

論文

X線照射による高分子材料の劣化と吸収線量の評価

関口正之^{*1)} 細渕和成^{*1)} 榎本一郎^{*2)}

Dose estimation of X-ray irradiation and degradation of polymer materials

Masayuki SEKIGUCHI, Kazunari HOSOBUCHI and Ichiro ENOMOTO

Abstract A new coating-type alanine dosimeters(6mm) were developed. The coating-layer of the dosimeters was controlled from 20 to 100 μm in thickness, and alanine contents from 17 to 35 W/W %. The difference between the dosimeter and the alanine film dosimeter was investigated from a dose response. The influences of configuration of a dosimeter in cell holder and microwave power on the ESR signal height also examined. Those dosimeters were thin and small, so useful for estimation of dose distribution of irradiation field and depth dose profile of low energy irradiation. Dose response between the coating-type alanine dosimeter and RCD film dosimeter for low energy electron beam showed a linear relationship. Radiation effects for mechanical strength of film samples (PE, PTFE, PFA and FEP : 50 μm) were examined by the new dosimeter with similar thickness to samples.

Keywords Alanine dosimeter, Electron spin resonance, Low energy electron beam, Soft X-ray, Polymer film, Material degradation

1. はじめに

生物の照射実験や透視試験に使用する軟 X 線照射装置の線量測定には、円形平行平板型の電離箱線量率計が使用されている。しかし、この線量率計はプローブサイズが大きく照射野の線量分布の詳細な測定は困難である。高分子の照射効果を調べるためには長時間照射を要し、X線管の管電流変動の影響及び管電圧(最大 40kV)が低いので被照射物の厚さによる深度線量分布の影響も考慮しなければならない。連続エネルギーを持つ X 線は、特に低エネルギーレベルで質量吸収係数が大きく変化する。このため被照射物の化学組成に影響を受け吸収線量を正確に評価することは困難である。そこで、線量率や温度に対する影響を受けにくく安定性の高い線量計としてアラニン線量計¹⁾ ²⁾を線量評価の基準として用いた。

アラニンは水溶性のため疎水性のパラフィン、ポリエチレン、ポリスチレンなどに均一に混合し、ロッドやベレット、シート状の素子やフィルム状にコーティングした素子が開発されている。このうち軟 X 線や低エネルギー電子線の線量測定に適用可能な市販の線量計としては、ドイツの Gamma Service Produktbestrahlung 社(アラニン濃度: 50%)³⁾、米国の Kodak 社(アラニン濃度不明)⁴⁾、日立電線(株)(アラニン濃度 60%)⁵⁾の製品がある。実験では日立電線のフィルム状アラニン線量計を円形に加工した素子と新たに試作した薄層のコーティング型アラニン線量計素子を用いた。線量計の線量応答特性を調べ、線で

校正した線量計を用いて、軟 X 線照射装置及び低エネルギー電子線照射装置の線量評価を行った。高分子劣化の試験には照射劣化が大きいフッ素系高分子フィルム及び耐放射線性の高い無添加ポリエチレンフィルムを用いた。これらの試料に X 線照射した場合の、引張強度及び伸び、生成したラジカルの経時変化を調べた。

2. 方法

2.1 アラニン線量計の試作と線量応答特性の検討

2.1.1 線量計の試作

円形フィルム状アラニン線量計(F-AL と略す)の加工: 照射場の空間分解能を高めるため日立電線製の短冊状フィルム(8mm×150mm、厚さ 220 μm)を円形型抜き器で 6mm 径にカットし円形のフィルム線量計を作った。

コーティング型アラニン線量計(C-AL と略す)の試作: アラニンは和光純薬製 DL-アラニン(特級)を使用した。薄膜コーティングに必要な微細化アラニン粉末の作成には、有機溶媒に懸濁したアラニンをボールミル及びナノマイザー(湿式衝突型破碎装置)による処理を行った。ナノマイザーを用いた場合、平均粒径 2 μm 、最大粒径 10 μm 以下のシャープな粒度分布を持つ粉体を作成できた。粉砕したアラニンのペーストは、高い耐水性を持つ特殊なエマルジョン(スチレンアクリル系ポリマー、平均分子量: 20 万以上)と混合均質化し、クリーンルーム内においてポリエチレンテレフタレートフィルム(PET: 100-120 μm)上に約 20~100 μm の厚さとなるようにコーティングした。乾燥後、6mm 径の円形にカッ

