

灭菌剂量下 γ 射线辐照对环烯烃共聚物的影响及机理研究

张 帆^{1,2,3} 季玢琰^{1,2} 沈蓉芳¹ 邢 哲¹ 吴国忠^{1,3}

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(上海科技大学 上海 201210)

摘要 由乙烯和降冰片烯共聚合成的环烯烃共聚物(Cyclic Olefin Copolymer, COC)具有良好的透光性、水蒸气阻隔性,以及生物相容性,适用于医疗器械和药物包装领域。这类 COC 医疗用品通常采用辐照灭菌来确保生物安全性,然而辐射过程会使分子链断裂产生自由基,不可避免地会发生辐射裂解、氧化、变色等现象。因此,探究电离辐射引发的自由基反应导致的 COC 性能变化对 COC 医疗用品的辐照灭菌应用具有重要意义。为了研究辐照灭菌剂量下 COC 的辐射效应,考察了剂量范围内 γ 射线对 COC 的化学结构、自由基信号、玻璃化转变温度、热稳定性、分子量分布、表面性质以及熔融指数的影响。结果显示:在空气中 COC 经辐照产生的自由基浓度随着吸收剂量增大线性增加;随着吸收剂量的增大,包括羰基、羟基类化合物等辐射氧化产物的平均分子量减小,辐射降解占优势;同时 COC 表面亲水性增强,熔融指数增加。辐射导致的分子链断裂以及自由基的氧化反应是 COC 降解的主要原因。

关键词 γ 射线辐照, 环烯烃共聚物, 辐射降解

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302

Effect and mechanism of γ -ray irradiation on cyclic olefin copolymer in the sterilization dose range

ZHANG Fan^{1,2,3} JI Zhenyan^{1,2} SHEN Rongfang¹ XING Zhe¹ WU Guozhong^{1,3}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

Abstract [Background] Cyclic olefin copolymer (COC), synthesized by catalytic copolymerization of ethylene and norbornene, can be applied in medical devices and drug packaging, owing to its many outstanding properties such as good light transmittance, water vapor barrier and biocompatibility. When this type of medical devices or drug package is sterilized by high energy irradiation, COC will inevitably undergo changes such as radiation scission, oxidation, discoloration and so on. It is of great significance to explain the performance change of COC from the free radical reaction initiated by ionization radiation for the radiation sterilization application of COC medical supplies. [Purpose] This study aims to investigate radiation effect of COC in the dose range of radiation sterilization.

国家自然科学基金(No.22176194)资助

第一作者: 张帆, 女, 1995 年出生, 2019 年毕业于山西师范大学, 现为硕士研究生, 高分子化学与物理专业

通信作者: 吴国忠, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn; 邢哲, E-mail: xingzhe@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-01-03, 修回日期: 2022-02-11

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.22176194)

First author: ZHANG Fan, female, born in 1995, graduated from Shanxi Normal University in 2019, master student, focusing on polymer chemistry and physics

Corresponding author: WU Guozhong, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn; XING Zhe, E-mail: xingzhe@sinap.ac.cn

Received date: 2022-01-03, revised date: 2022-02-11

[Methods] Effects of γ -rays on chemical structure, free radical, glass transition temperature, thermal stability, molecular weight distribution, surface properties and melt index of the irradiated COC with the sterilization dose were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis), electron spin resonance spectroscopy (ESRS), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), gel permeation chromatography (GPC), water contact angle (WCA) and melt mass-flow rate measurement. **[Results]** The concentration of free radicals produced by COC irradiation in air increases linearly with the increase of absorbed dose. With the increase of absorbed dose, radiation degradation is dominant, hence the average molecular weight of the radiation oxidation products include carbonyl and hydroxyl compounds decreases, and the surface hydrophilicity is enhanced whilst the melt index is increased. **[Conclusions]** The molecular chain breakage caused by radiation and the reaction between free radicals and oxygen are the main causes of COC degradation.

Key words γ -ray irradiation, Cyclic olefin copolymers, Radiation degradation

环烯烃共聚物(Cyclic Olefin Copolymer, COC)是一种高品质的热塑性塑料,具有良好的化学惰性和生物相容性、透光率高(>90%)、密度小和易加工成型等优点,成为医疗、包装、光学、微电子等领域的创新应用材料^[1-4]。目前,COC已在欧、美等发达国家广泛应用于医疗器具和药物包装,特别是预灌装注射器需求呈增长趋势^[5]。在我国COC的生产和应用都处在起步阶段,对预灌装注射器的需求快速增长。全球的2019冠状病毒病(Corona Virus Disease 2019, COVID-19)疫情对疫苗的旺盛需求更加速了这一趋势^[6]。

