原著

放射線滅菌したポリマーの安定性

II 電子線照射した後の経時劣化

吉井文男* 佐々木隆*
幕内恵三* 田村直幸*

Durability of Radiation-Sterilized Polymers.

II Degradation during storage after Irradiation with Electron Beams.

*Fumio Yoshii, Takashi Sasaki,
Keizo Makuuchi, Naoyuki Tamura
Takasaki Radiation Chemistry Research
Establishment.
Japan Atomic Energy Research Institute.
Watanuki-machi, Takasaki-shi Gunma-ken,
370-12 Japan*

Abstract

The degradation during storage after electron beam and γ -ray irradiation on to polymers for disposables syringes was investigated in connection with the decay curves of chemiluminescence amounts.

The degradation during storage of homopolypropylene was relatively small, large part of polymers having been degraded during irradiation. The degradation during storage of copolypropylene occurred at earlier stage up to three months, while in later stage, it hardly proceeded. The degradation during storage of electron beam irradiated samples were far smaller than that γ -ray irradiated ones. Irradiation of 2.5 Mrad with electron beam caused degradation only a little during storage. It was suggested that the degradation during storage depend on degree of oxidation during irradiation. The degradation during storage was not observed for radiation resistant polypropylene and polymethylpentene. The degradation during storage of copolypropylene was affected by atmosphere, being smaller in vacuo than in air.

1. はじめに

医療用具の滅菌にはエチレンオキサイドガス法と γ 線照射法がある。エチレンオキサイド法では、滅菌後に微量のガスが滅菌した用具内に残留し、また複雑な形状を有する用具では滅菌

されない部分があるなどの問題がある。これに対し、 γ 線は透過力が極めて大きいので医療用具の形状に関係なく均一に、かつ大量に滅菌することができるという特徴がある。しかし、 γ 線滅菌では医療用具の材質によっては照射による空気酸化に伴う劣化を無視できないものがある。ディスポーザブルの注射器に使用されているポリプロピレンは γ 線の照射による劣化と照射後の残存ラジカルによる長い期間にわたる緩

* 日本原子力研究所 高崎研究所
(原稿受付：昭和59年11月22日)

(14) 医器学 Vol. 55, No. 5 (1985)

慢な劣化が知られている¹⁻³⁾。したがって、これらの劣化を防止するための添加剤の探索やポリマー組成の変成などが行われている⁴⁻⁶⁾。しかしながら、これらはいずれも γ 線照射による研究がほとんどであって、電子線照射による研究はほとんど行われていない。ヨーロッパのいくつかの国とアメリカでは、すでに加速器を使った電子線による滅菌が行われている。加速器はコバルト60線源に比べれば、装置の保守や管理が容易であることから今後わが国においても医療用具の滅菌用として普及することが予想される。したがって、電子線照射による医療用具の材質の劣化を調べることは極めて意義がある。

著者らは前報⁷⁾において、ポリプロピレンとポリメチルペンテンの電子線と γ 線による照射中の劣化を調べ、電子線照射が γ 線照射に比べて劣化しにくいこと、劣化の程度は化学発光法で調べた酸化度とよく対応することなどを明らかにした。

本報では、電子線照射した試料の1年間にわたり調べた保存中の劣化についての結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

照射試料としてはホモポリプロピレン、6%のエチレン鎖を含むエチレンプロピレン共重合体(コポリプロピレン)、ポリメチルペンテンおよび耐放射線といわれるポリプロピレン(P-rofax PD 621, ハーキュレス社)を用いた。試料の形状は厚み2mmの3号ダンベルに調製したものであり、押出しより成形した。

2.2 照 射

γ 線照射はコバルト60線源を使い 1×10^6 rad/hrの線量率で所定の線量照射した。電子線照射はコッククロフトワルトン型加速器を使い、電流値1mAで加速電圧1MeVで行った。電子線照射の場合は、照射中の熱の蓄積を防止するためにコンベヤを使い1パス1Mradの繰返し照射により行った。

2.3 引張試験

劣化の評価は、劣化の程度が最も顕著に現わ

れる破断伸びで行った。伸びはインストロン(No 1130)を用い求めた。破断伸びは引張速度に依存するために未照射試料を用い、種々の速度で試験し最適な引張速度を選びホモポリプロピレンに対しては50mm/min, コポリプロピレンと耐放射線性ポリプロピレンは100mm/min, ポリメチルペンテンは20mm/minで行った。

2.4 化学発光分析

化学発光(CL)分析装置は東北電子産業株式会社のOX-7を使い、80°Cで10秒間当りのCL量を求めた。図中にはそれを1秒当りに換算した値をプロットした。測定試料は厚み1mmの2×2cmの大きさに調製したものを用了。

3. 結果および考察

3.1 経時劣化

3.1.1 ホモポリプロピレン

現在、医療用具の滅菌線量としては2.5Mradが一般的に採用されている⁸⁾。しかしながら、最近では医療用具の製造工程の自動化に伴い、汚染度が以前よりも少なくなっていることから2.5Mradよりも少ない線量でも十分滅菌できることが報告されている⁹⁾。ここでは、従来の滅菌線量における材質の照射後の経時劣化を調べた。

Fig. 1には電子線と γ 線で2.5Mrad照射した後、25°Cの恒温室内に保存しておいたときのホモポリプロピレンの破断伸びの経時変化

Fig. 1 Degradation during storage of 2.5 Mrad irradiated homopolypropylene.
(○) electron beam, (●) γ -ray.