* 1)放射線応用技術グループ * 2)生活科学グループ

トし、線量計素子(アラニン含量は約17~35w/w%)とした。今回試作した素子及び既存の製品を図1に示す。

2.1.2 線量計の線量応答特性の検討

アラニン線量計の線量応答特性の測定には、日本電子(株)RE-2X型電子スピン共鳴(ESR)装置を使用した。測定条件は、センター磁場334mT、掃引幅±15mT、変調磁場1mT、出力1mW、掃引時間0.5~2分、マイクロ波周波数9.430GHzとした。なお、低線量の評価には20~50回連続掃引による積算処理を行った。

円形の線量計素子の線量応答特性の測定には、専用のフィルム用測定セルを用い、出力及び測定位置(磁場に対する線量計の角度、中心位置から横方向及び垂直方向のずれ)による測定値に与える影響を評価した。

コバルト-60(⁶⁰Co)ガンマ()線照射装置(185TBq)を用いて、予め線量計の線量校正曲線を求め、次に軟X線及び低エネルギー電子線の線量評価を行った。軟X線についてはビクトリーン社製660型平行平板型デジタル線量計(容積4cc、検出窓面積10cm²)による照射線量の測定を併用した。低エネルギー電子線については、線で校正したラジオクロミックフィルム線量計(Far West Technology社製、FWT-60、厚さ50µm、RCDと略す)で得た線量値との相関も調べた。

2.1.3 X線照射装置の照射特性の検討

軟X線照射装置には、ソフテックス(株)のECMR型(管電流:1-5mA、管電圧10~40kV、上下昇降可能な回転照射台付属)を使用した。X線管から回転照射台までの距離及び回転照射台中央から周辺への水平方向の線量分布及び線量計を積層して透過性について調べた。

2.2 高分子の照射劣化と残存ラジカル

無添加ポリエチレン(PE、水口化成(株))、四フッ化エチレン(トヨフロン PTFE)、四フッ化エチレンパーフロロアルコキシエチレン(トヨフロン PFA)、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン(トヨフロン FEP)の4種類のフィ

ルム(約50µm厚)の照射劣化を引張強度及び伸び(JIS K7127[試験片タイプ5を使用])の変化から検討した。また、照射により生じたラジカルの経時変化を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 線量計の仕様と測定条件の検討

F-ALは厚さの不均一性から重量分布は約7mgを中心とする分布を示した(図2)。実験には6.6mgから7mgまで



図1.今回試作したアラニン線量計素子(1,2)及び国内で開発されたアラニン線量計素子(3~5)を円形に加工した素子(F-AL: 6mm×220µm)コーティングタイプ素子(C-AL: 6mm×30,50,100µm)日本アイソトープ協会ロッド状素子(5mm×10mm)、日立電線ロッド状素子(3mm×30mm)日立電線フィルム状素子(F-AL:4mm×30mm×220µm)

