



照射による材質変化の メカニズム、滅菌時の注意点

2021年12月09日

株式会社コーガアイソトープ

廣庭 隆行



本日の説明内容

1. なぜ照射で変化がおきるのか？
2. どのように変化するか？
対策は？
3. 滅菌時の注意点

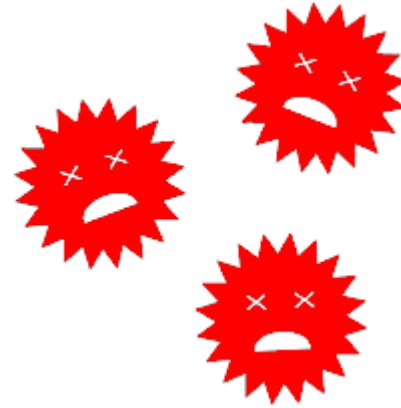


1. なぜ放射線照射で変化がおきるのか？



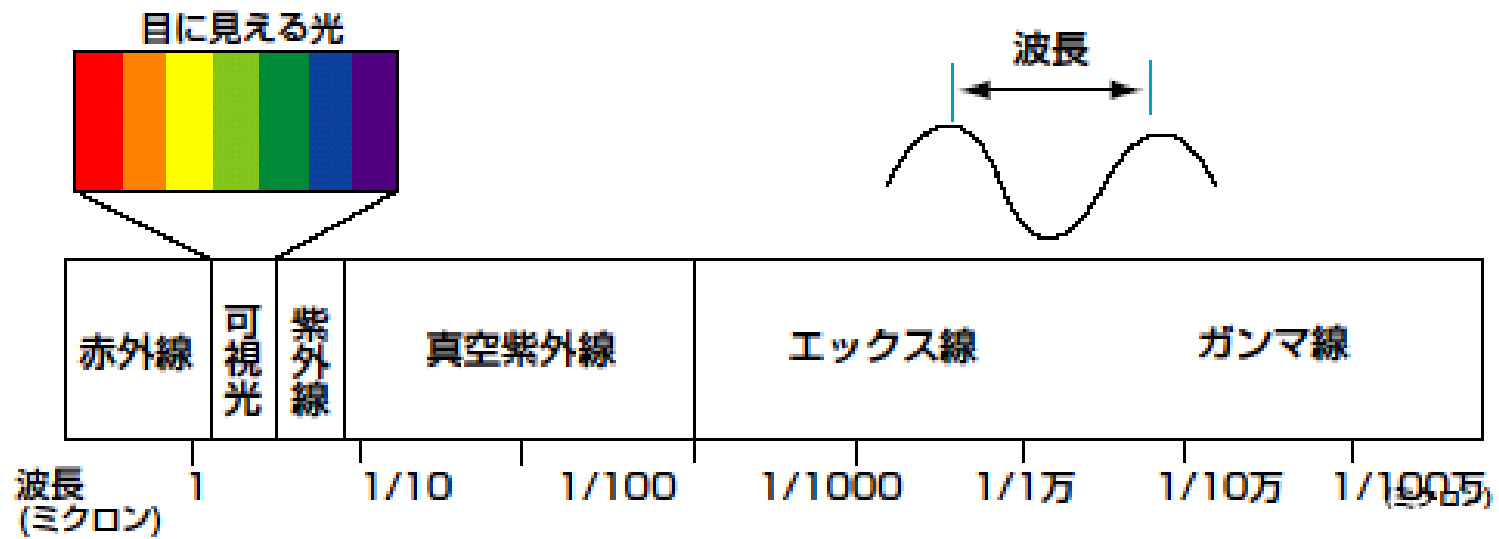
放射線の主な特徴

- ・ 菌を殺すことができる