Fig. 2 Degradation during storage of irradiated copolypropylene.

(○) electron beam, 2.5 Mrad, (●) γ -ray, 2.5 Mrad, (△) electron beam, 5.0 Mrad, (▲) γ -ray, 5.0 Mrad.

を示した。ホモポリプロピレンは照射中における劣化が極めて大きく、照射前に450%あった破断伸びが照射直後には約100%になる。このため経時劣化による変化は小さく、電子線と γ 線による差もほとんどないことが分かる。

3・1・2 コポリプロピレン

Fig. 2 には 2.5 Mrad と 5.0 Mrad 照射した後の経時劣化を示した。比較のために γ 線照射した試料の経時劣化も調べた。いずれの試料も照射した後3カ月くらいまでの比較的初期の頃に劣化するが、それ以後は劣化がほとんど起こらない。電子線と γ 線照射による経時劣化を比較すると、いずれの線量でも電子線照射の方が経時劣化が少ないことが分かる。特に顕著なのが5 Mrad の場合であって、 γ 線照射したものは3カ月で破断伸びがなくなってしまうのに対して、電子線の5 Mrad 照射の試料は γ 線の2.5 Mrad の経時劣化曲線とほぼ同じである。電子線照射で2.5 Mrad 照射したものは経時劣化がないといえる。これまでの研究は、 γ 線による経時劣化を調べたものが多く、それを防止するためにラジカル捕促剤の添加やポリプロピレンの組成の改善などが検討されてきている^{4~6)}。電子線照射の場合、滅菌線量(2.5 Mrad)では経時劣化がないことから、 γ 線照射で問題になっている経時劣化を解消できるので

Fig. 3 Change of elongation at break during storage of 2.5 Mrad irradiated radiation resistant polypropylene.

(○) electron beam, (●) γ -ray.

はないかと考えられる。

3・1・3 耐放射線性ポリプロピレン

耐放射線性ポリプロピレンは、もともとがホモポリプロピレンやコポリプロピレンに比べて破断伸びの小さい材料である。経時劣化はFig. 3 に示すように全くなく耐放射線性にすぐれたポリマーであるといえる。破断伸びは、先に述べたホモポリプロピレンとコポリプロピレンと異なり、電子線照射の方が γ 線照射に比べてやや小さいが、これは耐放射線性としてポリマー内に添加した安定剤の作用が γ 線と電子線とで異なるためではないかと考えられる。

3・1・4 ポリメチルペンテン

ポリメチルペンテンは透明性がよく、また耐熱性がよいことからシャーレ等透明度を要求される用途に使われている。照射前の破断伸びはポリプロピレンに比較して極めて小さいが、Fig. 4 にみられるように経時劣化はほとんどないことが分かった。

Fig. 4 Change of elongation at break during storage of 2.5 Mrad irradiated polymethylpentene.

(○) electron beam, (●) γ -ray.

Fig. 5 Effect of atmosphere on degradation during storage of 5 Mrad irradiated copolypropylene.

(○) in air, (●) in vacuo.

3.1.5 経時劣化への雰囲気の影響

Fig. 5 にはコポリプロピレンの空気中と真空中に保持した場合の破断伸びを示した。空気中では初期に破断伸びが減少するが、真空中では経時劣化が認められない。一般にこのような劣化は、酸化劣化によるといわれており、真空中では保存中の酸化が進まないためと考えられる。他の耐放射線性ポリプロピレンは真空中と空気中のいずれの雰囲気でも経時劣化は認められなかった。ポリメチルペンテンは保存の初期に空気中よりも真空中の方がやや劣化しやすい傾向が認められた。

3.2 化学発光

3.2.1 コポリプロピレン

ポリプロピレンの劣化は照射によって生成したラジカルに酸素が結合した、いわゆる酸化劣化によるものであるから経時劣化試料の酸化度 (CL 量) を測定することは劣化の機構を解明するために極めて意義がある。

一般に空気中でポリマーを照射した場合は、酸化反応は次のように連鎖的に進行する。

開始反応

酸化反応

ポリプロピレンは照射によって(1)式のようにラジカル $R\cdot$ を生成する。(2)式においてラジカル $R\cdot$ は空気中の酸素と反応してパーオキシラジカル $ROO\cdot$ になる。その $ROO\cdot$ は(3)式のようにポリプロピレンの水素を引抜きハイドロパーオキシド $ROOH$ になる。(4)では、 $ROOH$ が分解して $RO\cdot$ と $\cdot OH$ ラジカルになり、これがポリプロピレンと反応して $R\cdot$ を生成し、次の酸化反応を引起す。これを自動酸化と呼んでいる。

この酸素と反応したポリマーの酸化量を求めるのにパーオキシラジカルの二分子停止に基づいて発光する化学発光分析がある。反応の機構は次のように表わされている^{10,11)}。

(8a) 式はパーオキシラジカルの再結合反応 (7b) において生成した励起ケトン ($R_2C=O^*$) が基底状態にもどる過程である。CLはこの過程で発光する。

前報⁷⁾ の照射中における劣化では、CL と劣

Fig. 6 Decay curves of CL intensity in copolypropylene.