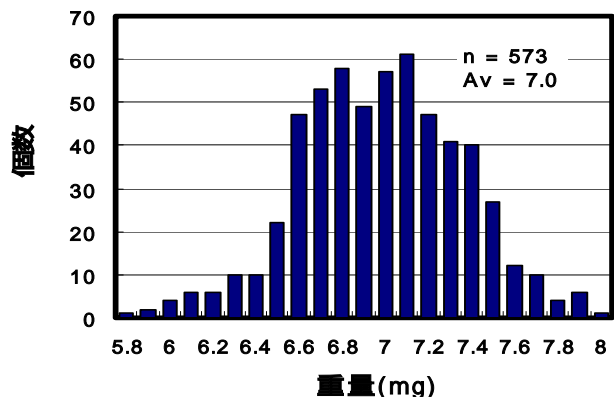


図2.アラニンフィルム円形素子(F-AL)の重量分布

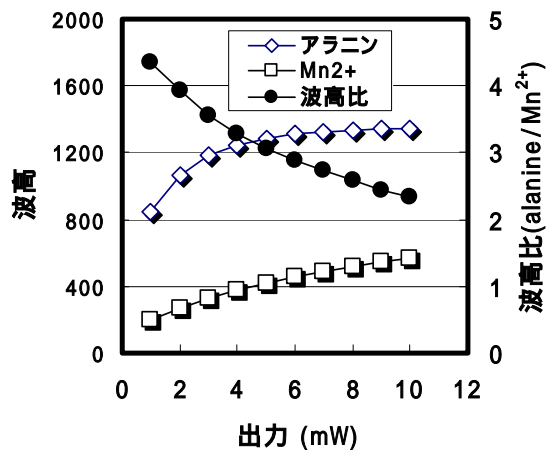
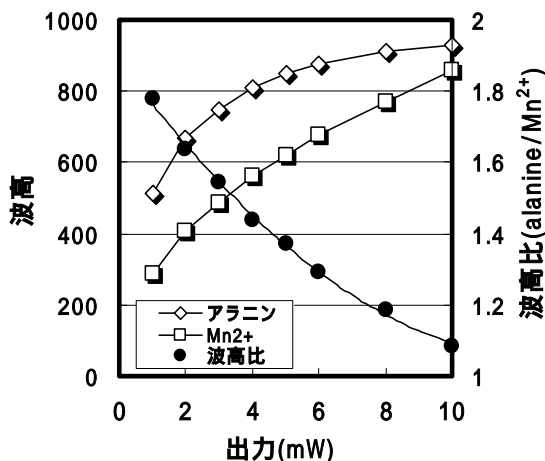


図3. マイクロ波出力とアラニンラジカル及びMn²⁺基準信号の波高、波高比の関係
コーティングアラニン(左図)及びアラニンフィルム(右図)

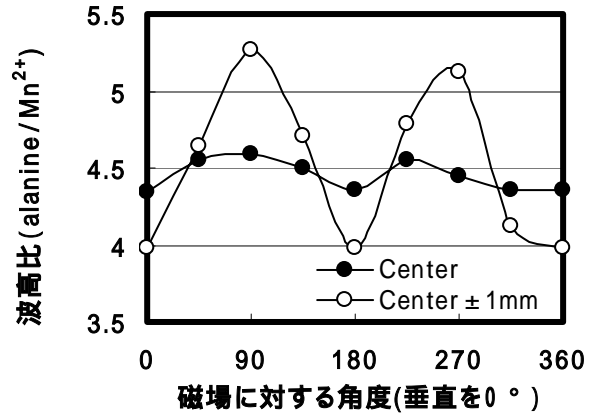
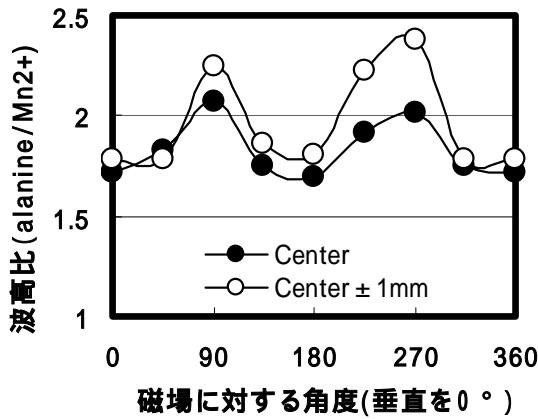


図4．磁場に対する素子の配置角度とコーティングアラニン(左図)及びアラニンフィルム(右図)の波高比(アラニンラジカル/Mn²⁺基準信号)の関係

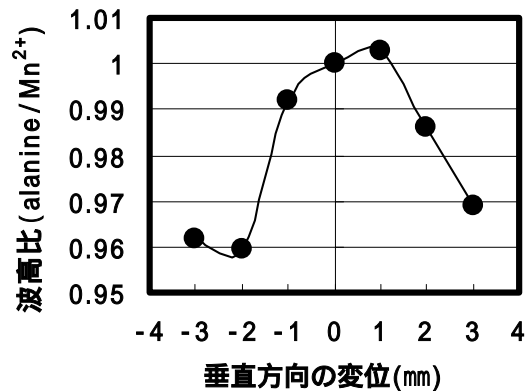
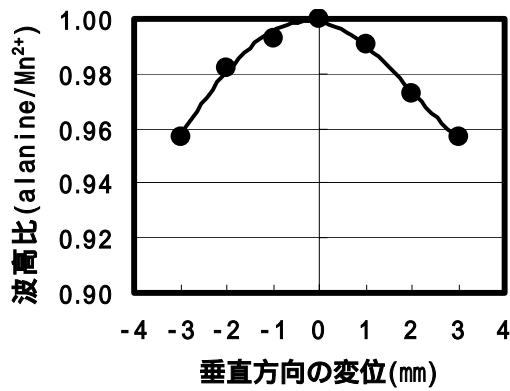


