

방사선 멸균에 의한 폴리프로필렌의 분해와 이들의 안정화

강 길 선 · 이 진 호 · 이 해 방

1. 서 론

다가오는 21세기에는 수명의 고령화에 따라서 인구의 수도 증가하고 필연적으로 동반되는 의료보전에 대한 관심의 고조와 함께 각종 질환도 자연히 증가하게 되어 국민들의 의료비 지출은 증가하게 된다. 이러한 면에서 볼 때, 약학 및 플라스틱 공업 등을 위시한 화학공업들은 이들 의료분야에는 필수적인 요소가 될 수 밖에 없고, 실제로 고분자 재료의 의료용 재료로서의 사용은 초창기에 금속 요업재료로 이루어져 있던 의료용 기구들을 혁신적으로 대체시켜 나가고 있다.¹⁻⁴

현재 의료용 기기, 용구 등의 병원 내에서의 세균 및 바이러스 등의 감염에 대하여 심각한 문제가 되고 있어서 고분자 재료를 사용한 일회용 의료용 용구의 중요성이 점점 고조되고 있다. 이들 일회용 의료용 용구는 기본적으로 감염방지를 주된 목적으로 하고 있고 더불어 특수한 분야에서도 사용될 수 있는 이른바 넓은 범위에서 사용될 수 있는 조건을 구비하여야 이들 제품의 의미가 있고, 또

한 이들의 제품들이 비록 일회용이라 하더라도 각각 요구되는 특성에 따라서 요구되는 성능과 가치의 최적화가 뒤따라야 한다는 점이 중요한 특성이다. 이들의 필요한 조건은 소재 자체의 성질, 생체에 미치는 영향, 생체에서 받는 영향 등, 특히 각 제품들이 무균상태로 유지되어야 하기 때문에 멸균 가능한 성질이 의료용 재료로서 필수적인 성질이다.^{5,6}

멸균법을 검토해 보면 약 100여년 전으로 거슬러 올라



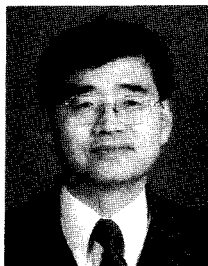
이진호

- 1979 한양대학교 화학공학과(학사)
- 1981 서울대학교 화학공학과(석사)
- 1982~1984 KIST 고분자재료연구소
- 1984~1988 University of Utah 재료공학과(박사)
- 1988~1993 한국화학연구소 생체의료고분자연구실, 선임연구원
- 1993~현재 한남대학교 고분자학과, 부교수



강길선

- 1981 인하대학교 고분자공학과(학사)
- 1985 인하대학교 고분자공학과(석사)
- 1987~1998 한국화학연구소 생체의료고분자연구실, 선임연구원
- 1991~1995 The University of Iowa, 생체의료공학과(박사)
- 1998~현재 전북대학교 고분자공학과



이해방

- 1964 동국대학교 화학과(학사)
- 1966 동국대학교 화학과(석사)
- 1974 University of Utah, 재료공학과(박사)
- 1974~1976 University of North Carolina, 치과대학
- 1975~1984 Milton Roy사, Lord사, Kendall사, 책임연구원
- 1984~현재 한국화학연구소, 생체의료고분자연구실, 책임연구원

Degradation of Polypropylene by Gamma Radiation Sterilization and Its Stabilization

전북대학교 고분자공학과(Gilson Khang, Department of Polymer Sci. & Tech., Chonbuk Nat'l Univ., Dukjin, Chonju 561-756, Korea)

한남대학교 고분자공학과(Jin Ho Lee, Department of Macromol. Sci., Hannam Univ., 133 Ojeong Dong, Daedeog Ku, Taejon 300-791, Korea)

한국화학연구소 생체의료고분자연구실(Hai Bang Lee, Biomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusung, Taejon 305-606, Korea)

하지만 현재 상업적 규모로 이용되고 있는 것은 고압중기
 멸균법, ethylene oxide gas (EOG) 멸균법 및 방사선
 멸균법 등으로 확립된 것은 약 30-50년 전이다.^{7,8} 여기
 서 EOG법은 건조상태를 필요로 하고 내열성이 결핍된
 재료부터 일회용 의료용구의 멸균에 이르기까지 넓게 이용
 되고 있지만 근래에 들어서 EOG의 독성을 피하고 또한
 의료용구 제조공장의 자동화와 멸균상태의 정도 관리를 추
 구하기 위하여 방사선 멸균법의 이용이 확대되고 있다.^{9,10}

전보에 멸균법과 고분자재료의 영향, 방사선 멸균의 개
 요, 방사선이 고분자에 미치는 영향, 방사선 멸균의 장점
 및 단점, 그리고 의료용 PVC 재료에 대한 방사선 멸균의
 영향과 이들의 안정화 연구동향에 대하여 살펴보았다.¹¹

