

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06118

研究課題名(和文)高感度放射線感応繊維の開発

研究課題名(英文)Development of high-sensitivity radiation sensing fibers

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：エックス線照射(線量1000 mGy)で可視化する放射線感応ポリスチレン複合繊維の開発を目的とする。材料構成は、スピロピラン6-nitroBIPSとユーロピウム賦活塩化フッ化バリウムを含む複合材料である。複合繊維は、遠心紡糸装置を用いて作製した。最適条件で作製した複合繊維は、約1200～4400 mGyで白色から青色へ変色した。また、得られた複合繊維は布状に加工が可能であり、人形に着用させエックス線曝露実験を行った。結果として、照射領域と非照射領域に明確な違いが確認できた。本研究で開発した複合繊維は、衣服として着用可能であり放射線を色変化で確認できる個人線量計の新しい形を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Polystyrene-based composite fibers combined with a 6-nitro BIPS, and a BaFCl:Eu<sup>2+</sup>, were developed for the coloration of X-ray exposure doses. To produce the PS-based composite fibers, we employed a forcespinning (FS) method. Based on optimization of the FS process, fibrous color dosimeters with a high radiation dose sensitivity of 1.2 - 4.4 Gy were fabricated. The color of the dosimeters was found to transition from white to blue in response to X-ray exposure. In order to realize practical applications, we manufactured the optimized fibrous color dosimeter into a clothlike color dosimeter. The clothlike color dosimeter was mounted on a stuffed bear, and its coloring behavior was demonstrated upon X-ray exposure. After exposure with X-ray, a blue colored clearly appeared on the surface of the clothlike color dosimeter. The proposed fibrous color dosimeters having excellent workability will be an unprecedented dosimetry and contributed to all industries utilizing radiation dosimeters.

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

### 1. 研究開始当初の背景

一般的に高い放射線といえば、原発、核兵器や宇宙空間を連想するだろう。緊急極まりない核兵器による大災害を除くと放射線の可視化で実用的なのは原発か宇宙空間に限定される。

高い放射線被ばく線量のモニタリングに利用される個人線量計の測定器または測定用具は、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、フィルム線量計、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。その中で安価なアナログ線量計の一つとして広く普及しているものに蛍光ガラス線量計(ガラスバッチ線量計)があり、広い線量領域に感度を有する。この線量計は、本研究と同等の機能を有するが、被爆線量を検出するために専用の蛍光分析装置を用いる必要があり、被爆を即座に知ることは不可能であるため機材が制限された特殊な環境で使用することはできない。一方、放射線線量を即座に知ることができる線量計として電子式の半導体検出器もあるが、廃炉内部など高線量領域に侵入すると高い確率で構成部品が故障するという問題があり、通常の個人線量計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全く新しい繊維型の線量計の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

この研究期間(01/APR/2016-31/MAR/2018)では、これまでの経験に基づき更に感度を向上させるため、実験1を軸にして以下に示す3方向の実験から、低放射線量(100ミリ〜400ミリシーベルト)以下で色調が変化する高感度の放射線感応繊維の開発を行った。

#### 実験1<繊維材料の最適化、紡糸方法の最適化>

研究計画では、界面紡糸、熔融紡糸、エレクトロスピンニングを検討する予定であったが、使用する材料の観点から新たな紡糸方法として遠心紡糸を採用することにし、装置の立ち上げを行った(図1)。また、最適な繊維材料の検討は、過去の研究結果(若手B:2014~2016)に基づきユーロピウム賦活塩化フッ化バリウム、スピロピラン、ポリスチレンに統一することにした。

#### 実験2<フォトクロミック色素の最適化>

様々なフォトクロミック色素を合成し、量

子収率、着色体の安定化を検討する予定であったが、過去の研究結果(若手B:2014~2016)に基づき6-nitroBIPSが最適な材料であると判断し、新たな色素の合成は実施しなかった。量子収率測定装置の立ち上げを行い、本実験材料の6-nitroBIPSの光物理化学特性の測定を行った。