(電離励起作用による)
- ・ 物質を通り抜ける



電磁波の一種 ガンマ線

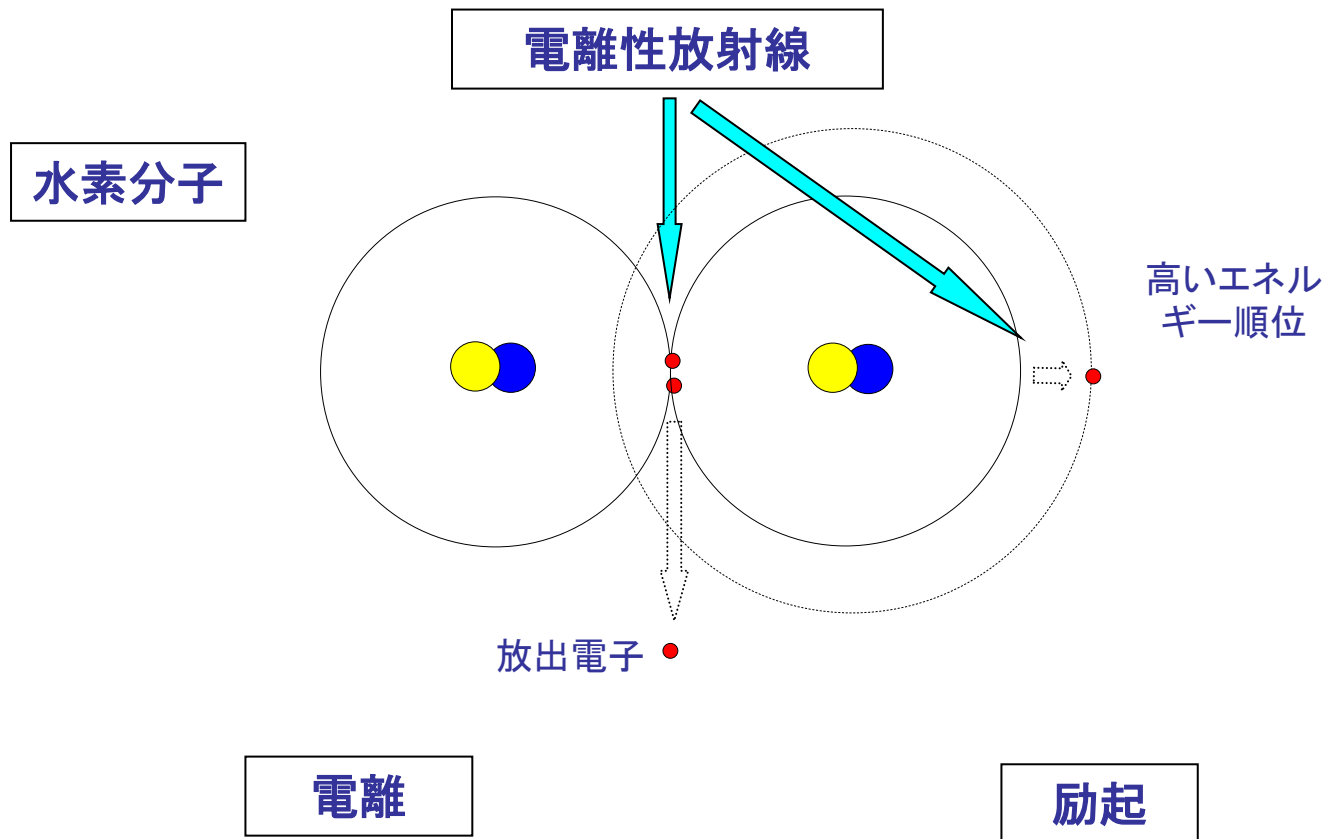
目に見える光よりも波長が100万分の1ほど短い光が、ガンマ線です。



1ミクロン=1/1000ミリメートル=1/1万センチメートル

光の名前と波長

放射線による電離・励起作用



- 電子と反応する力を持つ粒子や電磁波

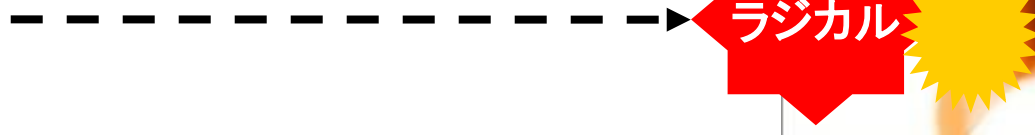
放射線殺菌のしくみ(電離励起による)