医疗器械和药品包装需要进行灭菌处理,以保证生物安全性。辐照灭菌具备无须解析时间、灭菌效率高、无须拆开包装、可连续作业、操作方便等优势,逐渐成为医疗器械的主流灭菌方式^[7-8]。尽管辐照灭菌有效剂量通常小于25 kGy,对未添加辐照稳定剂的聚合物材料而言,仍是不小的挑战^[9-10]。COC分子链由柔性好的乙烯链段和刚性的降冰片烯单元组成,辐照灭菌过程中射线断裂分子链,引发自由基和生色基团,导致降解、变色等性能劣化现象。Kačarević等^[11]在空气中用 γ 射线辐照COC,吸收剂量100~200 kGy,发现辐照后COC中生成了酮类和醛类氧化产物。Šećerov等^[12]发现吸收剂量为500 kGy(辐照灭菌剂量上限的20倍)时,COC分子链发生交联,凝胶含量约23%,玻璃化转变温度 T_g 随吸收剂量增加而上升。Cerrada等^[13]利用10 MeV电子束在空气气氛室温下辐照COC,吸收剂量从34 kGy增加到233 kGy。低吸收剂量时COC以辐射降解为主,吸收剂量高于167 kGy时COC发生支化,并未观察到明显的交联。Barakat等^[14]通过10 MeV电子加速器对添加多酚抗氧化剂的COC辐照,研究发现,吸收剂量低于25 kGy时,COC以降解为主;吸收剂量在25~150 kGy范围内交联占优势;辐照后多

酚抗氧化剂显著减少。Chodur等^[15]研究了电子束辐照对COC热稳定性的影响(吸收剂量25~150 kGy),发现在氧气中辐照对COC的热稳定性影响更显著;辐照交联有抑制氧化的效果;添加酚类抗氧化剂显著提高COC的热氧化稳定性。Barakat等^[16]将COC膜浸泡在药物溶液中72 h后,分析溶液吸光度没有明显变化,认为辐照COC膜产生的降解产物不会进入药物溶液;辐照后COC的表面粗糙度显著增加,且润湿性增强,但没有证据表明润湿性增强会对药物产生吸附影响。文献中,COC辐射效应研究主要关注于 γ 射线和电子束作用下COC的交联和降解现象、抗氧化剂对COC辐射氧化的抑制作用以及辐解产物对药物安全性的影响。迄今未有文献对自由基反应机理和宏观性能进行深入探讨。

本工作从自由基反应机理出发,研究了空气气氛下 γ 射线辐照(辐照灭菌剂量范围)后COC的自由基反应、颜色变化、辐射降解程度以及宏观性能变化。通过傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱、紫外-可见吸收光谱法、电子自旋共振波谱、差示扫描量热分析、热重分析、凝胶渗透色谱、水接触角和熔体质量-流动速率测量等方法对辐照灭菌过程中COC化学结构、自由基、玻璃化转变温度、热稳定性、分子量分布、表面性质以及熔融指数进行测定。从辐射电离产生的自由基反应解释COC的变色、降解以及性能变化,对COC在医疗器材领域的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

环烯烃共聚物为乙烯-降冰片烯共聚物TOPAS COC 5013L-10(图1),降冰片烯摩尔比为46%,购自日本宝理塑料株式会社(Polyplastics)。TOPAS

COC 5013L-10 的玻璃化转变温度为 129.1 °C, 分子量(M_n)为 71 015 g·mol⁻¹。COC 粒料经平板硫化机 180 °C 热压成 1 mm 的薄板。

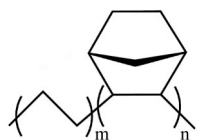


图1 COC (TOPAS 5013)的分子式
Fig.1 Molecular formular of the COC sample (TOPAS 5013)

1.2 γ 射线辐照

使用中国科学院上海应用物理研究所的⁶⁰Co γ 射线源, 活度 4.105 PBq, 在室温空气中照射 COC 样品, 剂量率为 2 kGy·h⁻¹, 总吸收剂量为 2 kGy、4 kGy、8 kGy、14 kGy 和 24 kGy。

1.3 测试与表征

1.3.1 COC 的自由基表征

将 COC 粒料装入直径 5 mm、长度 200 mm 的玻璃管中。采用 X 波段的 JES-FA200 型电顺磁共振波谱仪(Electron Spin Resonance, ESR)进行自由基信号测试。微波频率为 9 100 MHz、功率为 0.001 W。调制频率为 100 kHz, 调制幅度为 0.35 mT, 中心磁场为 324 mT, 扫描宽度为 ± 25 mT。采用 JEOL 标准样品 TEMPOL (1.00×10^{-6} mol·L⁻¹, 以苯为溶剂) 标定样品中自由基浓度。

1.3.2 COC 的化学结构表征

使用 Bruker Tensor 207 型傅里叶-红外光谱仪(Fourier Transform InfraRed, FT-IR)在全反射模式下进行 COC 薄板化学结构表征, 波数范围为 600~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

1.3.3 接触角测试

COC 表面水接触角测试(Water Contact Angle, WCA)使用 Attension Theta 系统进行测试。以 2 μ L 去离子水液滴测定水接触角。每个 COC 薄板样品测量 5 个不同的位置, 并使用平均值以确保结果的准确性。

