

医用耐辐照聚丙烯的研究进展

李敏 肖力光 赵洪凯 刘亚冰

(吉林建筑工程学院材料科学与工程学院 长春 130118)

摘要 随着辐照消毒的兴起,医用耐辐照材料已经成为各国竞相研究开发的热点,引起了人们广泛的关注。本文综述了近年来国内外医用耐辐照聚丙烯的研究进展,介绍了聚丙烯辐射降解和颜色变黄的机理以及耐辐照聚丙烯的制备方法。重点介绍了耐辐照聚丙烯的制备方法,并探讨了耐辐照聚丙烯材料在制备方面存在的问题及今后的发展方向。

关键词 聚丙烯, γ 射线, 辐射消毒

中图分类号 TQ325.1

聚丙烯(PP)是目前国内外应用最为广泛,产量增长最快的合成树脂之一。与其它热塑性树脂相比,PP具有来源广、质轻价廉、无毒无味、强度高、以及热稳定性和化学稳定性好等优点而广泛应用于医疗器械领域。所有医用产品在使用前都需要进行消毒灭菌。传统的环氧乙烷消毒法存在污染大气和在医疗器械上残留对人体有害的缺陷。同环氧乙烷消毒法相比,辐射消毒法具有消毒彻底、无残留等优点^[1]。因此,近年来辐射消毒法正逐步取代环氧乙烷消毒法。然而普通医用PP输注器械的辐射稳定性差,辐射消毒后PP输注器械的物理和机械性能变劣,颜色变黄,而且随着储存时间的增加,老化现象加重,以致于丧失使用性能^[2]。

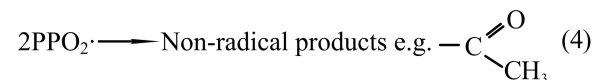
随着辐射消毒成为医疗用品消毒的主要方式,医用耐辐照PP材料已经成为各国竞相开发的热点。用医用耐辐照PP材料制备的用品要求其用Co源或电子加速器辐射消毒后,物理化学性能和颜色都不发生改变或改变很小,在辐射消毒后不产生有毒物质。本文对国内外制备耐辐照PP材料的研究进展、对PP辐照后的降解和颜色变化机理,以及耐辐照PP材料的制备方法等进行了介绍,以期对该领域及其相关学科的基础研究与应用开发有所裨益。

1 PP的辐射降解和辐射致色机理

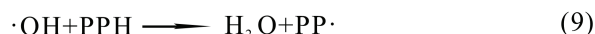
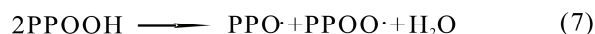
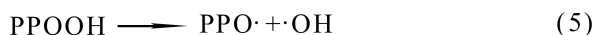
1.1 PP辐射降解机理

用 γ 射线或电子加速器在25 kGy辐照剂量下对PP进行辐射消毒,在辐射消毒过程中和辐射消毒

后,PP发生严重降解。Carlsson等^[3]用电子自旋共振和红外光谱直观的研究了PP受辐照后降解过程,指出PP的辐射降解是一个自动氧化过程。这与Becker等^[4]的研究结果相一致。自由基(烷基自由基PP·和烷基过氧自由基PPO₂·)和氢过氧化物的产生是PP辐射降解的主要原因,反应式如下^[5]:



PP·是PP在 γ 射线辐照下发生分子键断裂和PPO₂·夺取PP中的氢原子产生的,PP·的形成是PP辐射降解的直接原因。一旦PP中产生了PPO₂·,它夺取了PP分子链中的氢原子,形成了氢过氧化物。氢过氧化物缓慢分解,在室温下产生新的自由基,这导致了PP进一步降解。反应如下所示^[6]:



近年来,人们采用C-13对PP不同位置的碳原子进行标定,通过生成的辐射降解产物推断发生反

吉林建筑工程学院青年科技发展基金项目资助

第一作者:李敏,女,1980年8月出生,2007年毕业于吉林大学并获得博士学位,主要从事聚烯烃高性能化的研究与开发应用,讲师,Email: limin80@hotmail.com

收稿日期:初稿 2011-10-27,修回 2012-02-15

应的 C 原子位置,用核磁共振谱 (C-NMR)、气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 等测试方法进一步深入研究了 PP 的辐射氧化降解机理^[7-11]。