DNA

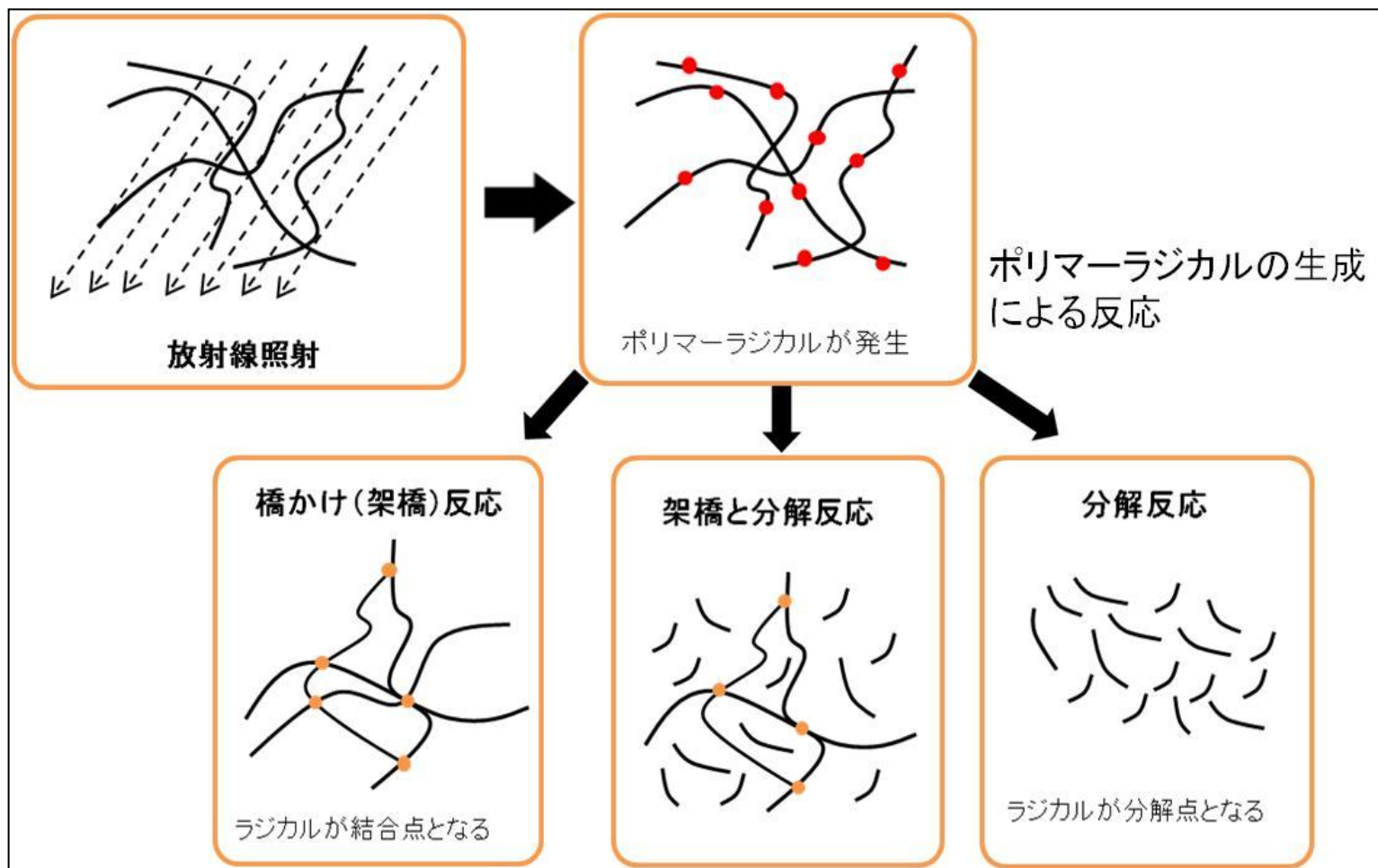
①直接DNAを損傷☆



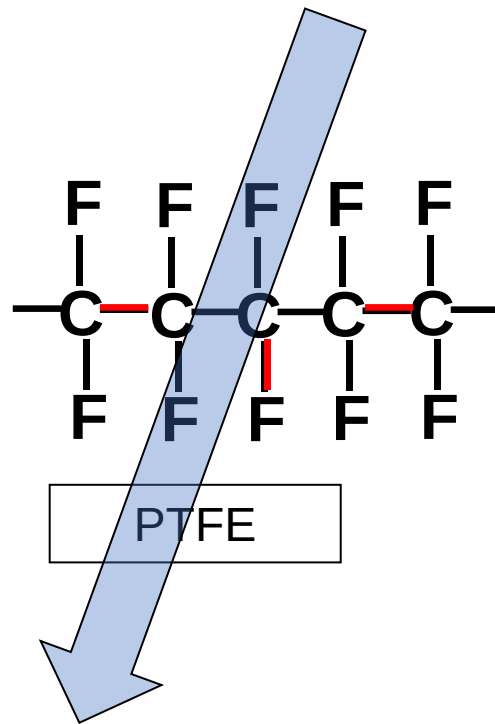
②活性酸素等のラジカル
が発生し間接的にDNA
を損傷☆



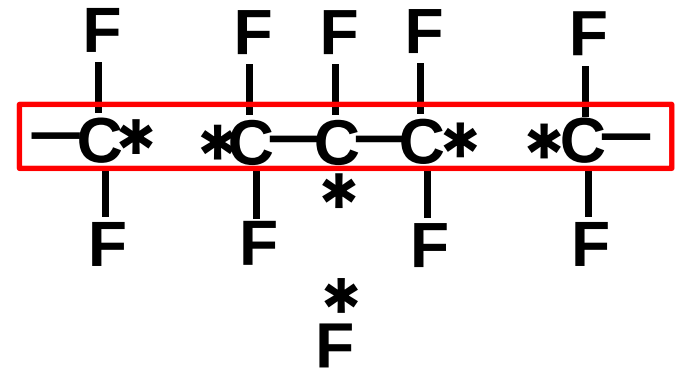
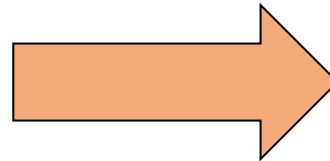
放射線による高分子の変化



