

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820305

研究課題名(和文) 繰り返し使える放射線検知フィルムの開発

研究課題名(英文) Development of a reusable radiation-detection film

研究代表者

木梨 憲司(Kinashi, Kenji)

京都工芸繊維大学・その他部局等・助教

研究者番号：30513543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高分子複合膜および繊維を用いて可逆的に放射線(X線)を可視化する試みである。この高分子複合膜は、フォトクロミック色素(6-nitroBIPS)、ユーロピウム賦活塩化フッ化バリウム粒子、そしてポリカーボネートから形成される。一方、高分子複合繊維の場合は、染色性の良いポリ乳酸を用いた。高分子複合膜は、SPrin-8の放射光に対して良好な可視化に成功した。高分子複合繊維は、73秒(7.41 Gy)で可逆的に白色から薄紫色に変化した。

研究成果の概要(英文)：This study attempted to visualize reversible X-ray radiation by using a polymer-based composite film and fiber. The composite film consisted of a photochromic dye (6-nitroBIPS), BaFCl:Eu particles, and polycarbonate (PC). On the other hand, in the case of the composite fiber, a poly-(L-lactic acid) (PLLA) having a good dyeable property was used. The 6-nitroBIPS/BaFCl:Eu PC composite film successfully showed a high visualization property to the synchrotron radiation of SPrin-8. Upon X-ray exposure for 73 s (a dose corresponding to 7.41 Gy), the color of the dyed composite fiber reversibly changed from white to pale purple.

研究分野：光物理化学

キーワード：放射線量計 フォトクロミック色素 機能性複合材料 繊維 高分子

1. 研究開始当初の背景

現在、東京電力・福島第一原子力発電所では、建屋から燃料を取り出し、建物を解体する「廃炉」の作業が行われている。この廃炉作業は、国と東京電力がまとめた現在の工程表で最長40年かかると試算されている。しかしながら、事故から5年になる現在でも、建屋内の強い放射線のため、メルトダウンで溶け落ちた核燃料がどこにどのような状態であるか不明のままである。また、廃炉を実施するに当たり、放射線影響の大きさに応じた放射線安全要求に応じ、公衆の被ばく防護対策を講ずることが重要である。

現在、放射線を取扱う施設において、管理区域に立ち入る者は放射線測定器を着用し、その立ち入り期間中の外部被ばく線量を測定しなければならない。このように個人外部被ばくモニタリングに利用される測定器または測定用具を個人線量計という。個人線量計には、蛍光ガラス線量計、熱ルミネセンス線量計、光刺激ルミネセンス線量計、フィルムバッジ、電離箱式線量計及び電子式線量計等の種類があり、使用目的、対象線種などによりそれぞれの機能に応じて使い分けられている。しかしながら、被害規模の大きな事故や未経験な作業においては通常の個人外部被ばくモニタリングシステムと併せて簡易であり即座に放射線の危険度を確認できる新たな手法の確立が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究は、放射線の有無を可視化することで危険を目視で判断可能にし、即座に外部被ばくから回避できるこれまでの検知方式にない手法を用いた新しい線量計の開発を目的とする。

3. 研究の方法

提案する線量計はフォトクロミック色素／X線輝尽性蛍光体の複合材料からなる。この複合材料に対し放射線（エックス線）を照射すると、軽元素（炭素、水素、酸素など）からなるフォトクロミック色素には吸収されないが、重元素（ユーロピウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウムなど）からなるX線輝尽性蛍光体（紫外線蛍光体）には吸収され紫外線発光を起こす。この紫外線は複合材料中で散乱されフォトクロミック色素に吸収される。結果としてフォトクロミック反応が誘起され無色の構造から有色の構造へと光異性化反応を起こす。ここで、フォトクロミック色素として、350nm付近の紫外線に対して感度（光量子収率）が高く、変化後の発色がよい（モル吸光係数が高い）スピロベンゾピランを採用し、X線輝尽性蛍光体には、ユーロピウム賦活塩化フッ化バリウムを採用した。この試みは、非常にシンプルであるが今までに無い発想で世界でも類を見ない。本研究で実施する複合材料の構造とその着色メカニズムを図1に示す。