Bernstein 等^[7]用 C-13 标定了 PP 三个不同位置的碳原子,用 GC/MS 分析了 PP 辐射后降解产物,发现 33 种有机降解产物。PP 辐射降解主要发生在叔碳位置。图 1 表示 PP 辐射降解产物生成的主要途径。图 2 是在图 1 中提到的 PP 仲碳位置自由基

的进一步反应,生成其他降解产物。PP 通过链断裂形成的降解产物, C 原子的数目为奇数;通过自由基之间反应生成的降解产物, C 原子的数目为偶数,这种现象可以用 PP 分子的对称性解释。Mowery 等^[8-10]用 C-NMR 研究 PP 的辐射氧化机理,得到了相似的结论。Bernstein 等^[11]还发现 PP 在辐射降解后生成的 CO 和 CO₂, 主要是 PP 中伯碳和仲碳形成的。

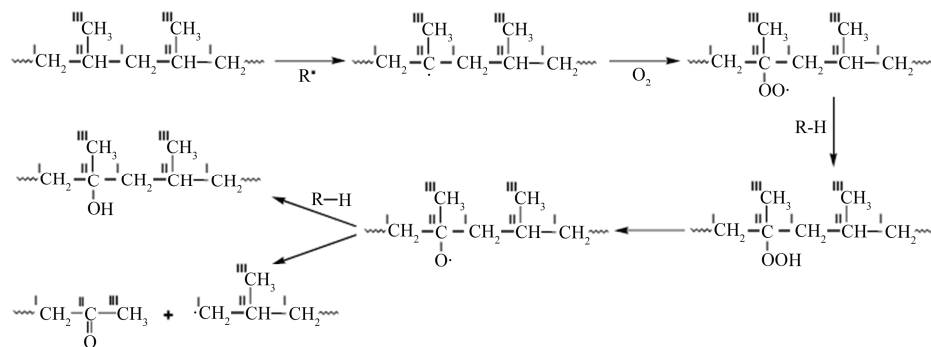


Fig.1 One of the steps leading to the formation of many volatile products in tertiary carbon atom^[7]

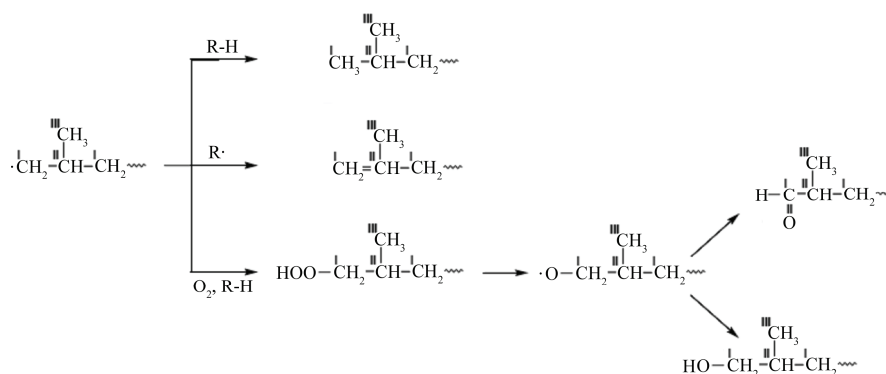


Fig.2 One of the steps leading to the formation of many volatile products in secondary carbon atom^[7]

PP 经辐照消毒储存一段时间后降解更严重,称之为后辐射效应。有两种假说解释 PP 的后辐射效应,一是 PP 经 γ 射线辐照后,结晶区产生陷落自由基。在 PP 存储期间,结晶区陷落的自由基从结晶区迁移到晶区/非晶区界面,这些自由基易于和氧气发生氧化反应,导致了后辐射效应^[12];二是氢过氧化物的缓慢降解导致了后辐射效应^[13]。Rivaton 等^[14]通过 γ 射线和紫外线辐照 PP 的对比实验证实了后辐射效应是晶区陷落自由基从晶区迁移到晶区/非晶区界面,然后和氧气反应导致的,而氢过氧化物的影响几乎可以忽略。

1.2 PP 辐射致色机理

PP 在辐射消毒后一般会变黄,而作为医用材料使用,PP 变黄不但影响外观,而且影响产品质量。由于辐射致色问题的存在影响 PP 在医疗方面和其它辐射加工方面的应用,因此对这一问题的