1.3.4 X 射线光电子能谱表征

采用 PHI-5702 电子能谱仪采集 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 激发源为 Al K α 线。使用 XPS PEAK41 分峰软件对高分辨核壳层能谱图数据进行分峰处理。

1.3.5 COC 的紫外-可见吸收光谱分析

使用 Evolution 200 Thermo Scientific 型紫外可见分光光度计(Ultraviolet - visible spectroscopy, UV-vis)测试辐照前后 COC 样品的吸光度。波长扫

描范围 200~800 nm。

1.3.6 COC 的热性能分析

使用 Netzsch TG 209 F3 型热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)测定 COC 的热稳定性, 测试温度范围 100~800 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 氮气流速 20 mL·min⁻¹。使用 Mettler DSC 3 型差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC)测定 COC 的玻璃化转变温度(T_g), 测试温度范围 30~330 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 氮气流速 50 mL·min⁻¹。

1.3.7 COC 的分子量表征

将辐照前后的 COC 粉末样品在室温下溶于甲苯中, 用 Waters Breeze 2 型凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatography, GPC)测定 COC 分子量。标准样品为 PS, 记录凝胶色谱图和各平均分子量。

1.3.8 COC 的熔融指数测试

用 ZXNR-400A 熔体流动速率仪测定不同吸收剂量 COC 的熔体流动速率(Melting Flow Rate, MFR)。温度设定 260 °C, 载荷 2.16 kg, 记录 30 s 内流过样品的质量, 在每个样品测试 8 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 γ 射线辐照诱导形成自由基的机理

图 2(a) 是不同吸收剂量的 COC 样品的 ESR 谱图。从谱图中可以看到, COC 的 ESR 谱线由对称的三重峰谱线与不对称谱线叠加而成, 其中谱线的不对称部分归因于氧化产生的过氧自由基^[10, 17-21]。说明 COC 经辐照引发的自由基为烷基自由基和过氧自由基。在实验剂量范围内, 自由基浓度随吸收剂量的增加而增大, 从 1.71×10^{17} spins·g⁻¹ 增加到 4.18×10^{18} spins·g⁻¹, 而且在最大剂量时样品中自由基仍未达到饱和。在空气中辐照时, γ 射线切断 COC 分子链中的碳-氢键和碳-碳键, 产生大量的烷基自由基, 其中叔碳位点的碳氢键发生断裂生成的叔碳自由基, 由于空间位阻导致迁移受限难以耦合, 与氧气反应生成过氧自由基, 引发后续系列反应生成酮、醛和羧酸等氧化产物^[22-24]。

图 3 显示了辐照前后 COC 的 ATR-FTIR 光谱变化。波数 1 454 cm⁻¹ 归属于 -CH₂- 弯曲振动, 1 725~1 699 cm⁻¹ 归属于 C=O 伸缩振动, 2 866 cm⁻¹ 和 2 943 cm⁻¹ 分别归属于 -CH₂- 的对称和不对称拉伸振动, 3 900~3 566 cm⁻¹ 归属于 O-H 伸缩振动。未辐照样品中的弱的羰基和羟基特征吸收峰来自热压成型时空气中氧气引起的氧化。在空气中辐照, 氧气分

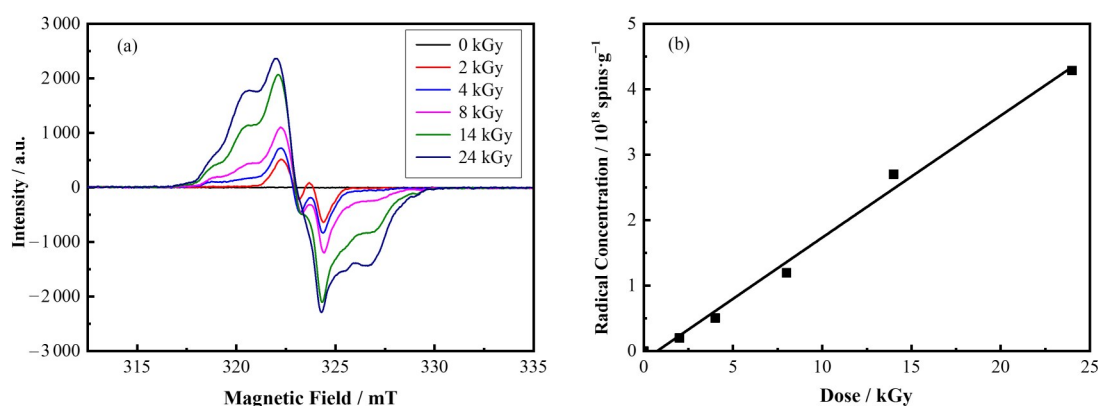


图2 空气中辐照COC的ESR谱(a)及COC的自由基浓度与吸收剂量之间的关系(b)
Fig.2 ESR spectra of COC irradiated in air (a), dependence of free radical concentrations in the irradiated COC samples on absorbed dose (b)