分解型

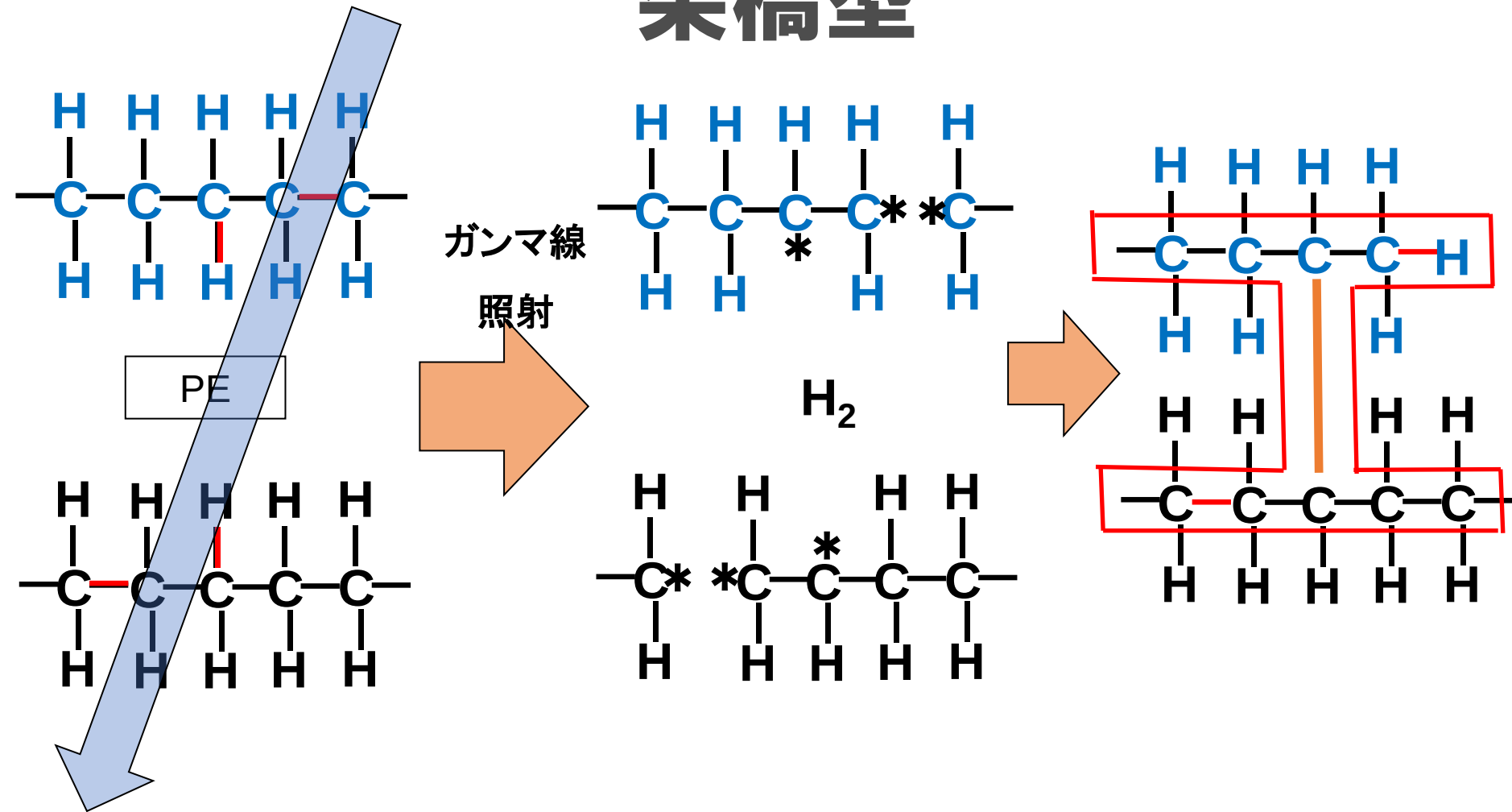


ガンマ線照射



* : ラジカル

架橋型



高分子の構造によるもの(真空中)

架橋型	分解型
ポリエチレン	ポリイソブチレン
ホリプロピレン	ポリメタクリル酸メチル
ポリスチレン	ポリ四フッ化エチレン
ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
ポリビニルアルコール	ポリ塩化三フッ化エチレン
ポリエチレン テレフタレート	ポリメタクリロニトリル
ポリアクリル酸	セルロース

$-(CH_2-CR_1H)_n-$ ビニル型

$-(CH_2-CR_1R_2)_n-$ ビニリデン型

篠原健一、柏原久二：“放射線と高分子”、槇書店 抜粋

放射線照射による強度変化(**空気中**)

高分子材料	強度変化優劣
ポリエチレン	優
ポリアミド(ナイロン)	優
ポリエチレンテレフタレート(PET)	優
ポリカーボネート	良
メタクリル(アクリル)樹脂	良
ポリプロピレン	劣
ポリアセタール	劣

プラスチック材料の放射線安定性資料

Nordion提供(原文(英文)が必要な方はご連絡ください)

Radiation Stability of Selected Medical Grade Polymers

選択された医療機器グレードポリマーの放射線安定性

材料	許容レベル(kGy)	コメント
熱可塑性プラスチック		
アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン (ABS)	1,000	ベンゼン環構造によって保護されています。 高線量照射したものは衝撃を避けてください。
芳香族ポリエステル (PET、PETG)	1,000	非常に安定した、優れた透明性を保持します。 乾燥が不可欠です。
セルロース		
エステルおよびエーテル 紙、カード、段ボール、ファイバー	100 100-200	紙と天然繊維の切断、変色と脆化。
セルロースアセテートPropionateと酪酸塩	100	良好な透明性と耐衝撃を保持します。
フッ素樹脂		
テトラフルオロエチレン(PTFE)	5	フッ素ガスを遊離し、粉末に崩壊するので使用を避けてください。
ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)	200	
フッ化ビニル樹脂	1,000	
ポリフッ化ビニリデン(PVDF)	1,000	
エチレン-テトラフルオロエチレン(ETFE)	1,000	
フッ素化エチレンプロピレン(FEP)	50	使用を避けてください。
ポリアセタール(デルリン、セルコン)	5	脆化のための使用は避けてください。