研究具有很大的实际应用价值。目前对聚合物辐射致色问题研究的不多。聚合物辐射致色一般认为是由两方面因素引起的,一是聚合物中形成了生色的共轭基团,二是自由基或离子的陷落^[15,16]。文献[17]、[18]报道的解决聚合物的辐射致色的方法是向聚合物中添加抗氧化剂、增塑剂等。受阻胺稳定剂 HALS 可以有效地减少 PP 辐射致色。HALS 的辐射稳定机理是消除自由基和分解氢过氧化物。清除带颜色的陷落的自由基 P·和 POO·,这从根本上消除了辐射致色的因素,进而阻止了引起变色的共轭双键的生成,因而可以有效的阻止辐射致色。受阻酚类抗氧化剂辐射稳定机理是消除自由基。然而受阻酚抗氧化剂在高能辐射后发生氧化,酚类结构被氧化成了醌类结构,而使 PP 变色更严重^[19],如图 3 所示。

汪辉亮等^[17,18]研究发现在相同的辐照剂量下,添加五甲基 HALS 的 PP 黄度小于添加四甲基

HALS 的 PP 黄度。五甲基 HALS 比四甲基 HALS 更能有效地阻止辐射致色是由于五甲基 HALS 比四甲基 HALS 有更多的稳定步骤。四甲基 HALS

和五甲基 HALS 在稳定机理上有很多相似之处, 它们都是通过清除自由基和分解氢过氧化物来使聚合物稳定的。

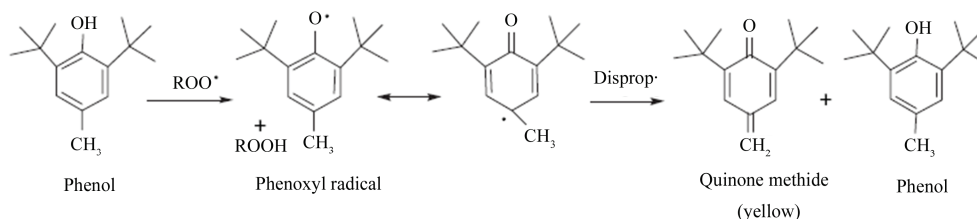


Fig.3 Reaction mechanism for discoloration of hindered phenols^[19]

2 耐辐照 PP 的制备

目前国内外耐辐照 PP 的制备方法主要有共混法和接枝法两种。迄今为止, 国内外报道主要集中在向 PP 中加入稳定剂通过共混方法制备耐辐照 PP。

2.1 共混法

共混法就是向 PP 中加入各种稳定剂^[19-30] (如主抗氧剂、辅助抗氧剂、光稳定剂等)、相容剂^[31]或其他聚合物^[32,33]用共混的方法制备耐辐射 PP。主抗氧剂的稳定机理是通过消除过氧自由基, 防止氢过氧化物的生成。辅助抗氧剂 (亚磷酸酯类或有机硫化物) 主要通过分解氢过氧化物使聚合物稳定。HALS 的稳定机理是通过消除过氧自由基和分解氢过氧化物。其高效性是由于起稳定作用的氮氧自由基能够不断再生, 产生循环稳定作用^[34]。从上文中提到的 PP 的辐射降解机理可以看出, 要提高 PP 的辐射稳定性就必须预防或消除 PP•和 PPO₂•, 而在 PP 中加入各种稳定剂的目的就是预防或消除在辐射过程中产生和辐照后残留在 PP 中的 PP•和 PPO₂•。

Singh 等^[19]研究发现二级受阻胺光稳定剂 944 (聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)胺]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)亚胺]-1,6-二己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)亚胺]])、三级受阻胺光稳定剂 765 (双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯)、有机磷抗氧剂 168 (三(2,4-二特丁基苯酚)亚磷酸酯)和受阻酚抗氧剂 1010 (1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯)一起加入到 PP 中, 比单独添加一种或两种稳定剂的耐辐照性好。Singh 等认为: 这是由于稳定剂之间有协同作用, 不同的稳定剂在不同的阶段起到了不同的作用。含有酚类抗氧剂的 PP 的黄度明显高于不含酚类抗氧剂的 PP 的黄度。Singh 等^[20]用同样的方法研究了乙丙无规共