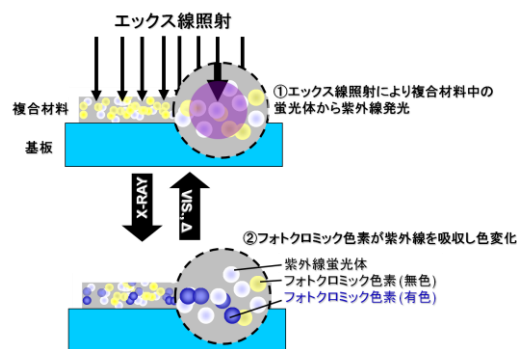


図1 放射線可視化メカニズム

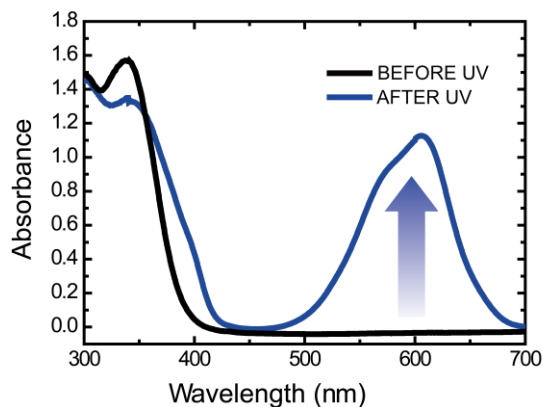


図2 ポリスチレン中における6-nitro BIPSの吸収スペクトル変化

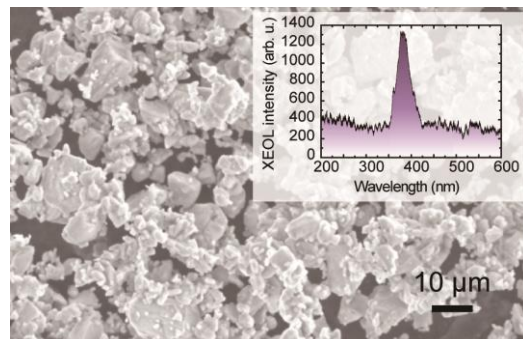


図3 BaFCl:Eu²⁺の走査型電子顕微鏡像とX線励起発光スペクトル

4. 研究成果

東京化成製のスピロピラン2種類と新たにスピロピラン誘導体を合成して、それらの色素に対して紫外可視吸収スペクトル測定を行った。結果としていずれの材料も大きな違いは見られなかったため、安価で大量購入が可能な材料1,3,3-trimethylindolino-6'-nitro-benzopyrylospiran (6-nitro BIPS)を最適なフォトクロミック色素とした。

[材料・基礎物性]

図2は、ポリスチレン中における6-nitro BIPSの吸収スペクトル変化を示し、320nm～400nmにSP体（無色 ※図中では黒線）の吸収領域が存在する。一方、光異性

化後のPMC体（青紫色）は、450 nm～700 nmに吸収領域が存在し600 nmに吸収極大波長を示すことが分かった。この結果から、最も効率的に光異性化させるには360 nm付近の紫外線で励起すれば良いと判断できる。

X線輝尽性蛍光体として BaFCl:Eu²⁺, BaSi₂O₅:Pb, SrB₄O₇:Eu, YAlO₃:Ce をネモトルミマテリアル社から入手し、X線発光特性を評価した。結果として、BaFCl:Eu²⁺の紫外線発光領域が382 nm, BaSi₂O₅:Pb が346 nm, SrB₄O₇:Eu が368 nm, YAlO₃:Ce が375 nmであった。フォトクロミック色素の異性化に寄与できる波長は360 nm付近であることからBaSi₂O₅:Pbが最も有力であると考えられたが、発光強度が低かったため不適切であると判断した。従って総合的に評価した結果、X線輝尽性蛍光体は BaFCl:Eu₂が最適であると判断した。図3は、BaFCl:Eu²⁺のX線励起時における発光スペクトルを示す。