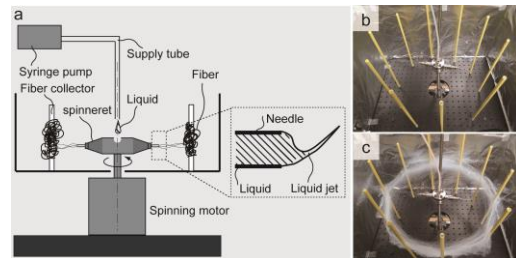


図1 (a) 作製した遠心紡糸装置と繊維: (b) 作成前、(c) 作製後 出典: RSC Advances, 7, 33061 (2017)

#### 実験3<繊維材料に対するフォトクロミック色素の導入方法最適化>

繊維に対してフォトクロミック色素を分散、共重合化、染色を行い最適な導入方法を検討する予定であったが、共重合化はコスト面で不利であるため実施せず、分散方法と染色方法を検討した。

### 4. 研究成果

2014年度から2017年度に実施したクロミック線量計に関する研究活動は、論文8報、特許1件、招待講演2件である。申請者らは、本研究課題につながるクロミック線量計の研究を2014年度から発足させた。まず、若手研究(B)の実施期間中(2014年4月~2016年3月)に可逆的に放射線を可視化するフィルム材料に関する論文【International journal of Photoenergy, 2014, 236382 (2014)】を学会発表より先に行い、翌年に繊維材料に発展させた論文【Chemical Communications, 51, 11170 (2015)】を発表した。また、これらの論文発表と共に特許化も行った。

若手研究(A)の実施期間中(2016年4月~2018年3月)に高感度放射線感応繊維の開発に取り組み、放射線感応繊維の作製と評価に関する論文【New Journal of Chemistry, 40, 8658 (2016)】を発表し、また色素の高濃度化に関する論文【Dyes and Pigments, 145, 444 (2017)】および繊維材料の作製法【RSC Advances, 7, 33061 (2017)】に関する論文を発表した。さらに、それらをまとめた論文【Ionizing Radiation, 42, 59 (2017)】および【Radiation Chemistry, 105, 21 (2018)】を発表した。最終年度の終了間近には、放射線感応繊維を衣服状に加工し実用化を狙ったデモンストレーションを行った【ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 11926 (2018)】。

各実験（1～3）における研究結果の詳細を以下に示す。

### 実験1 <繊維材料の最適化、紡糸方法の最適化>

不織布は様々な高分子材料から作製が可能であり、作製法としては電界紡糸法と遠心紡糸法がある。電界紡糸法では静電気を用いて不織布を作製するが、遠心紡糸法では遠心力が用いられる。遠心紡糸法は、溶液、固形物のどちらの材料も使用され、低コストで不織布は溶液または熔融状態で紡糸可能である。

繊維材料は、ポリスチレン溶液を基本として樹脂:無機シンチレータ=7:3となるようテトラクロロエチレン (21 g) にポリスチレン (7.0 g)、6-nitro BIPS (0.2 g) およびユーロピウム賦活塩化フッ化バリウム (3.0 g) を完全に分散するまで混合させた。この際、混合溶液の粘度は室温で 100 mPa s から 15,000 mPa s で紡糸可能であることが分かった。得られる繊維径は、遠心紡糸装置のノズル径や遠心力（モーターの回転数 1000 rpm から 5000 rpm）に大きく依存せず、ほとんどが溶液粘度に依存することが分かった。溶液粘度 15,000 mPa s、モーター回転数 3000 rpm で作製した。不織布の光学顕微鏡像 (Nikon、LV100POL) と走査型電子顕微鏡像 (S-3000、HITACHI) を示す。外観は白色の不織布であり、その断面像からもシンチレータが十分に充填されていることが分かった。エックス線照射は、X線回折装置 (RINT2500, Rigaku Co.) を用いて行った。その結果、この繊維型線量計は、約 5600 mGy で目視確認できる程度に変色可能であることが分かった (図2)。