聚物的耐辐照性, 得出了相似的结论。Singh 等研究发现乙丙无规共聚物的颜色稳定性和耐辐照性都明显好于等规 PP。

Shamshad 等^[21]把增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、受阻胺类稳定剂 944 或 622 (聚(1-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)丁二酸酯)和辅助抗氧剂 168 以及成核剂安息香酸添加到等规 PP 中得到了耐辐照 PP 材料。用这种材料制备的医疗用品完全可以用辐射消毒法消毒, 它具有很好的耐辐照性和颜色稳定性。Shamshad 等^[22]进一步研究发现分子量较高、分子量分布比较窄的 PP, 在加入受阻胺类光稳定剂和辅助抗氧剂后, 在熔融状态下快速冷却得到的 PP 的耐辐照性很好, 可以用于制备医用材料。

Becker 等^[23]研究发现受阻胺类光稳定剂、苯甲酮类衍生物和 PP 熔融共混, PP 的辐射稳定性提高。但单独向 PP 中添加苯甲酮类衍生物, PP 辐射稳定性很差。

Wang 等^[24]研究发现受阻胺类光稳定剂 2,2,6,6-四甲基哌啶醇-4-甲基丙烯酸酯 (TMPM) 或 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇-4-甲基丙烯酸酯 (PMPM) 添加到 PP 中, 提高了 PP 的耐辐照性。五甲基受阻胺稳定剂系列比四甲基受阻胺稳定剂系列的耐辐照性更好。Falicki 等^[25]也得到了相似的结论。汪辉亮等^[26]还研究了 γ 射线辐照下 HALS 与各种抗氧剂在 PP 中的并用的稳定机理。发现受阻胺光稳定剂 PDS(4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯和苯乙烯的共聚物)与 1010、1076(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酯)、1098(N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺))等抗氧剂有协同作用, 认为 PDS 与大多数抗氧剂并用更能有效地清除在 PP 中生成的过氧化物和过氧自由基。其中 1076 与 PDS 的协同效果最好。Wang 等^[6]进一步研究发现紫外线吸收剂 Tinuvin 328(2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑)加入到 PP 中能够明显地提高 PP 的耐辐照

性。受阻胺类光稳定剂和 Tinuvin 328 一起使用起到了反协同的作用,使 PP 的耐辐照性下降。Tinuvin 328 通过释放辐射能量有效阻止烷基自由基生成可能是它提高 PP 耐辐照性的主要原因。

在 PP 中加入受阻胺光稳定剂和胺氧化物或羟胺可以明显提高 PP 的辐照稳定性和颜色稳定性^[27]。

Rezk 等^[28]用溶液共混法把等规 PP 和各种稳定剂混合到一起,然后看其 γ 射线的辐射稳定性。发现含量为 1.5%–2% 的 MP (2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)) 或 DDA (N, N'-二异丙苯-对苯二胺) 加入 PP 后,可以提高 PP 的辐射稳定性。研究发现陷落的自由基浓度越大,PP 降解的越快。

Albano 等^[29]把不同配比的受阻胺光稳定剂 944 和受阻酚抗氧剂 BHT (2,6-二叔丁基对甲酚) 加入到 PP 中。发现加入稳定剂的 PP 都比纯 PP 的辐射稳定性好。用 γ 射线在 25 kGy 和 50 kGy 的辐照剂量下辐照后,加入稳定剂的 PP 的重均分子量、数均分子量都降低了,熔体流动速率升高了。

值得注意的是,袁立华等^[30]发现对-叔丁基杯[4]芳烃(CA[4])加入 PP 后,提高了 PP 辐照过程中和辐照后的稳定性,辐照剂量较高时,稳定化效果更为明显。加入 CA[4]的 PP 的辐射稳定性明显优于加入 BHT 的 PP 的辐射稳定性。CA[4]能明显提高 PP 的辐射稳定性主要归因于杯芳烃在辐照过程中产生了稳定的酚氧自由基有效抑制了自由基链增长以及杯芳烃具有较高辐射稳定性。

Yoshii 等^[31]发现在 PP 中加入相容剂马来酸酐接枝乙丙橡胶或氢化丁苯橡胶(CPB-2)会明显延迟 PP 在 γ 射线辐照过程中和辐照后的降解。CPB-2 除了能够提高 PP 的耐辐照性外,还可以提高 PP 的透明度。CPB-2 加入到 PP 中,会形成单晶和近晶结构,这种结构使 PP 具有耐辐照性。