子与COC中自由基反应生成氧化产物,导致羰基和羟基特征吸收峰强度进一步增强,表明空气中辐照后COC中引入了羰基和羟基。

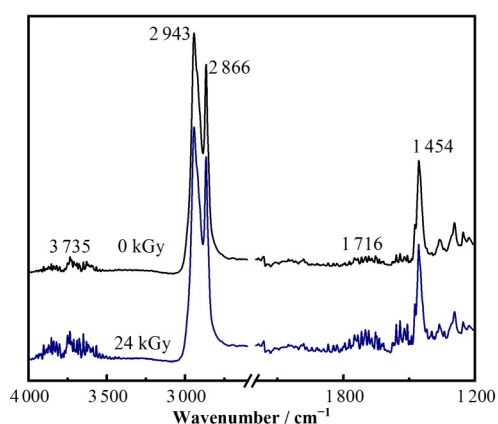


图3 COC在空气中辐照前后的ATR-FTIR光谱
Fig.3 ATR-FTIR spectra of the COC before and after irradiation in air

2.2 γ 辐照对COC吸收波长的影响

辐照前后COC的颜色变化如图4(a)所示,辐照前COC无色透明,辐照后呈现浅黄绿色,而且随着吸收剂量增大,颜色逐渐加深。不同吸收剂量的

COC样品的紫外-可见吸收光谱如图4(b)所示,随着吸收剂量增大,最大吸收波长也从287.57 nm增大到300.98 nm。COC的吸收光谱中多个吸收带叠加,每个吸收带对应特定类型的共轭结构,最大吸收波长红移可以解释为COC在辐照氧化后生成的碳氧双键 $n-\pi^*$ 类型电子跃迁所导致。除此之外,辐照后COC在400 nm附近的紫色光范围内出现新吸收峰,峰强度随着吸收剂量的增加而增强,并在24 kGy时发展为一个清晰的小峰,故COC样品呈现对应的黄绿色。在辐照过程中COC分子链被打断,产生不同种类的自由基,并最终生成不同分子量的氧化产物。因此COC颜色的变化可以认定为由含有碳氧双键结构的生色基团^[21]和由自由基^[25-26]共同导致。

2.3 γ 射线辐照前后表面性能的变化

图5显示了不同吸收剂量COC的XPS谱。COC的XPS中的 C_{1s} 峰分为3个峰^[26],分别位于285.20 eV、286.20 eV和289.80 eV,对应于碳碳单键(C_1)、碳氧单键(C_2)和碳氧双键(C_3)。表1列出了不同吸收剂量的COC表面碳、氧元素比例。辐照后COC表面的化学成分发生变化,随着吸收剂量增

表1 利用XPS光谱测定不同吸收剂量的COC表面碳、氧含量
Table 1 Percentage of carbon and oxygen on the surface of the COC samples with different dose determined by XPS

吸收剂量 Absorbed dose / kGy	元素含量 Element concentration / %		氧碳元素比例 Oxygen-carbon element ratio	定量分析 Quantitative analysis / %		
	C	O		-C-C- (C_1)	-C-O- (C_2)	O-C=O (C_3)
0	93.28	6.72	0.072 0	94.41	3.39	2.20
2	90.40	9.60	0.106 2	93.54	3.23	3.23
4	88.53	11.47	0.129 6	92.86	2.98	4.16
8	88.41	11.59	0.131 1	92.80	3.03	4.17
14	88.19	11.81	0.133 9	92.05	3.90	4.05
24	87.40	12.60	0.144 2	88.39	6.67	4.94

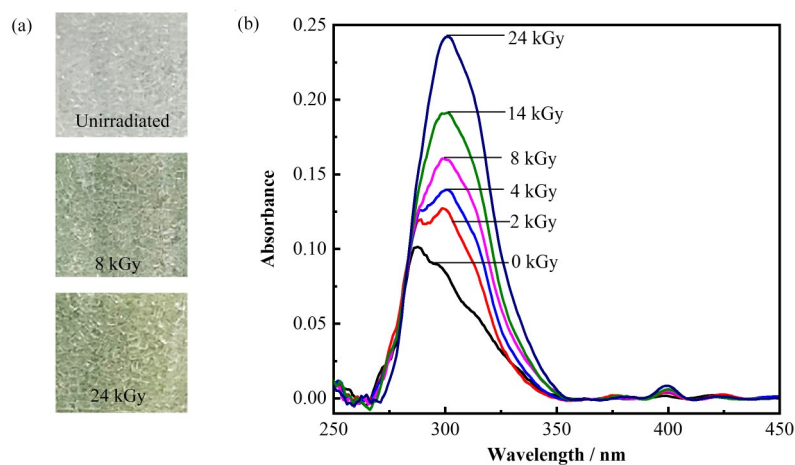


图4 在室温空气中COC辐照前后的颜色变化(a)和紫外-可见吸收光谱变化(b)
Fig.4 Changes in color (a) and UV-visible absorption spectra (b) of COC before and after irradiation with different doses in air at room temperature