ポリアクリル		
ポリメチルメタクリレート	100	20-40 kGyので黄色、透明度は、高齢化に部分的に回復します。
ポリアクリロニトリル	100	20-40 kGyので黄色。
ポリアクリル酸塩	100	20-40 kGyので黄色。
ポリシアノアクリレート	200	Adhesives function at 100 kGy with less than 30% degradation
ポリアミド(ナイロン)		
脂肪 & アモルファスグレード	50	変色する。薄膜や繊維を避ける。成形前に乾燥させます。
芳香族ポリアミドは、/ポリイミド	10,000	高熱/強度グレード。
ポリカーボネート	1,000	変色する。透明度は高齢化した後に回復。 成形前に乾燥させます。
ポリエチレン(LDPE、LLDPE、 HDPE、UHMPE、UHMWPE)	1,000	架橋は強さを得るために、いくつかの伸びが失われます。 安定したすべてのポリエチレン放射線、最も抵抗低密度。
ポリイミド	10,000	
ポリメチルペンテン	20	酸化劣化の対象。使用を避けてください。
ポリフェニレンサルファイド	1,000	
ポリプロピレン、安定放射線		
ホモポリマー	20-50	オリエンテーション脆化の対象となる。リアルタイムの老化で検証。
プロピレン-エチレンの共重合体	25-60	ホモよりも安定しています。
ポリプロピレン(ナチュラル)	20	不安定ポリプロピレンの使用は避けてください。
ポリスチレン	10,000	すべてスチレンはベンゼン環構造によって安定化される。
ポリスルホン	10,000	照射前の色をアンバー。
ポリウレタン	10,000	ストレスクラックに優れた透明性、耐薬品性。 乾燥が不可欠です。
ポリビニルブチ ラール	100	黄色。
ポリ塩化ビニル(PVC)	100	黄色は、色補正のために着色することができます。
ポリ塩化ビニリデン(PVDC)	100	黄色、リリースHCL。
スチレン/アクリロニトリル(SAN)	1,000	40 kGyので黄色。

材料	許容レベル(kGy)	コメント
熱硬化性樹脂		
アリルDigylcolカーボネート(ポリエステル)	5,000-10,000	クラスなど、すべて熱硬化性樹脂は非常に耐性があります。
エポキシ	1,000	利用可能な多くの優れた製剤。成功とは異なります
フェノール	50,000	
ポリエステル	100,000	
ポリウレタン	100-1,000	ウレタンのための広い処方バリエーション。
エラストマー *		
ブチル	50	
エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM)	100-200	架橋、少し黄色。
フッ素エラストマー	50	複数回の滅菌を避けてください。
天然ゴム(イソプレン)	100	硫黄や樹脂硬化システムと非常に安定しています。
ニトリル	200	複数回の滅菌を避けてください。
ポリアクリル酸	50-200	複数回の滅菌を避けてください。
ポリクロロプレン(ネオプレン)	200	複数回の滅菌を避けてください。
シリコーン (過酸化水素 & プラチナ触媒システム)	50~100	架橋密度は、過酸化水素系の多くを増加させる 白金系に比べ。
スチレン-ブタジエン	100	複数回の滅菌を避けてください。
ウレタン	100-200	ウレタン化学における幅広いバリエーションが 医療機器に適用される。