专利^[32]中提到含 99%–50% 均聚 PP 或共聚 PP 和 1%–50% 单点催化的聚乙烯共混,可以提高 PP 的耐辐照性,这种材料可以用于医用材料。相似的,美国专利^[33]中也提到含有 0.1%–20% 支化烯烃的 PP,有很好的耐辐照性。

2.2 接枝法

接枝法就是把含有反应官能团的稳定剂接枝到 PP 上的一种方法。对把稳定剂接枝到聚合物上,提高聚合物的热氧稳定性和光氧稳定性作了很多研究工作^[35–39]。而对接枝了稳定剂的 PP 的辐射稳定性研究较少^[40–42]。对于制备耐辐照 PP 来说,接枝法明显优于共混法。共混法中把 PP 和稳定剂用物理共混的方法混合在一起存在的问题是:稳定剂在聚

合物中分散得不均匀,而且一些低分子量的稳定剂在 γ 射线辐射后发生降解迁移到表面,达不到稳定的作用;另外共混法制备耐辐照 PP 一般需要加入多种稳定剂,成本偏高。接枝法的优点是稳定剂接枝到 PP 上,稳定剂既不会迁移到样品表面,而且稳定剂分散均匀,与 PP 的相容性好。

Wang 等^[40]用辐射接枝法把 TMPM 接枝到 PP 上。接枝了 TMPM 的 PP 的热稳定性、耐溶剂抽提性、与 PP 的相容性和耐辐照性都优于 TMPM 或 PTMPM 和 PP 熔融共混得到的 PP。接枝了 TMPM 的 PP 和低分子量的受阻胺光稳定剂一起加入 PP 中,PP 的辐射稳定性得到了显著的提高。PMPM 用辐射接枝法接枝到 PP 上后,它作为稳定剂和 PP 熔融共混后,明显提高了 PP 的耐辐照性^[41]。

Wang 等^[42]为了提高 TMPM 和 PMPM 的接枝率,用辐射接枝的方法把两种单体 TMPM 或 PMPM,和甲基异丁酸酯(MMA)或苯乙烯(St)接枝到 PP 上,提高了受阻胺光稳定剂的接枝率。在 PP 上接枝两种单体后 PP 的耐辐照性得以明显提高。

3 结论

综上所述,目前耐辐照 PP 材料的现状可总结如下:(1)制备耐辐照 PP 主要是在 PP 中添加各种稳定剂来达到使其耐辐照的目的,这种方法的缺点是稳定剂分散不均匀,而且一段时间后稳定剂会从聚合物中析出,稳定效果不好。(2)采用将稳定剂接枝到 PP 上制备耐辐射 PP 的研究还很少,而且需要通过两步,才能制备出耐辐照 PP,加工工艺复杂,成本高,需要对其进行改进和提高。(3)对 PP 制品在辐射消毒后发生的结构变化和物理化学变化的研究还很少^[43],需要进一步系统研究。因此采用一种简单的生产工艺,通过一步法直接把含有反应基团的稳定剂接枝到 PP 上,使 PP 具有耐辐照性而又不影响 PP 的其它性能,应是未来研究的方向。

虽然我国医用耐辐射 PP 的研究取得了一定的成果,但是与国外大公司相比,我国对医用耐辐照 PP 研究的起步较晚,目前还存在相当大的差距。耐辐照 PP 作为一种具有优异性能的 PP 新产品在医用领域有着光明的发展前景和广阔的应用市场。

参考文献

- 1 哈鸿飞,吴季兰. 高分子辐射化学原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002: 152-153
HA Hongfei, WU Jilan. Polymer radiation chemistry principle and application. Beijing: Beijing College Press, 2002: 152-153