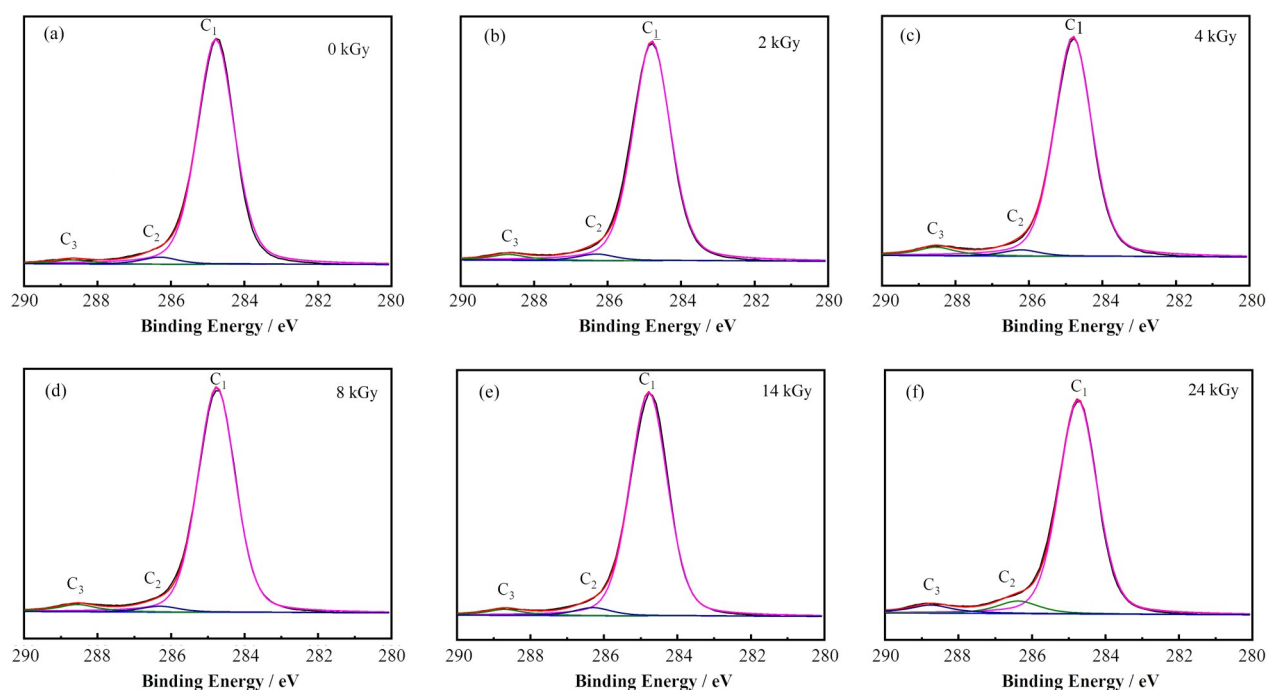


图5 室温空气环境下COC的XPS谱随辐照吸收剂量的变化
(a) 0 kGy, (b) 2 kGy, (c) 4 kGy, (d) 8 kGy, (e) 14 kGy, (f) 24 kGy
Fig.5 Variations of the XPS spectra of the irradiated COC samples with absorbed dose in air at room temperature
(a) 0 kGy, (b) 2 kGy, (c) 4 kGy, (d) 8 kGy, (e) 14 kGy, (f) 24 kGy

加, C_2 和 C_3 峰的强度增加。 γ 射线切断碳-氢键和碳-碳键, 产生烷基类自由基; 在有氧条件下氧分子与自由基迅速反应生成过氧自由基, 并进一步转化为分子链较短的含氧产物, 导致碳-氧单键和碳-氧双键含量增加, 表面 O/C 值升高。

对辐照前后 COC 样品表面进行水接触角测试考察 COC 亲水性变化, 结果如图 6 所示。接触角主要取决于表面粗糙度和表面极性, 选每一样板的 5 个位置进行测试, 减少样品表面测试位点差异所带来的误差。随着吸收剂量增大, 样品表面的水接触

角逐渐减小, 24 kGy 时, 接触角降低了 8.28%。由于辐照前后 COC 样品表面粗糙度无显著变化, 表明辐照后 COC 样品表面极性增强导致水接触角减小。辐照氧化产物有助于提升 COC 的表面亲水性。

2.4 γ 辐照对 COC 热稳定性的影响

图 7(a) 是不同吸收剂量的 COC 样品的 DSC 曲线。随吸收剂量增加, 辐照 COC 的玻璃化转变温度呈下降趋势, 从 129.1 $^{\circ}\text{C}$ 降到 126.1 $^{\circ}\text{C}$ 。辐照过程中由于辐射降解, COC 分子量减小, 分子链运动能力