*エラストマー: 1) 放射線耐性をベースポリマーと用いられる硬化システムに影響されます。硫黄と樹脂硬化し、より耐久性があります。

2) すべてのエラストマーは、架橋の対象となります。ひだ、コイル形状パッケージ化の曲線を避けてください。

典型的な滅菌処理量: 20~50 kGy。

MDS Nordionこの情報をコンパイルしますが、我々は記載された製品の放射線の互換性を検証しない。

これは、すべての材料は照射後の化合物の性能を検証するために徹底的にテストすることをお勧めします。

優れたリファレンスソースがwww.aami.orgにおける医療機器のWebサイトの進歩のための協会です。

材料資格技術情報レポートと殺菌規格の。

注意: 照射されたポリマーの物性により異なる場合があります: セクションの厚さ、分子量分布、形態、水分、酸素レベル、

およびいずれかの残留または機能的なストレス。

各ポリマーは、検討中の特定のアプリケーションでテストしなければなりません。



2. どのように変化するか？ およびその対策



主な変化

1. 強度変化
2. 着色
3. 照射臭・溶出物・
pHの変化

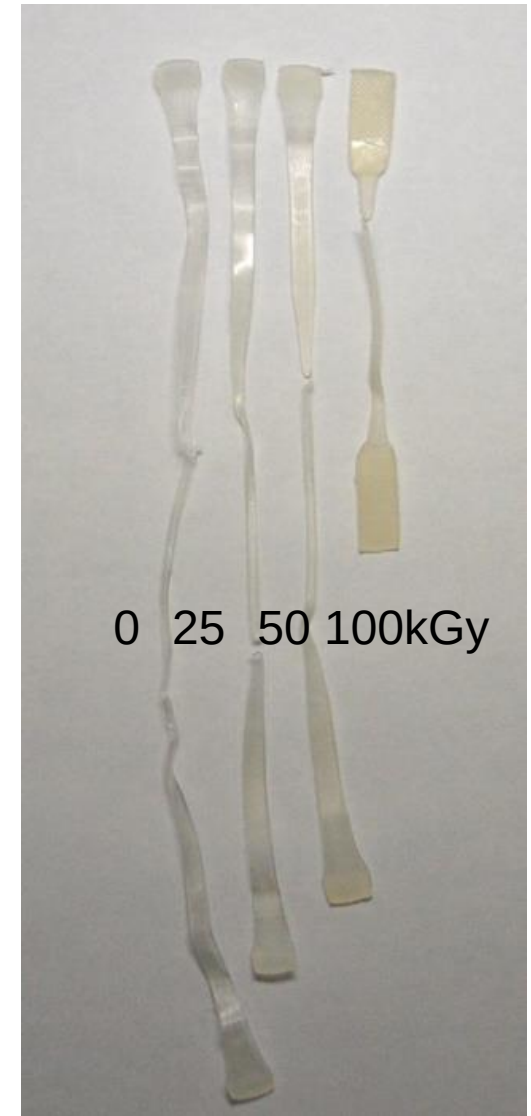
放射線照射による高分子の 強度変化の要因

- ・ 高分子の構造によるもの
- ・ 結晶化度の違いによるもの
- ・ 添加剤の影響
- ・ 照射条件（酸素・温度）の影響

① 強度変化

強度が低下する代表的な
ポリマー

PTFE、ポリプロピレン、
ブチルゴム、セルロース



強度低下の防止策

安定した素材の選択

金属、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン
ポリスチレン、ポリカーボネートなど

添加剤の使用

ラジカル捕捉剤、酸化防止剤などを添加する
ポリプロピレンはポリエチレンとの共重合なども可

照射条件の検討

低温照射や高線量照射および脱酸素によっても
防げる場合がある。

② 着色 主に黄色

海外ではガンマゴールドと呼ばれ、滅菌された安心の証拠とされている！？



ポリウレタン 0kGy

25kGy

50kGy

100kGy

主な着色 塩化ビニル、ポリカーボネート、
ポリウレタン、ポリプロピレン

着色の原因

- ・ **ポリプロピレン**

一般的に含まれるフェノール系の酸化防止剤が照射によりキノン構造となり着色すると考えられる。

- ・ **塩化ビニル** ・ **ポリカーボネート**

照射により生じた二重結合が発色の原因となっていると考えられる。

着色防止の対策

添加剤による対策

ラジカル捕捉剤、酸化防止剤などを添加する

塩化ビニルは塩素吸収剤、熱安定性の高い製品を選択

酸素の影響除去

PPなど材質によっては脱酸素で防げる場合もある

線量率の増加か脱酸素剤により可能である

補色を利用

意図的に青色を混ぜて、黄色を目立たなくなる方法

よく用いられる添加剤の種類と目的および代表添加物

種類	目的	代表添加物
電子・イオン捕捉剤	初期過程で生成する電子とイオンを不活性化する	N,N'-テトラメチルフェニレン, ジフェニレンジアミン, ピレン, キノン
エネルギー移動剤	励起種を不活性化する	アセナフテン
ラジカル捕捉剤	ポリマーラジカルを不活性化する	メルカプタン, オクタヒドロフェナントレン, モノアルキルジフェニルエーテル
酸化防止剤	ポリマーラジカル, パーオキシラジカルを不活性化する	BHT, 亜リン酸トリエステル, フェノール系老化防止剤, 有機チオ酸塩類
可塑剤	ポリマーラジカルを不活性化する	フタル酸エステル, エポキシ可塑剤, 塩素化パラフィン

③ 照射臭・pHの変化

照射臭、pHの変化：

空気中の照射により酸化され、
カルボン酸（COOH）等が発生する
ことによる。

タイベックなどガス透過
性の包材の利用検討

溶出物：

場合により添加物が分解され溶
出することがある。

市販耐放射線包材の例

耐放射線包材

- ・ラジバッグ（岡田紙業株式会社）
- ・タイベック 1073B、1059B
（旭・デュポン フラッシュスパン プロダクツ株式会社）
- ・カポラ γ（株式会社メイワパックス）