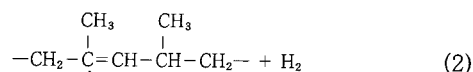
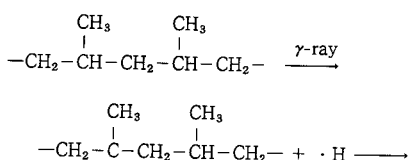
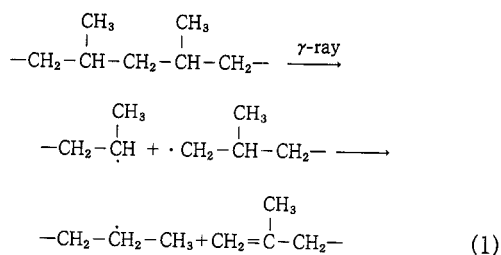
본고에서는 의료용 수지로서 가장 많이 사용되는 수지
 의 하나인 폴리프로필렌(PP)에 방사선 멸균을 행하였을
 때 분해거동과 이들의 안정화 연구동향에 대하여 고찰하
 고자 한다.

2. 방사선 멸균에 의한 PP의 분해거동

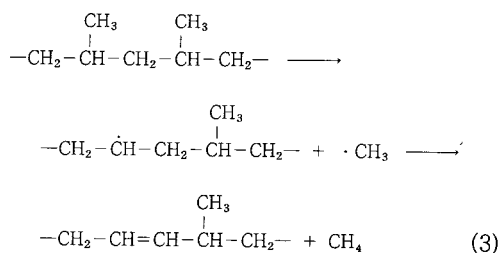
2.1 PP의 방사선에 의한 영향

일단의 고분자들에 방사선이 조사되면 각 고분자연쇄
 중에서 활성종이 생성되는데 예를 들면 라디칼, 이온 등
 이 이들의 부류에 속한다. 이러한 활성종 등은 서로 반응
 들을 일으키며 최종 반응물로는 가교결합, 분해 및 이중
 결합 등이 생성되고 이는 공기 중에 존재하는 산소에 의
 하여 더욱 더 가속된다. 특히 주사기 실린지 및 대부분의
 의료용구 제조에 이용되는 PP에 멸균을 목적으로 방사
 선을 조사하면 다음과 같은 반응 등이 일어난다.^{12,13}

방사선이 조사되면 제일 처음 일어나는 반응이 PP 내
 의 C-C 결합의 분해식 (1)이 일어나고 3° 탄소에 C-H
 결합의 분해식 (2)가 동반된다.^{14,15}

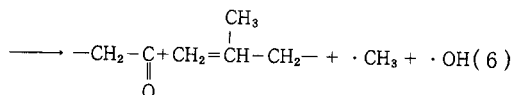
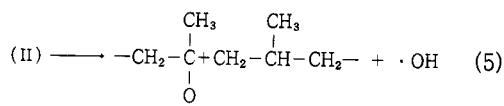
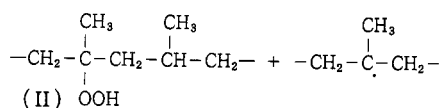
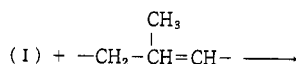
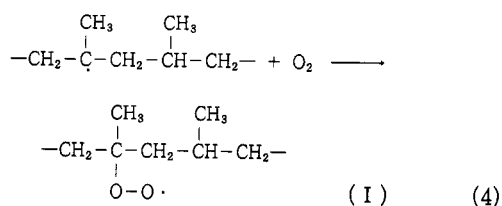


또한 이들에 H₂ 가스만이 발생하는 것이 아니고, CH₄
 가스가 동시에 발생한다고도 보고하고 있다.¹⁶ (식 (3)
 G(H₂)=2.7, G(CH₄)=0.08)



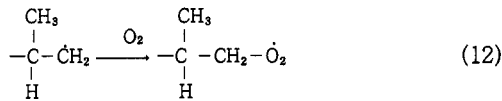
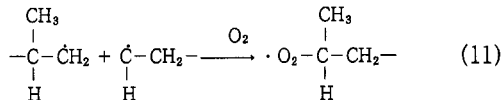
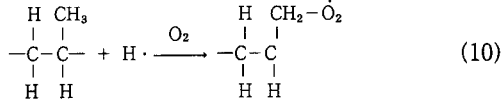
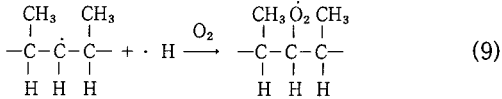
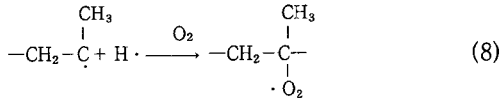
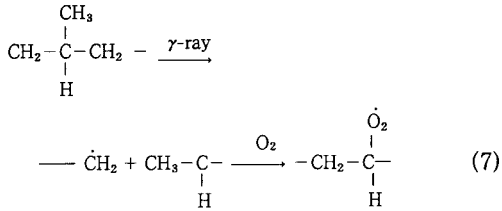
(1)식과 (2)식의 비교 즉, PP 주쇄의 분해와 H₂ 가
 스 발생량의 G 수치를 비교해 보면 (G(H₂)=2.7) 주쇄
 분해(G=0.64)보다 약 4배 정도 우세하게 일어남을 알
 수 있다.

