガスによる照射臭を抑制したポリ袋が数社のメーカーから既に発売されている。しかし、製品自体は、一部の製品を除きその多くが既存の高分子材であり、ガンマ線照射による着色および揮発性ガスの発生の問題を抱えたままの状態となっている。

現在、高分子材は、燃料電池高耐久性電解膜、直接メタノール型燃料電池膜、カーボンニュートラル材料および耐放射線性、炭化ケイ素半導体の開発など環境問題やエコ製品関連および再生医療などで、従来の機能以上のものが要求される。その際、本稿が製品開発や性能試験でガンマ線試験照射の検討および商業的なガンマ線照射利用の参考になれば幸いである。

参考文献

- (1) 田畑米穂：“放射線化学”、東京大学出版会、(1987)
- (2) 工業統計資料編集委員会：“医療工統計資料2010年度(JMED statistics 2010)”、日本医療器工業会、p. 47 (2010)
- (3) 篠原健一、柏原久二：“放射線と高分子”、槇書店、 p. 90、(1968)
- (4) 幕内恵三：“ポリマーの放射線加工”、ラバーダイジェスト社、p. 205 (2000)
- (5) 幕内恵三：“ポリマーの放射線加工”、ラバーダイジェスト社、p. 202 (2000)
- (6) IAEA ”TRENDS IN RADIATION STERILIZATION OF HEALTH CARE PRODUCTS.”、INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY、p. 10 (2008)
- (7) 古橋正吉監修：“ISO規格翻訳版医療用具の滅菌方法／滅菌バリデーション／滅菌保証”、財団法人日本規格協会、p. 61 (1996)
- (8) 幕内恵三：“ポリマーの放射線加工”、ラバーダイジェスト社、p. 182 (2000)