図5．磁場に対する素子の垂直方向の変位とコーティングアラニン(左図)及びアラニンフィルム(右図)の波高比(アラニンラジカル/Mn²⁺基準信号)の関係

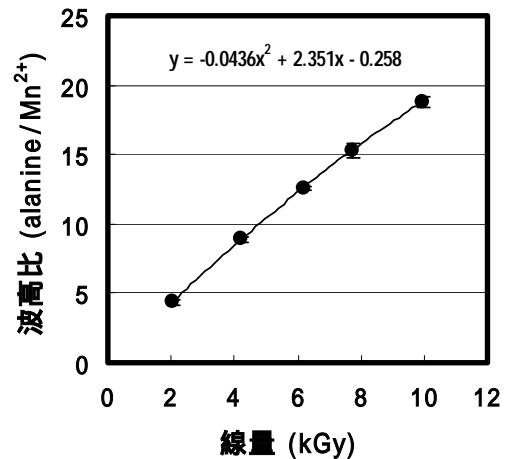
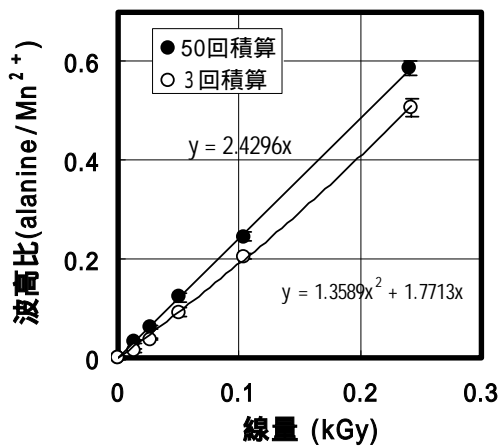


図6．アラニンフィルムの線に対する線量応答曲線低線量領域(左図)及び高線量領域(右図)

の範囲の素子を用いた照射したF-AL及びC-ALのアラニンシグナルと基準物質の二価マンガンイオン(Mn²⁺)の2番目のピークの波高及びその比のマイクロ波出力による変化を図3に示す。アラニン及びMn²⁺の波高は出力の増加と共に飽和するが、(アラニン/Mn²⁺)の波高比は1mWを最大として減少した。

次に、ESRキャビティ内における小型な両素子の配置が測定値に与える影響を調べた。

ESRキャビティ内での素子の配置角度によるアラニンラ

ジカルのシグナル強度の変化を測定セル中央及び中央から1mmずれた位置で調べた(図4)。いずれの素子も磁場に平行に素子が配置された時にシグナル強度は最大となり、垂直の場合最小となる傾向が認められた。また、その際、素子がセル中央から水平方向に1mmずれている場合の影響はF-ALの方がC-ALより大きくなった。

セル中央から上下方向に素子位置が変動した場合、上下±1mm以内であれば測定値の変動は約1%程度であった(図5)。

3.2 線量計の線量応答特性

F-AL の線に対する線量応答曲線を図6に示す。

低線量域(0.3kGy以下)ではアラニンのESRスペクトルの波高は小さい。そのため、ESRのゲインを上げるとノイズも大きくなり、特に低線量側で線量応答曲線の直線性に影響を与えた。磁場掃引と積算処理を3回から50回に増やし、ノイズを低減することにより、線量-波高比は直線関係を示した。F-ALでは変動係数が10%程度であるものの最小10Gy程度まで測定が可能となった。未照射及び26Gy照射した素子を積算測定した場合、アラニラジカルに対するノイズ低減に有効であり、また未照射試料にも製造に伴う物理ラジカルの存在が確認できた(図7)。

3回積算の場合は、0.1kGy以下の領域でノイズの影響を受け直線性が失われた。また、高線量領域の線量応答曲線は、4kGy以上の線量域で波高比が次第に飽和する傾向を示した。C-AL(アラニン含量17.5w/w%, 50µm厚)の場合も高線量域では、飽和する傾向を示した(図8)。