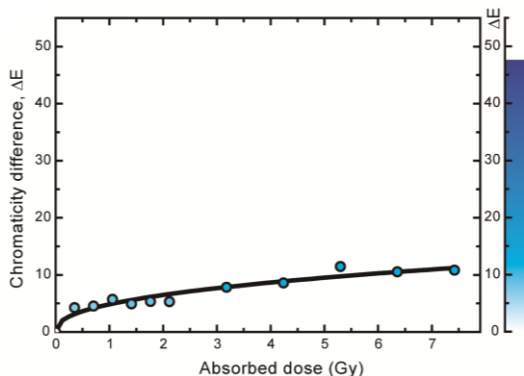


図2 遠心紡糸装置で作製した繊維型線量計のエックス線照射時の変色 出典: New J. Chem., 40, 8658 (2016)

### 実験2 <フォトクロミック色素の最適化>

放射線（エックス線またはガンマ線）で変色する過程は材料内部で光物理課程が逐次的に起きると考えられる。すなわち放射線（エックス線またはガンマ線）が材料内のユーロピウム賦活塩化フッ化バリウムに吸収され、吸収エネルギーの一部を紫外線発光に変換

する。さらに変換された紫外線は、6-nitro BIPS に吸収され光異性を誘起すると考えられる。すなわち放射線吸収効率 (AR)、蛍光量子収率 ( $\Phi F$ )、紫外線吸収効率 (AU)、光反応量子収率 ( $\Phi P$ ) と考えられる。測定の結果、この材料における各過程の効率は、AR = 0.45%、 $\Phi F$  = 78.8%、AU = 2.3%、 $\Phi P$  = 37.8%であった。すなわち照射されたエックス線のエネルギーのうち変色に寄与した全体の割合 (エックス線→変色) は 0.02% であると見積もられた。また、 $\Phi F$  = 78.8% および  $\Phi P$  = 37.8% を材料固有の特性として固定し、エネルギー損失を起こさないような理想的な材料を作製した場合を想定した。結果として、その理想的な材料における限界感度は 4 mGy であると推測できた。また、この結果からエックス線の吸収効率が低いことが感度向上の妨げになっているとも理解でき、言い換えればこの特性を向上させることが最も感度向上の近道であると結論付けられる。

### 実験3 <繊維材料に対するフォトクロミック色素の導入方法最適化>

繊維に対してフォトクロミック色素を分散または染色を行い最適な導入方法を検討した。結果として染色法による高感度化は最大 6.5 倍向上することが分かった。この方法は非常に簡便かつ大量生産性に有利であるが、この程度は分散法より劣るため更なる高感度化をするには不向きであると判断した。

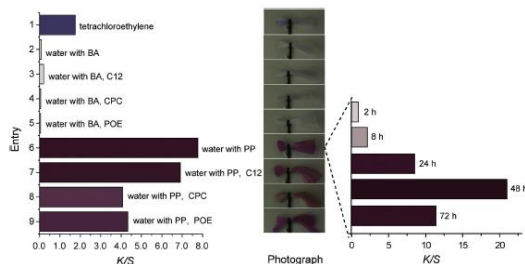


図3 フォトクロミック色素 6-nitroBIPS の染色 出典: Dyes and Pig., 145, 444 (2017)