- 2 目内惠三. 聚合物辐射加工. 北京: 科学出版社, 2003: 180-183
MU Neihuisan. Polymer radiation processing. Beijing: Beijing Science Press, 2003: 180-183
- 3 Carlsson D J, Dobbin C J B, Wiles D M. Direct observations of macroperoxyl radical propagation and termination by electron-spin resonance and infrared spectroscopies. *Macromolecules*, 1985, **18**(10): 2092-2094
- 4 Becker R F, Carlsson D J, Cooke J M. *et al.* Stabilization of polypropylene to γ -irradiated oxidation. *Polym Degrad Stab*, 1988, **22**(4): 313-323
- 5 Williams J L, Dunn T S, Sugg H. *et al.* Radiation Stability of polypropylene. *Radiat Phys Chem*, 1977, **9**(4-6): 445-454
- 6 Jia H S, Wang H L, Chen W X. The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene. *Radiat Phys Chem*, 2007, **76**(7): 1179-1188
- 7 Bernstein R, Thornberg S M, Clough R L. *et al.* Radiation-oxidation mechanisms: Volatile organic degradation products from polypropylene having selective C-13 labeling studied by GC/MS. *Polym Degrad Stab*, 2008, **93**(4): 854-870
- 8 Mowery D M, Assink R A, Derzon D K. Solid-state C-13 NMR investigation of the oxidative degradation of selectively labeled polypropylene by thermal aging and gamma-irradiation. *Macromolecules*, 2005, **38**(12): 5035-5046
- 9 Mowery D M, Assink R A, Clough R L. *et al.* Radiation oxidation of polypropylene: A solid-state C-13 NMR study using selective isotopic labeling. *Radiat Phys Chem*, 2007, **76**(5): 864-878
- 10 Mowery D M, Clough R L, Assink R A. Identification of oxidation products in selectively labeled polypropylene with solid-state C-13 NMR techniques. *Macromolecules*, 2007, **40**(10): 3615-3623
- 11 Bernstein R, Thornberg S M, Clough R L. Insights into oxidation mechanisms in gamma-irradiated polypropylene, utilizing selective isotopic labeling with analysis by GC/MS, NMR and FTIR. *Nucl Instr and Meth B*, 2007, **265**(1): 8-17
- 12 Mallegol J, Carlsson D J, Deschenes L. Post- γ -irradiation reactions in vitamin E stabilised and unstabilised HDPE. *Nucl Instr and Meth B*, 2001, **185** (1-4): 283-293
- 13 Carlsson D J, Dobbin C J B, Jensen J P T. *et al.* Polypropylene degradation by γ -irradiation in air. *ACS Symp Ser*, 1985, **280**: 359-371
- 14 Rivaton A, Lalande D, Gardette J L. *et al.* Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects. *Nucl Instru and Meth B*, 2004, **222**(1-2): 187-200
- 15 Clough R L, Gillen K T, Malone G M. *et al.* Color formation in irradiated polymers. *Radiat Phys Chem*, 1996, **48**(5): 583-594
- 16 Chapiro A. Radiation chemistry of polymeric systems. London: Interscience Press, 1962: 347-349
- 17 汪辉亮. 耐辐射致色聚烯烃的研究. *化学研究*, 2000, **11**(4): 19-23
WANG Huiliang. Research of Polyolefines Resistance to Radiation-Induced Discoloration. *Chem Res*, 2000, **11**(4): 19-23
- 18 汪辉亮, 孔祥波, 陈文琇. HALS 及抗氧化剂对聚丙烯辐射致色的影响. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1999, **17**(2): 70-75
WANG Huiliang, KONG Xiangnbo, CHEN Wenxiu. Effect of HALS and antioxidant on the radiation-induced discoloration of polypropylene. *J Radiat Res Radiat Proces*, 1999, **17**(2): 70-75
- 19 Alariqi S A S, Kumar A P, Singh R P. *et al.* Stabilization of gamma-sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers. *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(10): 2451-2464
- 20 Alariqi S A S, Kumar A P, Singh R P. Stabilization of gamma-sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers. Part II. Polypropylene matrix. *Polym Degrad Stab*, 2007, **92**(2): 299-309
- 21 Shamshad A, Basfar A A. Radiation resistant polypropylene blended with mobilizer, antioxidants and nucleating agent. *Radiat Phys Chem*, 2000, **57**(3-6): 447-450
- 22 Shamshad A. Radiation tolerant polypropylene finds greater use in medical circles. *Plas Addit compd*, 2005: 38-41
- 23 Becker R F, Carlsson D J, Cooke J M. *et al.* Stabilization of polypropylene to gamma-initiated oxidation. *Polym Degrad Stab*, 1988, **22**(4): 313-323
- 24 Wang H L, Chen W X. Effect of penta- and tetramethyl HALS on the radiation resistance of polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 1998, **69**(13): 2649-2656
- 25 Falicki S, Gosciniaik D J, Carlsson D J. *et al.* Secondary and tertiary piperidinyl compounds as stabilizers for gamma-irradiated polypropylene. *Polym Degrad Stab*, 1994, **43**(1): 1-7
- 26 汪辉亮, 彭涛, 陈文琇. γ 辐照下 HALS 与抗氧化剂在 PP 中的并用效应及机理研究 (II) γ -辐照下 HALS 与抗氧化剂在 PP 中的并用机理. *高分子材料科学与工程*, 2002, **18**(4): 143-150