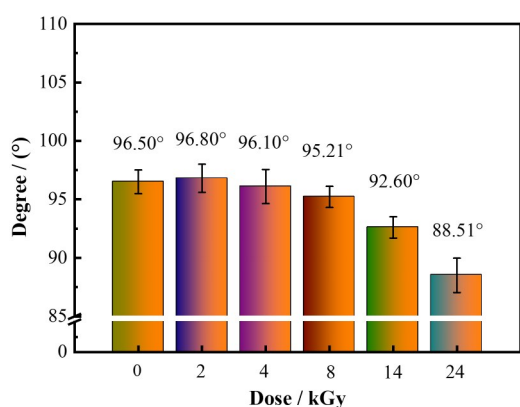
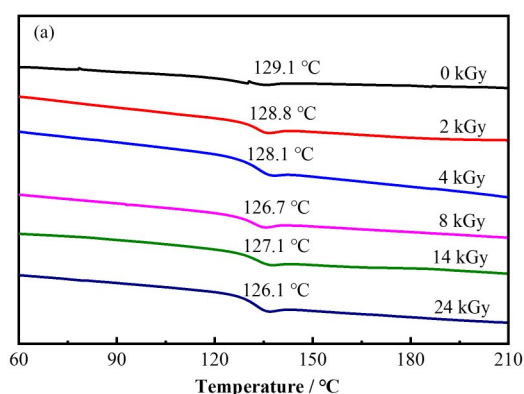


图6 吸收剂量对COC样品表面水接触角的影响

Fig.6 Effect of absorbed dose on the surface water contact angle of the irradiated COC samples

增强,引起玻璃化转变温度降低^[27-30]。图7(b)为COC样品的TG曲线,呈现为一级失重台阶。辐照后样品的初始分解温度(失重5%对应的分解温度,



$T_{loss, 5\%}$)由未辐照时的427.0 °C下降到了24 kGy时的423.2 °C,变化幅度较小。整体来看,实验剂量范围内 γ 辐照对COC的热稳定性能影响较小。

2.5 γ 辐照对COC分子量变化和黏度的影响

对辐照前后样品进行GPC测试,结果如图8(a)所示。随着吸收剂量增加,COC的数均分子量 $\overline{M}_n$ 、重均分子量 $\overline{M}_w$ 和峰值分子量 M_p 都呈现下降趋势,表2列出辐照前后COC的峰值、数均和重均分子量数值。当吸收剂量为24 kGy时,COC的峰值分子量从 $1.11 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 下降到 $9.71 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,为初始值的87.48%。在辐照中COC分子链断裂生成链自由基,自由基向小分子转移,导致分子量降低;或者自由基与氧气接触反应,生成过氧自由基,并进一步反应生成过氧化物、氢过氧化物和氧化物,导致分子量降低。

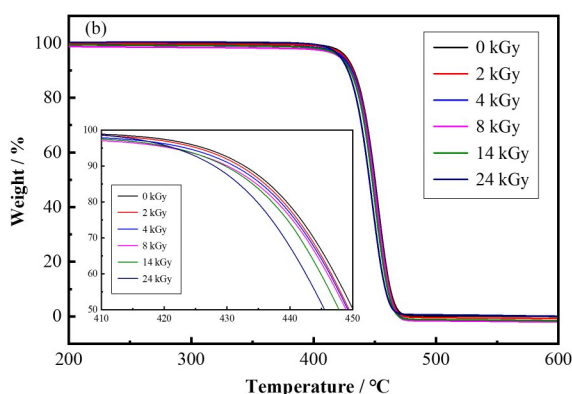


图7 COC样品辐照不同吸收剂量后的DSC (a)和TG (b)图谱变化

Fig.7 Changes of DSC (a) and TG (b) spectra of irradiated COC with absorbed doses

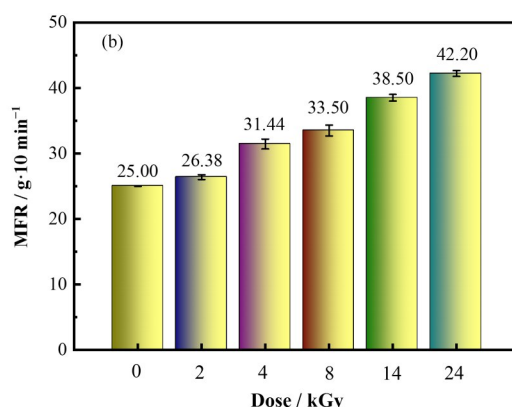
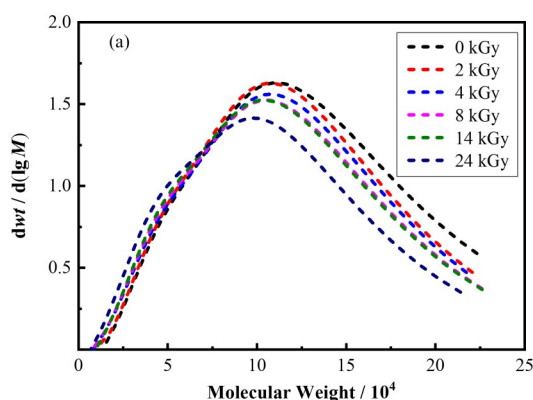