またアラニン含量の異なるC-AL(厚さ:1.9~2.0mg/cm²)の線に対する線量応答曲線を図9に示す。高分子エマルジョンとナノマイザーで微細化したペースト状

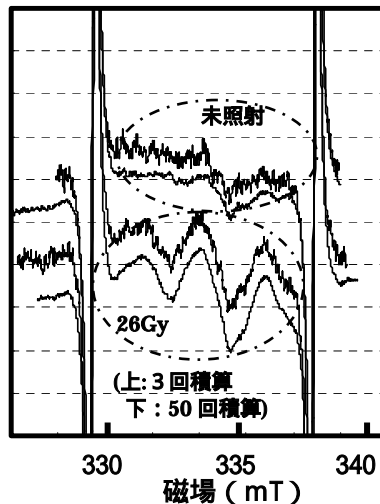


図7. 未照射及び26Gy照射したアラニンフィルムの積算測定(3回及び50回)によるESRスペクトルとノイズの低減化(GAIN×1000)

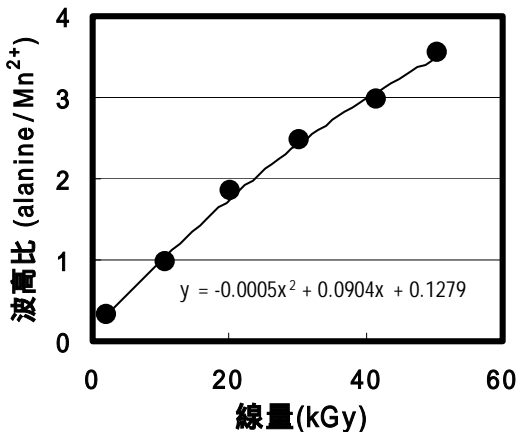


図8. コーティングアラニンの線量応答曲線(線)