- WANG Huiliang, PENG Tao, CHEN Wenxiu. The combination effect and mechanism of HALS with antioxidants on the radiation resistance of PP II. The mechanism of the combination effect of HALS with antioxidants. *Polym Mater Sci Eng*, 2002, **18**(4): 143-150
- 27 Nayak K. WO 056 661, 2005
- 28 Rezk A M H, Senna M M. γ -radiation stabilization of polypropylene. *Polym Int*, 1992, **28**(4): 265-270
- 29 Albano C, Perera R, Silva P. *et al.* Characterization of gamma-stabilized PP with blends of hindered amine/phenolic stabilizers *Nucl Instrum Meth B*, 2007, **265**(1): 265-270
- 30 袁立华, 冯文. 对-叔丁基杯[4]芳烃对聚丙烯 γ 辐射降解的稳定化效应. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1997, **15**(4): 217-223
- YUAN Lihua, FENG Wen. The effect of p-tert-butyl calyx [4] arene on radiation degradation of degradation of polypropylene. *J Radiat Res Radiat Proces*, 1997, **15**(4): 217-223
- 31 Yoshii F, Sudradjat A, Nishimoto S. *et al.* Radiation-resistant polypropylene improved by a compatibilizer. *Polym Degrad Stab*, 1998, **60**(2-3): 393-399
- 32 Kozimor R A. WO 08 238, 1997
- 33 Weng W Q. WO 061 565, 2005
- 34 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定化. 北京: 化学工业出版社, 2002: 19-47
- ZHONG Shiyun, XU Qianwei, WANG Gongshan. *Polymer degradation and stability*. Beijing: Beijing Chemistry Technology Press, 2002: 19-47
- 35 Kaci M, Touati N, Setnescu R. *et al.* Grafting of hindered amine stabilizer in poly(propylene) films under γ -irradiation. *Macromol Mater Eng*, 2005, **290**(8): 802-808
- 36 Zaharescu T, Kaci M, Setnescu R, *et al.* Thermal stability evaluation of polypropylene protected with grafted amine. *Polym Bull*, 2006, **56**(4-5): 405-412
- 37 Kim T H. Melt free-radical grafting of maleimides with hindered phenol groups onto polyethylene. *J Appl Polym Sci*, 2004, **94**(5): 2117-2122
- 38 AlMalaika S, Suharty N. Reactive processing of polymers-mechanisms of grafting reactions of functional antioxidants on polyolefins in the presence of a coagent. *Polym Degrad Stab*, 1995, **49**(1): 77-89
- 39 Wilen C E, Auer M, Stranden J. *et al.* Synthesis of novel hindered amine light stabilizers (HALS) and their copolymerization with ethylene or propylene over both soluble and supported metallocene catalyst systems. *Macromolecules*, 2000, **33**(14): 5011-5026
- 40 Wang H L, Chen W X. The effect of grafted TMPM on the radiation resistance of polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 1999, **74**(9): 2150-2157
- 41 Wang H L. Radiation-induced grafting of pentamethyl hindered amine light stabilizer 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny methacrylate onto polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 2005, **98**(5): 2157-2164
- 42 Wang H L, Chen W X. Radiation-induced grafting of binary monomers containing HALS onto polypropylene. *Radiat Phys Chem*, 2006, **75**(1): 138-148
- 43 Aymes-Chodur C, Betz N, Legendre B. *et al.* Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation. *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(4): 649-662

Progress of radiation resistant polypropylene in medical circles

LI Min XIAO Liguang ZHAO Hongkai LIU Yabing

(College of Materail Science and Engineering, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130118, China)

ABSTRACT With the rapid development of radiation sterilization, the radiation resistant polymer for medical use has become a hot research topic in both basic and practical point view. In this paper, the recent progress of medical radiation resistant polypropylene (PP) was reviewed. Not only the radiation degradation mechanism of polypropylene, but also the color change mechanism and the preparation of radiation resistant were involved. The paper focused on the preparation of radiation resistant polypropylene and the challenge in preparation of the medical material and its future development were discussed.

KEYWORDS Polypropylene, γ -rays, Sterilize

CLC TQ325.1