

セルロースの熱分解挙動を活用した電子線吸収線量の測定手法の開発

細井 壮志^{*1, 2} 大道 正明^{*1} 瀬古 典明^{*1}
Hosoi Soshi Omichi Masaaki Seko Noriaki

1. はじめに

放射線グラフト重合は、基材高分子に放射線を照射してラジカルを生成し、そのラジカルを起点に多様な官能基を導入できる、汎用性の高い機能性材料の開発手法である。特に、コットンや麻等のセルロース系繊維を機能化する数少ない手法の一つであり、天然繊維としての触感を損なうことなく、消臭性や抗菌性といった機能を容易に付与しやすい。

セルロース系のグラフト重合材料の生産現場では、加速電圧が 300 keV 以下の低加速電圧の電子加速器が取扱い易く、短時間で高線量を照射できることから広く用いられている。しかし、低加速電圧の電子線は透過能が低く、厚さ方向（垂直方向）に対して照射線量のムラが生じやすい。この線量ムラにより、材料の位置によって生成されるラジカル量が異なることで、グラフト重合反応が不均一に進行してしまう¹⁾。一定の品質を保つためには、加速電圧や繊維束の厚さを調整して照射線量の均一化を図る必要がある。一般的に、調整には三酢酸セルロースフィルムや FWT-60 等のフィルム型の線量計が用いられ、試料の照射面又はその反対面にセットして透過前後の吸収線量を測定し、均一照射を確認する。しかし、電子線は線量計通過時にも減衰するため、線量計を重ねてセットできず、同一試料平面内で厚さ方向の線量分布を直接評価することが困難である。

そこで筆者らは、熱重量分析 (TGA) を用いて、セルロース系繊維の照射線量を直接測定できないか検討した。セルロースは電子線照射により分解して分子量が低下するため、TGA を用いて、その熱分解挙動の変化を検出できるか調査した。この特性を

指標として、TGA で得られる熱分解速度の変化から、コットン繊維の同一試料平面内における厚さ方向の線量分布を評価することを試みた。

2. 実験方法・結果と考察

コットン繊維（サイズ：約 5 cm×7 cm、厚さ：約 200 μm ）は、実際にグラフト重合を行う条件を参考にして電子線を照射した。試料は一昼夜減圧下で乾燥後、厚さ約 75 μm の真空パックに封入し、加速電圧 250 keV、照射線量 10~100 kGy で照射した。TGA 測定におけるサンプリング位置の差異の影響を低減するため、照射後にハサミで 15 分間裁断して粉末化し、窒素流量 400 mL/min、昇温速度 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で熱重量分析を行った（**図 1(a)**）。各照射線量における初期熱分解過程の熱分解速度 (DTG) の変化を **図 1(b)** に示す。照射線量の増加に伴い DTG が増加する傾向が確認された。セルロースの熱分解において、レボグルコサン (LG) が初期の熱分解生成物として知られており、LG は約 280 $^{\circ}\text{C}$ 付近で揮発するため、280 $^{\circ}\text{C}$ 付近の DTG 差は熱分解によって生成した LG 量の差に起因すると考えられる。線量依存的にセルロースの分子内開裂を誘起し、末端鎖の開裂で LG が生成されることから、照射線量依存的に DTG が増加したと解釈できる。**図 1(c)** に照射線量と 280 $^{\circ}\text{C}$ における DTG の相関性を示す。コットン繊維には、セルロース以外の不純物が含まれているにも関わらず、照射線量と DTG には高い相関性があり、二次関数 ($Y=279.9X^2-165.4X+25.8, R^2=0.99$) で近似できることが示された。グラフト重合反応において、10~100 kGy の照射線量で反応を行うことが一