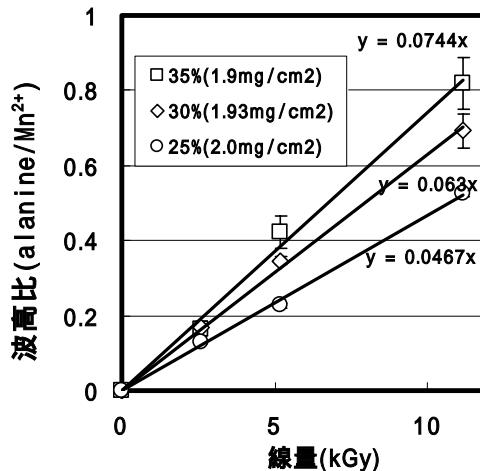


図9. コーティング液のアラニン濃度と線量応答曲線(線)の関係

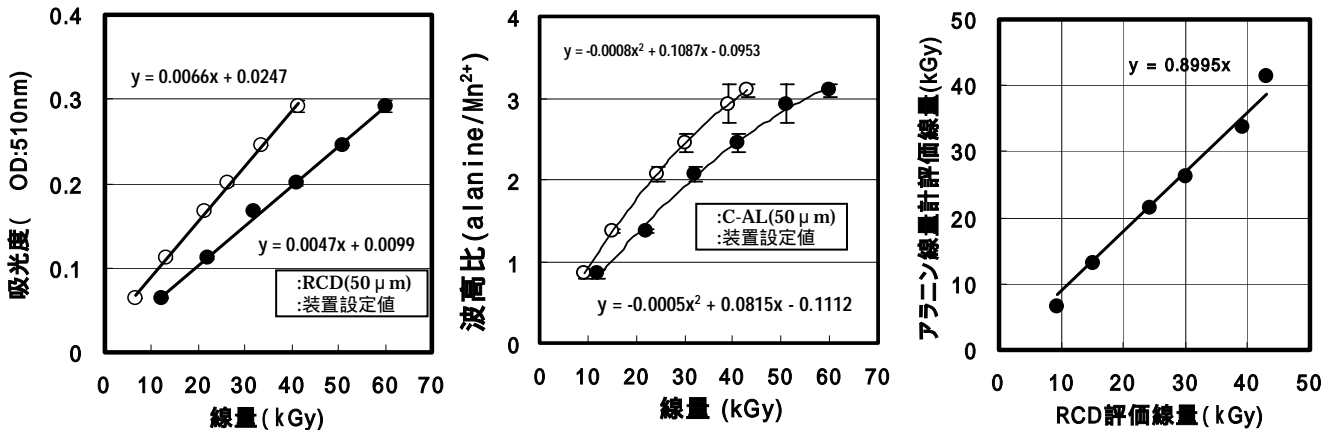


図10. RCD線量計(左図)と50µmコーティングアラニン(中央図)による低エネルギー電子線(150keV)に対する線量応答曲線(は線線量として評価した場合、はブルーセロファンに基づく装置設定値で評価した場合)、及びコーティングアラニンとRCDフィルム線量計で評価した電子線線量の相関(右図)

アラニンからなる塗工液の場合、コーティングできるアラニン最大含量は35%であり、これは塗工液の粘度に依存することがわかった。アラニン含量が高く膜厚が薄い素子の作成には、バインダーとなるエマルジョンの固形分が高く、かつ粘度の低いものを採用するか、あるいはドライな状態で微細化したアラニンを直接混合する必要があると考えられる。その際、素子コーティング層の物理的強度が担保されるかどうかも選択の基準となる。

RCD線量計(厚さ50μm)とC-ALを使用して透過力の小さい低エネルギー電子線線量を評価した。加速器の装置パラメーターによる線量設定値と比較した結果を図10(左及び中央)に示す。いずれの場合も装置設定値の方が線量計評価値より高い値となった。両線量計で評価した線量は高い相関を示し、C-ALが低エネルギー電子線の線量評価にも有用であることがわかった。なお、RCD線量計はC-ALに比べ10%程高い線量値を示した(図10,右)。

3.3 軟X線照射装置の照射特性の評価

F-ALの低線量域での線量応答曲線(線)は、次式で示すことができる。

$$\text{線量(kGy)} = 0.478 \times (\text{F-AL 波高比}) - 0.0268$$

軟X線を照射した(F-AL 波高比)と照射線量率の関係(波高比)を仲介として線量計厚さを用い、線の線量率と結びつけると次の関係が得られた。

$$\text{線量率(Gy/hr)} = 0.0677 \times \text{照射線量率(C/kg/hr)} - 0.032$$

また、X線管と回転照射台中央の距離(X cm)と線量率(kGy/h)の関係は、一番近い位置15cmを1.0とした場合、30cmで0.23となり、各距離で以下の関係があった。

$$\text{線量値(相対値)} = 301.24 \times X^{-2.1087}$$

X線照射(40kV, 1.7mA)時、回転照射台上の線量分布は、25cm以上照射管から離れることにより変動は小さくなるが、同時に線量率も1/2以下に減少した(図11)。次に、40kVのX線の透過力を、積層したF-AL及びC-AL(ベースフィルムを含めた厚さ150μm)で調べた結果、類似の深