(○) electron beam, 2.5 Mrad, (●) γ -ray, 2.5 Mrad, (△) electron beam, 5.0 Mrad, (▲) γ -ray, 5.0 Mrad.

化の程度がよく対応し、照射直後の GL 量が γ 線よりも小さく、酸化量の少ない電子線照射の方が γ 線照射よりも劣化しにくかった。

Fig. 6 にはコポリプロピレンの CL 量の経時変化を示した。放置時間がゼロの CL 値（照射直後）は γ 線照射よりも電子線照射の方が小さい。これを Fig. 2 の経時劣化挙動と対比すると、2.5 Mrad 照射においては劣化が激しく起こる3カ月くらいまでに CL 量が著しく減衰し、また劣化しやすい 5.0 Mrad の γ 線照射では減衰速度が電子線照射よりも大きい。したがって、CL 量の減衰曲線が経時劣化曲線とよく対応しているといえる。

ESR の研究では²⁾、ポリマー結晶の表面や内部にできたラジカルは安定に長期間存在していることが報告されているが、1年を経過しても CL が認められることは、自動酸化によってパーオキシラジカルがポリマー内部に残っていることを示している。この残存するパーオキシラジカルにより主鎖が切断し、長期間にわたり劣化が継続するものと考えられる。したがって、照射中に生成するパーオキシラジカルの量が多い場合、例えば Fig. 2 の γ 線で 5 Mrad 照射のような CL 量が多いときに経時劣化が大きくなるといえる。

3・2・2 耐放射線性ポリプロピレンとポリメチルペンテン

Fig. 7 には耐放射線ポリプロピレンとポリメチルペンテンの CL 量の減衰曲線を示した。いずれの場合も保存期間とともに CL 量が減衰しており、前に述べたコポリプロピレンと類似の曲線を示した。しかしながら、CL 量が減衰しているにもかかわらず Fig. 3 と 4 に示したように経時劣化は全く認められない。このことは生成したパーオキシラジカルが主鎖の切断に寄与しないか、またはパーオキシラジカルによる主鎖切断が起きても伸びの低下を抑制するようなポリマー形態になっているのであろう。ポリメチルペンテンの場合は、ポリプロピレンと異なり側鎖をもっているのでラジカルの生成する位置やポリマー構造が異なるために、酸化が起きてもポリプロピレンのような経時劣化がないものと考えられる。

Fig. 7 Decay curves of CL intensity in 2.5 Mrad irradiated polymers.

(a) radiation resistant polypropylene,
(b) polymethylpentene,
(○) electron beam, (●) γ -ray.

4. ま と め

組成の異なる三種のポリプロピレンとポリメチルペンテンの電子線と γ 線照射した後の経時劣化を調べるとともに経時劣化を化学発光分析による発光量の減衰と関連づけて考察した。

ホモポリプロピレンは照射中の劣化が大きいために経時劣化はわずかであった。コポリプロピレンの経時劣化は3カ月くらいまでの比較的初期に起こるが、それ以後の経時劣化は少なかった。経時劣化は電子線の方が γ 線よりも小さく、電子線の 2.5 Mrad ではほとんど経時劣化はない。化学発光分析の結果から経時劣化は、照射中の酸化量が少ないほど小さいことが分かった。耐放射線性ポリプロピレンとポリメチルペンテンは経時劣化は全くなかった。経時劣化は雰囲気にも影響され、真空中保存の方が空气中保存よりも経時劣化が少なかった。

文 献

- 1) J. L. Williams, T. S. Dunn, and V. T. Stannett: Radiat. Phys. Chem., 16, 291-296 (1982).
- 2) J. S. Dunn and J. L. Williams: Indust. Irrad.

(18) 医器学 Vol. 55, No. 5 (1985)

- Tech., 1, 33-49 (1983).
- 3) D. Babic, A. Safranj, V. Markovic, and D. Kostoski; Radiat. Phys. Chem., 22, 659~662 (1983).
- 4) Eur. Pat. Appl. Ep 78, 603.
- 5) Eur. Pat. Appl. Ep 87, 294.
- 6) T. S. Dunn, E. E. Williams, and J. L. Williams; J. Polym. Sci., 20 1599-1608 (1982).
- 7) F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, and N. Tamura; J. Applied Polym. Sci., to be published.
- 8) 佐藤健二: Radioisotopes, 32, 431-440 (1983).
- 9) 細淵和成, 佐藤健二, 北澤祐子, 渡辺 潤: 医器学, 53, 499-504 (1983).
- 10) K. Naito, and T. K. Kwel; J. Polym. Sci., 17, 2935-2946 (1979).
- 11) G. D. Mendenhall; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16, 225-232 (1977).