耐放射線材料の例

ポリプロピレン(PP)

FH3471M (ブロー成型・シート成型用グレード)
住友化学株式会社

ポリカーボネート(PC)

ユーピロン (三菱エンジニアリングプラスチック株式会社)

ポリイミド(PI)

TECASINT 1011 (エンズインガージャパン株式会社)

3. 滅菌時の注意点



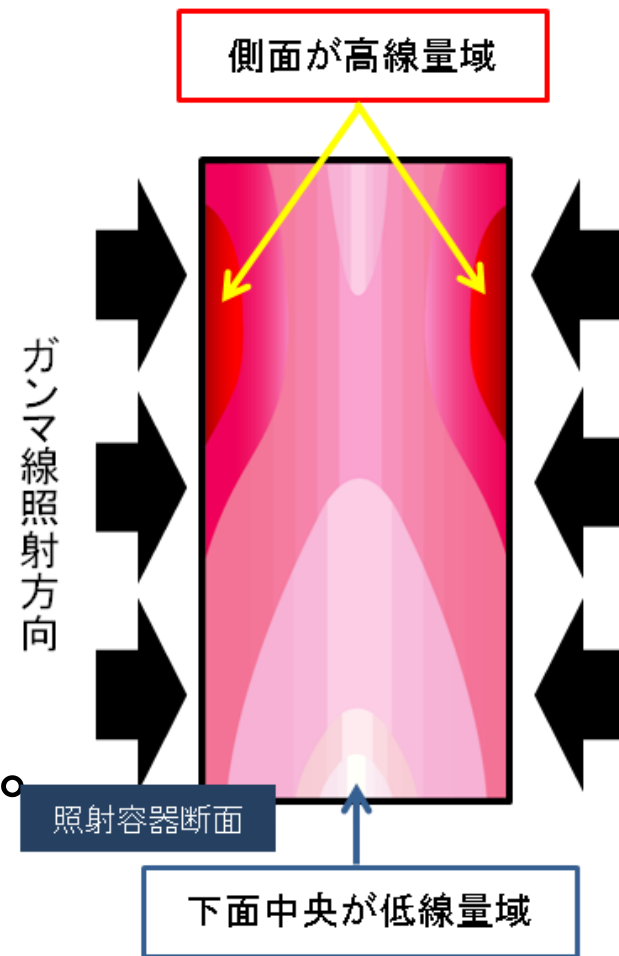
滅菌バリデーションのための 材質試験の注意点

- ①最大線量を照射した材料で試験する
- ②有効期限までの経時試験が必要
- ③一次包装を含めた試験が必要

滅菌バリデーションのための 材質試験の注意点①

予想される最大線量を
照射した材料で試験する

照射の影響が大きくなる
最大線量での試験が必須。
25kGyの場合、倍線量の
50kGy照射品で試験を行う。



滅菌バリデーションのための 材質試験の注意点①ー2

試験の例（5年有効期間の場合）

- ・試験の時期 照射直後、3か月、6か月、1年、2年、3年、4年、5年)
- ・試験内容

試験品が、製品としての使用に問題ないかの確認を行う。

変化の可能性として、強度劣化、着色、溶出物、においなどがある

滅菌バリデーションのための 材質試験の注意点②

有効期限までの材質試験が必要

ポリプロピレンなどは、照射後の経時変化が認められるため、有効期限までの材質試験が求められている。

以前は6か月後のデータの添付が求められていたが、有効期限までのデータの保管は必要（平成30年2月28日発出 滅菌医療機器の承認申請等における滅菌の取り扱いに関する質疑応答集（Q&A））

滅菌バリデーションのための 材質試験の注意点③

一次包装を含めた試験が必要

滅菌を担保しているのは、密封している
1次包装になるため、材質試験は包装の完
全性を含めて試験する必要がある。

(対応規格 ISO11607等)

シール強度、シール完全性、密封確認の
ための無菌試験など経時試験が行われて
いる。

微生物試験から実用照射まで



微生物試験から
ガンマ線照射までの
トータルサービス
を提供いたします。

お気軽に ご相談ください！

ありがとうございました

お問い合わせは・・・

（工場見学、お打ち合わせ、個別セミナー）

株式会社コーガアイソトープ

営業部 廣庭隆行

E-mail : hironiwa@koga-isotope.co.jp

まで、お願いします。