度線量分布を示し、150μmの積層で約10%線量が減少することがわかった(図12)。

3.4 高分子フィルムの照射劣化

試料フィルムに照射した後の引張強度及び伸びの変化を図13及び図14に示す。低エネルギー電子線照射の場合、

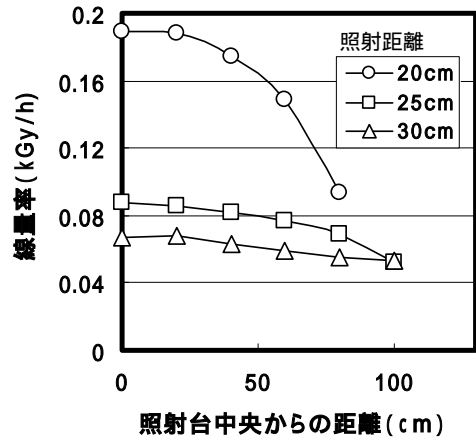


図11. 軟X線装置の照射距離と照射台中央からの水平距離と線量率の関係

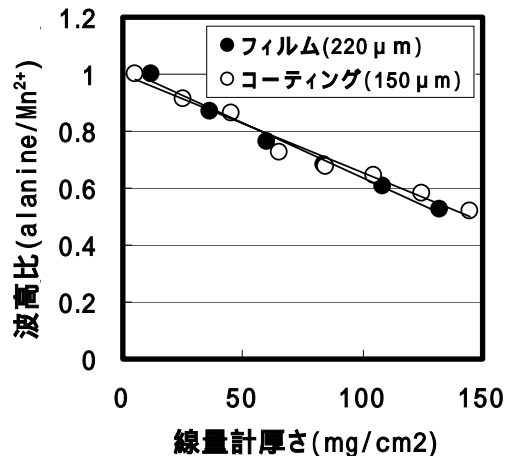


図12. フィルム及びコーティングアラニンで評価した軟X線(40kV)の透過力

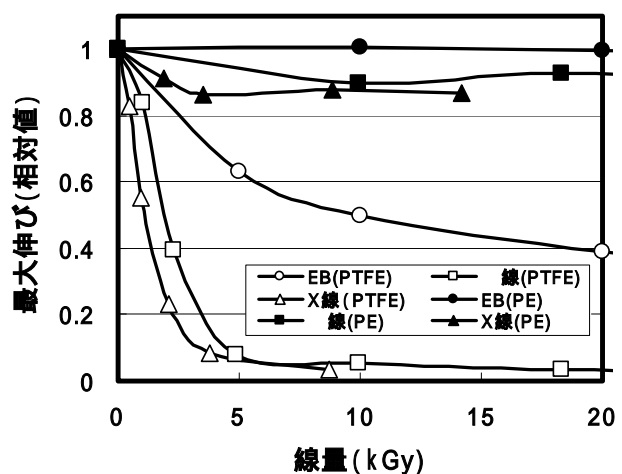
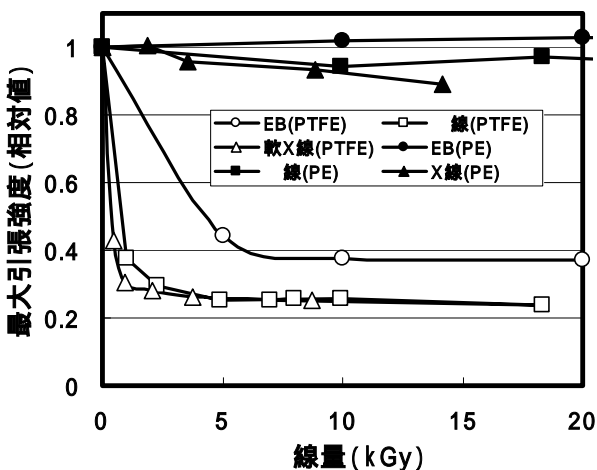


図13. 各種放射線を照射したPE及びPTFEの最大引張強度(左図)と最大伸び(右図)の変化

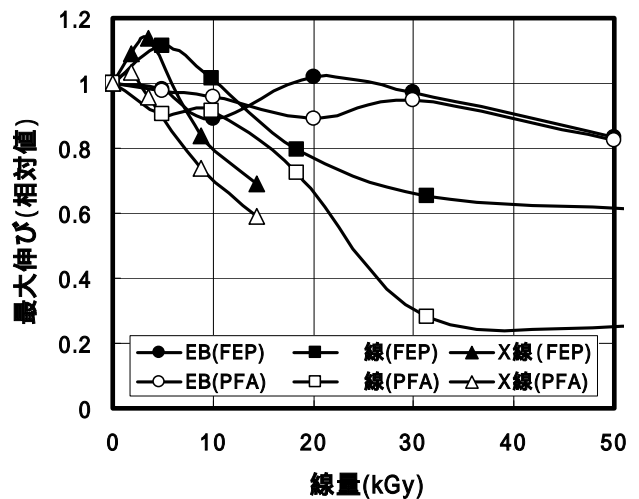
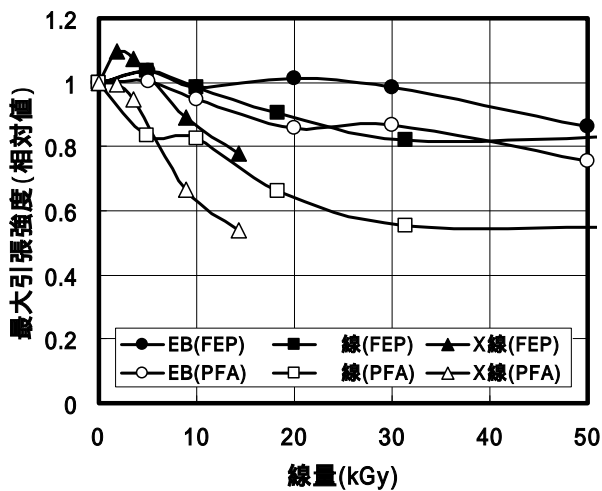