これらの結果より 6-nitro BIPS と BaFCl:Eu²⁺の組み合わせが最適であると結論付け、さらにバインダーにポリカーボネート（フィルム用）とポリ乳酸（繊維用）を選択し、高分子複合材料を作製した。

[フィルム試料]

図4は、大型放射光施設 SPring-8 (BL45XU, 12.4 keV, and 10¹¹ photon s⁻¹) の放射光照射中のポリカーボネート複合膜の様子を示す。図中0秒の白点線で囲む楕円は、放射光の照射領域を表し、その長辺は約300ミクロンである。

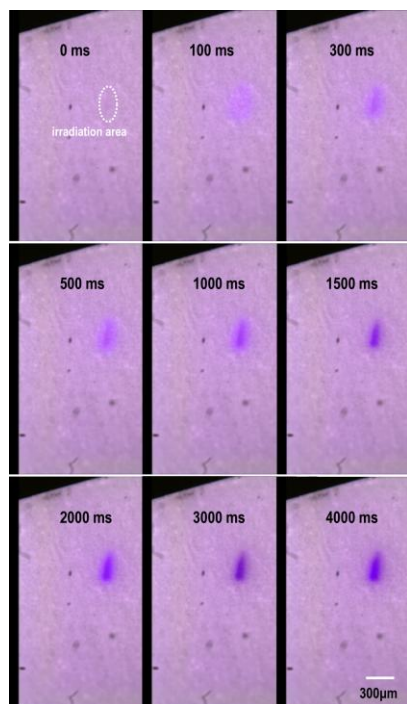


図4 放射光照射中のポリカーボネート複合膜の様子

この色調変化を反射率測定から Lab 色空間として表現すると、明るさL値は、83.76から52.12へ黒色が増加し、a値が-1.43から12.39へ赤色が増加し、b値は、0.92から33.51へ黄色が増加した。色度差 ΔE^*ab は、+48.76を示し、顕著な色変化を示した。しかし、ここでの放射線に対する感度は、線量の計測領域を超えているため不明であるが、通常目視することができない放射光を簡便に且つ可逆的に可視化する特筆すべき成果であると考えられる。

[繊維試料]

ポリカーボネート複合材料は、フィルム状試料として用いたため、表面積が小さく色変化を効率よく視認しにくい。そのため見た目の放射線感度は低下するという欠点がある。そこで、ポリ乳酸をバインダーに用い繊維状にすることで表面積を増加させた。

温度195度に設定した二軸押出射出成形機を用いてポリ乳酸/BaFCl:Eu²⁺ペレットを作製し、そのペレットを吐出口1ミリ径の溶融紡糸装置を用いて紡糸を行った。また、紡糸装置から吐出された繊維は巻き取り機を用いて巻き取った。巻き取り速度は50 rpmおよび100 rpmである。得られたポリ乳酸複合繊維を 6-nitro BIPS テトラクロロエチレン溶液 (0.03M) に40度・24時間浸漬させ染色をおこなった。ここで染色濃度は17 mg/繊維gであると見積もれ色素が十分繊維中に導入されていると判断できる。このポリ乳酸複合繊維に対し放射線照射 (X線) を行い、放射線の可視化実験を行った。ここではX線源として蛍光X線装置 (ZSX Primus II, Rigaku) (条件: 50 kV, 48 mA) を用いた。照射後の色変化を画像解析ソフトを用いて Lab 色空間を測定し平均値を算出した。X線照射前と照射後の色座標は、照射前の (X, Y) = (0.318, 0.334) から照射後 (X, Y) = (0.332, 0.302) へとシフトし、L値は83.76から52.12、a値は-1.43から12.39、b値は0.92から33.51へとシフトした。これらの値から色度差 ΔE^*ab を求めると、45.28であった。ここで照射したX線の線量は、フリッケ線量計を用いて計測した。一般に Fe(NH₄)₂(SO₄)₂あるいは FeSO₄ および NaCl を溶解させた H₂SO₄ 水溶液をフリッケ溶液という。このフリッケ線量計に放射線を照射すると水の放射線分解生成物により Fe²⁺→Fe³⁺の酸化反応が生じる。この反応による Fe³⁺の増加に伴う吸光度の変化からフリッケ溶液の吸収線量が求められる。またこの値から、フリッケ溶液と水の単位体積当たりの電子数の比より水のみ吸収線量を算出することができる。X線照射前後の吸光度の差から吸収線量を求めた結果、ポリ乳酸複合繊維に照射された線量は、7.41 Gy であると見積もられた。その色変化の様子を図5に示す。なお、一般的に人間が色の変化を認識