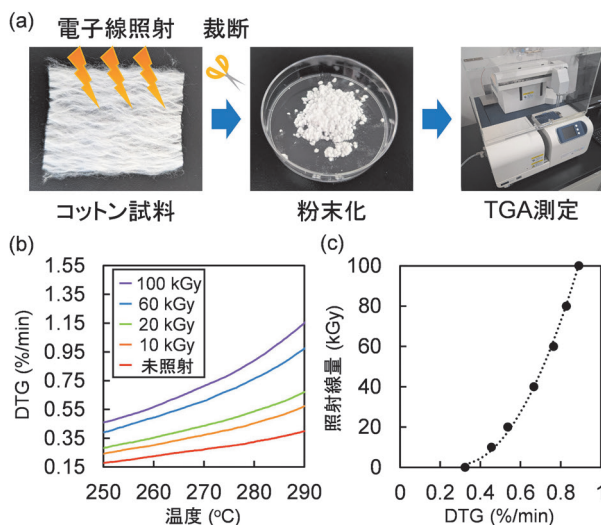


図1 (a)熱重量分析法を用いたコットン繊維の吸収線量の測定手法, (b)電子線照射後のコットン繊維の初期熱分解挙動, (c)280°CにおけるDTGと照射線量の相関性

一般的であり、本手法による線量測定は十分に実用性があると考えられる。そこで本手法を用いて、フィルム型線量計では困難な同一試料平面内のコットン繊維の厚さ方向の線量分布の測定を試みた(図2(a))。厚さ200 μm のコットン繊維シートを判別できるように10枚積層し、一昼夜減圧下で乾燥後に真空パックに封入した。加速電圧を150, 200, 250 keV、照射線量を各条件とも真空パックの照射面が100 kGyとなるように設定して電子線照射を行った。サンプリング位置の影響を最小化するため、各シートはTGA測定前に裁断して処理した。280°C付近のDTG値を前節で得た近似式に適用して各シートの吸収線量を算出し、各加速電圧における線量の減衰挙動を図2(b)に示す。均質なフィルム等の単純形状の材料では、加速電圧と透過距離は既知の理論と良く一致し、250 keV以下では、1~2枚程度しか透過せず、250 keVでも半分に満たない。しかし、本検討では予測とは異なり、200 keVで半分以上が透過し、250 keVでは10枚すべてを透過した。これはコットン繊維の複雑な構造により透過距離の予測が困難であることを示している。従来は、照射試料の最適な厚さを決定するためにフィルム型線量計で厚さを変えながら複数回の測定を行う必要があったが、本手法では同一試料平面内で厚さ方向の線量分布を連続的に評価できるため、様々な加速電圧に対する最適な厚さを一度

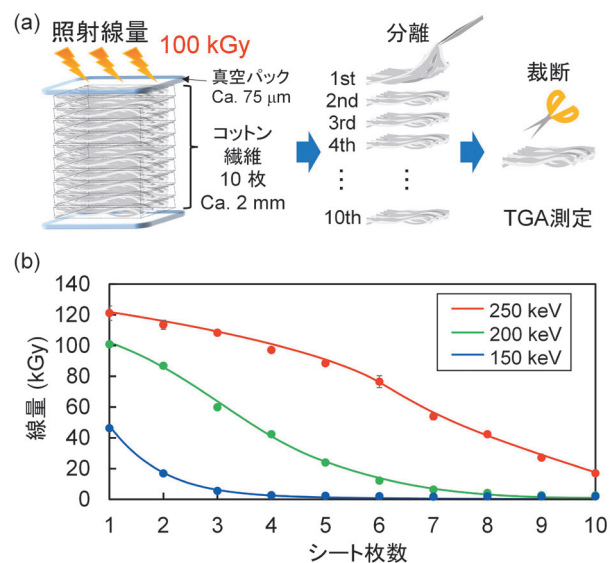


図2 (a)同一試料平面内における厚さ方向の線量分布測定, (b)各加速電圧におけるコットン繊維内の電子線の減衰挙動

の測定で効率的に求めることが可能である。

3. まとめ

本手法は、セルロースの線量依存的な熱分解挙動を指標として用いることで、コットン等のセルロース系繊維の吸収線量を評価できる。熱重量分析(TGA)を用いるため、試料量は十数mg程度で十分であり、数十 μm といった狭い範囲における線量差の検出も可能である。更に筆者らはコットン繊維に加え、実験用の紙ワイパーでも同様に線量測定に成功しており、紙を安価な線量計として利用できる可能性を示した。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご協力いただいた倉敷紡績(株)技術研究所に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. Omichi, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **231**, 111087 (2025)

(*1 量子科学技術研究開発機構, *2 群馬大学大学院理工学府)