### <応用展開>

最終年度の終了間近には、これまでの実験結果に基づき放射線感応繊維を衣服状に加工し実用化を狙ったデモンストレーションを行った。また、繊維作製条件を厳密に検討し、最適条件は、ポリスチレン/6-nitroBIPS/ユーロピウム賦活塩化フッ化バリウム/テトラクロロエチレン 7.0/0.21/28.0/28.0 (wt %)、ノズルと繊維補修間隔 290 mm、ノズル内径 0.34 mm、回転速度 3000 rpm が最適であると分かった (図4)。さらに、この最適条件の繊維を収集し布状に加工したものを作製し、ぬいぐるみに着用させエックス線照射装置 (HW-100W, Hitex Co.) 中にセットし、ハート形に切り抜いた鉛板を通じて 60 kV、8 mA を 1 分間暴露させた。この結果、本研究で作製した繊維型線量計は、エックス線を目視確認できる程度に変色可能であることが分

かった (図5)。

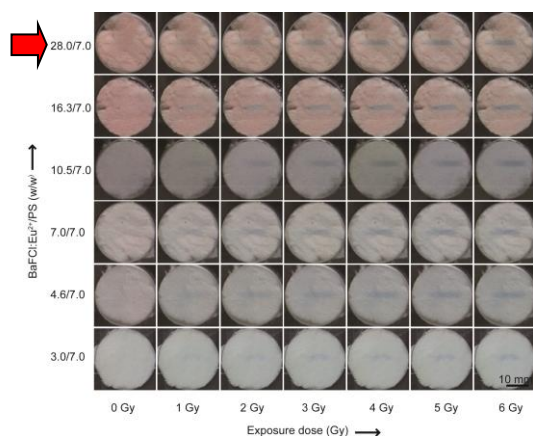


図4 繊維作製条件とその変色※最適条件の繊維は最上段 出典: ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 11926 (2018)

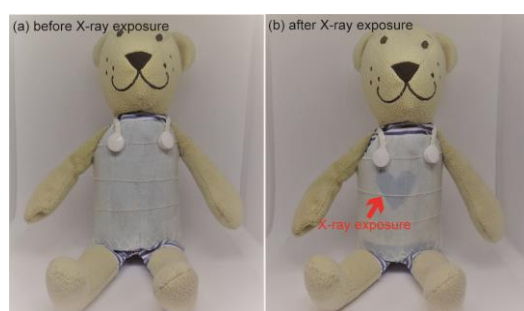


図5 放射線感応繊維を衣服状に加工しエックス線照射を行ったデモンストレーション 出典: ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 11926 (2018)

#### <まとめ>

本実験の繊維型線量計は、3成分で構成される高分子複合材料であるため、構成する材料の組み合わせ、組成、及び形状によって様々な用途に応用可能である。また、放射線(エックス線またはガンマ線)に対する感度も材料選択により様々な領域に応用展開が期待できる。

最後に本研究課題を終了するにあたり、申請者はこの繊維型線量計がより多くの研究者に認知され研究者人口が増え、ひいては我が国の放射線や放射性物質のリスクマネジメントに対して貢献できる日が早く来ることを大いに期待する。

#### 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 6 件)

- ① H. Tsuchida, R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, M. Ozaki and T. Okabe, New J. Chem., 40, 8658 (2016).
- ② K. Kinashi, T. Suzuki, H. Yasunaga, H. Tsuchida, W. Sakai, N. Tsutsumi and H.

Yamane, Dyes and Pig., 145, 444 (2017).

- ③ H. N. Doan, H. Tsuchida, T. Iwata, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi and D. P. Huynh, RSC Advances, 7, 33061 (2017).
- ④ K. Kinashi, Ionizing Radiation, 42, 59 (2017).
- ⑤ T. Iwata, H. Tsuchida, K. Kinashi, Radiation Chemistry, 105, 21 (2018).
- ⑥ K. Kinashi, T. Iwata, H. Tsuchida, W. Sakai and N. Tsutsumi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 11926 (2018).

[学会発表] (計 8 件)

※指導学生発表 5件、申請者 1件、招待講演 2件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

機能高分子設計研究室ホームページ

<http://www.cis.kit.ac.jp/~fpd/>

繊維型線量計 YouTube

<https://www.youtube.com/watch?v=691q0Dn f64g>

#### 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