するためには $\Delta E = 10$ 以上が求められるが今回得られた色の変化はその条件を十分に満たしており、ポリ乳酸複合繊維は放射線を十分視認する性能を有していることが分かった。

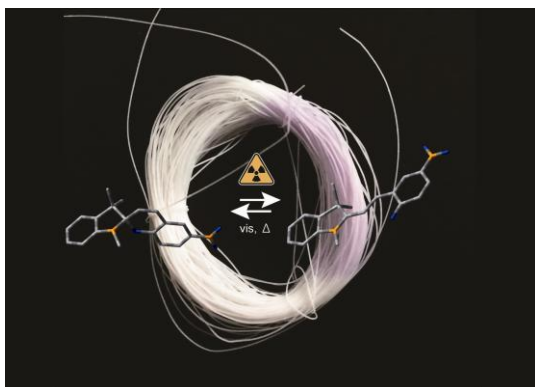


図5 放射線照射前後のポリ乳酸複合繊維の様子（繊維左側：放射線照射前、繊維右側：放射線照射後）

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 2 件）

① Kenji Kinashi, Kazuya Jimbo, Takahiro Okabe, Sono Sasaki, and Hiroyasu Masunaga, Int. J. Photoenergy, 2014, 236382 (2014). <http://dx.doi.org/10.1155/2014/236382>

② Kenji Kinashi, Yurika Miyamae, Ryotaro Nakamura, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, Hideki Yamane, Gaku Hatsukano, Makoto Ozaki, Kazuya Jimbo and Takahiro Okabe, Chem. Commun., 51, 11170 (2015). DOI: 10.1039/c5cc03977k

〔学会発表〕（計 3 件）

① Kenji Kinashi, Photorefractive and Photochromic Materials, The 3rd KIT INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCED POLYMER MATERIALS and FIBER SCIENCE (2015/2/23-24, KIT, Kyoto, JPN)

② Kenji Kinashi, Spiropyran-based X-ray sensitive fiber, Pacificchem2015 (2015/12/15-20, Hawaii, USA)

③ 土田颯人, 中村遼太郎, 宮前由里香, 木梨憲司, 坂井互, 堤直人, 初鹿野学, 山根秀樹, 尾崎誠, 神保和弥, 岡部貴広, スピロピランベース X 線検知繊維, 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会 (2015 年 10 月 22 日 - 23 日, 京都市, 京都工芸繊維大学)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

①名称：繊維製品及び線量計
発明者：木梨憲司
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-025995
出願年月日：2015 年 2 月 13 日
国内外の別：国内

②名称：繊維製品及び線量計
発明者：木梨憲司
権利者：同上
種類：特許
番号：PCT/JP2016/51298
出願年月日：2016 年 1 月 18 日
国内外の別：外国

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

機能高分子設計研究室ホームページ
<http://www.cis.kit.ac.jp/~fpd/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木梨 憲司 (KINASHI KENJI)
京都工芸繊維大学 材料化学系 助教
研究者番号：30513543