图8 不同吸收剂量COC的分子量分布(a)和熔融指数变化(b)

Fig.8 Changes of molecular weight distribution (a) and melt index (b) of the irradiated COC with different absorbed doses

为进一步探究辐照对COC降解程度的影响,测试了COC的熔融指数,如图8(b)所示。辐照后样品的熔融指数与分子量和分子链支化程度有关,分子量越大、分子链支化程度越高,熔融指数越小。COC

在未辐照时的熔融指数为25.00 g/10 min。辐照后COC的熔融指数随吸收剂量的增加而增大,24 kGy时熔融指数升高到42.20 g/10 min。辐照COC的熔体流动性增强,说明COC辐照裂解趋势明显。

表2 不同吸收剂量辐照COC的分子量
Table 2 Molecular weight of the irradiated COC with different absorbed dose

吸收剂量 / kGy	M_p / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_n$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	1.11×10^5	7.10×10^4	9.85×10^4
2	1.16×10^5	6.13×10^4	9.18×10^4
4	1.05×10^5	6.72×10^4	9.50×10^4
8	1.04×10^5	6.01×10^4	9.00×10^4
14	1.04×10^5	6.11×10^4	8.98×10^4
24	9.71×10^4	5.23×10^4	8.23×10^4

3 结语

1)COC经过 ^{60}Co 源辐照,产生大量自由基,吸收剂量为24 kGy时,自由基浓度可达到 $4.18 \times 10^{18} \text{ spins} \cdot \text{g}^{-1}$ 。辐射导致的分子链断裂和自由基与氧气的反应是COC降解的主要原因。

2)COC被辐照后颜色变化明显,从无色变为黄绿色;有氧条件下辐照生成的含氧产物使COC表面极性增强,更易被水浸润。

3) COC在 γ 射线辐照后,吸收剂量24 kGy时,数均分子量降低到辐照前的73.66%,熔融指数上升68.80%,裂解较为明显。

在辐照灭菌剂量范围内,COC表面的氧含量、颜色、平均分子量受到较大影响。明显的颜色变化会使得COC的应用受到限制。故建议COC医疗器械辐照灭菌过程中,通过退火消除自由基,减弱降解程度,COC中添加抗氧化剂改善辐射致色。

作者贡献声明 张帆、邢哲、吴国忠设计实验方案并撰写初稿;张帆、季琰琰进行了实验;张帆、季琰琰、沈蓉芳对实验数据进行了表征和分析;邢哲和吴国忠对初稿进行了修改。所有作者都对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- Lamonte R R, McNally D. Uses and processing of cyclic olefin copolymers[J]. *Plastics Engineering Connecticut*, 2000, **56**(6): 51 - 55.
- Khanarian G. Optical properties of cyclic olefin copolymers[J]. *Optical Engineering*, 2001, **40**: 1024 - 1029. DOI: 10.1117/1.1369411.
- Shin J Y, Park J Y, Liu C Y, *et al.* Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2005, **77**(5): 801 - 814. DOI: 10.1351/pac200577050801.
- Henry H, Gilliot S, Genay S, *et al.* Stability of 1-unit/mL insulin aspart solution in cyclic olefin copolymer vials

and polypropylene syringes[J]. *American Journal of Health-System Pharmacy*, 2021: zxab484. DOI: 10.1093/ajhp/zxab484.

- 李秀洁. 环烯烃共聚物助力应对疫苗瓶潜在短缺[J]. *中国石油和化工*, 2021(2): 64 - 66.
LI Xiujie. Cyclic olefin copolymers help address potential vaccine bottle shortage[J]. *China Petroleum and Chemical Industry*, 2021(2): 64 - 66.
- 郑宁来. 首届环状聚烯烃技术论坛举行[J]. *合成材料老化与应用*, 2021, **50**(5): 194 - 195. DOI: 10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2021.05.066.
ZHENG Ninglai. The first cyclic polyolefin technology forum was held[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2021, **50**(5): 194 - 195. DOI: 10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2021.05.066.
- 李峰. 高端医用耐伽马射线透明料开发的探讨[J]. *山东化工*, 2021, **50**(10): 105 - 106. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2021.10.034.
LI Feng. Discussion on the development of high end medical gamma ray resistant transparent material[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, **50**(10): 105 - 106. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2021.10.034.
- Haji-Saeid M, Sampa M H O, Chmielewski A G. Radiation treatment for sterilization of packaging materials[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, **76** (8 - 9): 1535 - 1541. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2007.02.068.
- 龚频, 汤晓斌, 陈达. 医疗保健产品辐照灭菌剂量设定方法的选择策略[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2014, **32** (5): 050204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rrj.32.050204.
GONG Pin, TANG Xiaobin, CHEN Da. Strategy of choosing radiation sterilization dose setting methods for health care products[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2014, **32**(5): 050204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rrj.32.050204.
- Silva P, Albano C, Perera R. EPR study of the formation of radicals in PP with antioxidants irradiated with gamma rays[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, **265**(1): 300 - 304. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.08.063.
- Kačarević-Popović Z M, Bojana Š, Marinović-Cincović M T, *et al.* Modification of ethylene-norbornene copolymer by gamma irradiation[J]. *Hemijska Industrija*, 2006, **60**(11 - 12): 311.
- Scaronerov B, Marinovi-Cincovi M, Popovi S, *et al.* Characterization of gamma irradiated ethylene-