図 14 . PFA 及び FEP の最大引張強度 (左図) と最大伸び (右図) の変化

軟 X 線及び 線照射した場合より材質劣化は小さかった。PE は、高い耐放射線を示し電子線及び 線で 20kGy 以上、X 線 (約 4mA, 32 時間: 14kGy に相当) 照射によっても未照射の約 80% 以上の材質強度を保持していた。PTFE の場合、最大伸びは 線 2.3kGy, X 線 1.4kGy で、引張強度は 0.9kGy 及び 0.5kGy でそれぞれ未照射の 40% まで低下した。また 線 5kGy, X 線 3.8kGy の照射で最大伸びは未照射の 8% まで低下し、その後は一定の値を示した。他のフッ素系高分子も 線と X 線照射に対して同様の傾向を示し、耐放射線性は、FEP > PFA > PTFE の順であった。

X 線を照射 (約 2.8kGy) した高分子フィルム (円形: 6mm) 及び薄層アラニン線量計に残存するラジカル量 (相対値) の経時変化を図 15 に示す。

C-AL 及び F-AL は、安定した値を示すが PE では照射直後でもほとんどラジカルは測定されず、他の試料は FEP > PFA > PTFE の順にラジカルの減衰は大きくなった。

4 . まとめ

疎水性高分子エマルジョンをベースに試作した C-AL は、加熱成形や高分子の有機溶媒への溶解という操作を必要とせず薄層アラニン線量計を常温で容易に製造できる特徴がある。エマルジョンの粘度を選択することでより感度の高い素子の製造が可能である。次に F-CL 及び試作した C-AL の小型素子の ESR 測定条件を検討し、実用線量計として十分に使用できることを示した。特に、低エネルギー電子線の線量評価や軟 X 線の線量分布評価に有効であった。材質劣化の評価では、試料フィルムと同じ厚さの C-AL を用いることにより、より正確に照射による影響を調べることが可能であることがわかった。

参考文献

1) ISO/ASTM 51607:2002(E), Standard Practice for Use of the Alanine-EPR Dosimetry System.

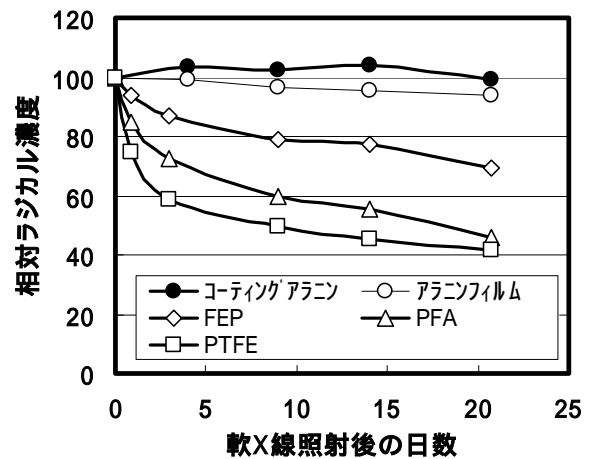


図 15 . 高分子フィルム, コーティングアラニン (6mm:50 μm 厚さ) 及びアラニンフィルムの X 線照射後のラジカル量の経時変化

2) JIS Z 4571 アラニン線量計測装置 (2001).
 3) S.Olsson, E.S.Bergstrand, A.K. Carlsson, E.O. Hole and E. Lund: Phys.Med.Biol. 47,1333-1356(2002).
 4) 特開 2003-194942, イーストマン コダック カンパニー.
 5) T. Kojima, Y. Haruyama, R. Tanaka, H. L. A. Ranjith, S.Kashiwaki: Appl. Radiat. Isotope, 44, 41-45(1993).
 (原稿受付 平成 16 年 8 月 6 日)