- norbornene copolymer using FTIR, UV-vis and DSC techniques[J]. *Polymer Bulletin*, 2008, **60**(2 - 3): 313 - 322. DOI: 10.1007/s00289-007-0867-5.
- 13 Cerrada M L, Hermida I, Benavente R, *et al.* Branching and rheological behavior after electron irradiation in metallocene ethylene-co-norbornene copolymers[J]. *Polymer Testing*, 2011, **30**(1): 35 - 42. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.10.006.
 - 14 Barakat H, Aymes-Chodur C, Saunier J, *et al.* Effect of electron beam radio sterilization on cyclic olefin copolymers used as pharmaceutical storage materials[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **84**: 223 - 231. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.05.006.
 - 15 Aymes-Chodur C, Sghaier M, Yagoubi N. Thermo-oxidative stability of electron beam irradiated ethylene norbornene copolymer[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, **118**: 128 - 132. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.05.010.
 - 16 Barakat H, Saunier J, Aymes Chodur C, *et al.* Modification of a cyclo-olefin surface by radio-sterilization: is there any effect on the interaction with drug solutions? [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, **456**(1): 212 - 222. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.07.065.
 - 17 Fel E, Khrouz L, Massardier V, *et al.* Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins Part 1: identification and quantification of radicals using electron paramagnetic resonance[J]. *Polymer*, 2015, **77**: 278 - 288. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.046.
 - 18 Reyes J, Albano C, Claro M, *et al.* Electron spin resonance studies on PS, PP and PS/PP blends under gamma irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **67**(3 - 4): 453 - 457. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00084-7.
 - 19 Williams J L, Dunn T S, Sugg H, *et al.* Radiation stability of polypropylene[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1977, **9**(4 - 6): 445 - 454. DOI: 10.1016/0146-5724(77)90160-1.
 - 20 Silva P, Albano C, Perera R, *et al.* An electron paramagnetic resonance study of PP and PP/SBS blends irradiated with gamma rays[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, **226**(3): 320 - 326. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.05.035.
 - 21 Mowery D M, Assink R A, Derzon D K, *et al.* Solid-state ¹³C NMR investigation of the oxidative degradation of selectively labeled polypropylene by thermal aging and γ -irradiation[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(12): 5035 - 5046. DOI: 10.1021/ma047381b.
 - 22 Rivaton A, Lalande D, Gardette J L. Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, **222**(1 - 2): 187 - 200. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.02.012.
 - 23 王亨缙. 聚烯烃的辐射效应及其流变行为研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2018.
WANG Hengti. Investigation on radiation effects and the related rheology behaviors of polyolefin[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences), 2018.
 - 24 Nouh S A. Color changes in gamma irradiated CR-39 and makrofol nuclear track detectors[J]. *Particle Physics Insights*, 2010: 1 - 7. DOI: 10.4137/ppi.s3705.
 - 25 汪辉亮. 耐辐射致色聚烯烃的研究[J]. *化学研究*, 2000, **11**(4): 19 - 23. DOI: 10.14002/j.hxya.2000.04.007.
WANG Huiliang. Research of polyolefines resistance to radiation-induced discoloration[J]. *Chemical Researches*, 2000, **11**(4): 19 - 23. DOI: 10.14002/j.hxya.2000.04.007.
 - 26 Kömmling A, Chatzigiannakis E, Beckmann J, *et al.* Discoloration effects of high-dose γ -irradiation and long-term thermal aging of (U)HMW-PE[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2017, **2017**: 1362491. DOI: 10.1155/2017/1362491.
 - 27 Barakat H, Saunier J, Aymes Chodur C, *et al.* Modification of a cyclo-olefin surface by radio-sterilization: is there any effect on the interaction with drug solutions? [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, **456**(1): 212 - 222. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.07.065.
 - 28 Kumar G, Prabhu K N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, **133**(2): 61 - 89. DOI: 10.1016/j.cis.2007.04.009.
 - 29 Murakami T, Kuroda S I, Osawa Z. Dynamics of polymeric solid surfaces treated by oxygen plasma: plasma-induced increases in surface molecular mobility of polystyrene[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **200**(1): 192 - 194. DOI: 10.1006/jcis.1997.5276.
 - 30 Liu C Y, Yu J, Sun X H, *et al.* Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**(2): 197 - 205. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00089-2.