공기 중에서는 이들 PP 주쇄 중에 생성된 라디칼들이
 산소와 반응하여 다음 (5), (6)과 같은 최종 반응물인
 ketone기와 aldehyde기가 생성된다.

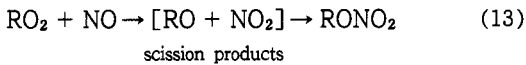


이러한 peroxy 라디칼들의 생성은 ESR 등의 측정으
 로 확인할 수 있다.¹⁷

(4)와 (5) 반응 사이에는 다음과 같은 여러 반응들이
 발생할 수 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁻²⁰



또한 이들 O₂-PP 중에는 대기 중의 NO 또는 NO₂ 가스와 신속히 반응한다는 (식 13) 보고도 있다.^{21,22}



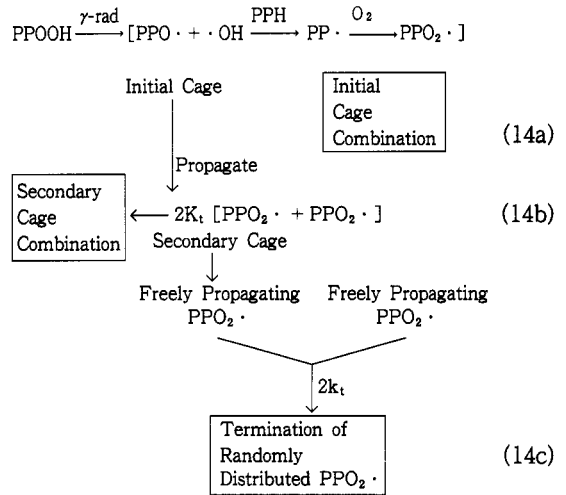
이러한 peroxide 끼리의 반응은 반응 (14)와 같이 대별될 수 있는데 이들 반응의 90% 이상이 첫 번째 cage에서 화합이 일어나며 (14a, initial cage combination) 4%가 두 번째에서 반응이 (14b, secondary cage combination), 나머지가 다른 peroxy radical과 종결반응을 일으키는 것으로 나타나고 있다(14c, termination of randomly distributed PPO₂).²³

결과적으로 이러한 반응들은 PP의 물성을 저하시키고 ketone기, aldehyde기 등의 악취 생성의 원인이 되며 주사기 내용물의 pH를 높이는 결과도 유발되고 황변하게 되어 고유의 물성이 변화하는 등 특히 PP제 주사기 flange 부분에 위화가 집중되어 기계적 물성이 약화되어 부스러지는 등의 문제점이 야기된다.

따라서 이러한 문제들을 해결하기 위하여 여러 가지 연구들이 시도되고 있다. 크게 대별하면 다음과 같다.

- (1) 새로운 산화방지제의 합성
- (2) PP의 morphology의 조절 방법
- (3) 가교제의 첨가

산화방지제의 첨가 배합방법은 내방사선성이 강한 관능기인 방향족 화합물과 epoxy 또는 oxirane, ester기 등을 함유하는 화합물들을 혼련하는 방법으로서 일반적으로 사용되는 산화방지제 (BHT 등) 및 HALS (hindered amine light stabilizer) 계통의 것이 첨가 배합된다.²⁴ 대표적인 것으로 Ciba-Geigy사의 IRGANOX계, IRGAFOS 계통의 것이 많이 쓰이고 있다.²⁵ 그리고 원천적인 방법으로서 PP의 결정구조를 조절하여 즉, PP의 morphology를 디자인하는데 필요한 제반 기초지식을 확립하는 방법들도 연구되고 있으며, 마지막 방법으로는 다기능성 가교제를 첨가 배합하여 방사선 조사시 PP의 분해가 일어나는 것을 방지하고 high energy인 방사선 조사를 이용하여 분해된 PP주쇄를 가교화하는 방법도 제안되고 있으나²⁶ 이들의 방법들은 가교제의 첨가시 MI (melt index)의 감소 등으로 인하여 melt rheology의 변형 등으로 인하여 제한적으로 쓰이고 있을 뿐이다. 다음에는 이들의 연구동향을 설명하였다.



2.2 의료용 PP의 형태학적 측면으로 본 방사선에 대한 안정화

Isotactic PP는 자체가 갖고 있는 결정성의 유용함 때문에 널리 쓰이고 있고 이들의 결정형태는 가공의 여러 형태에 따라서 -melt의 가열온도 및 용융상태의 냉각속도 등- 결정구조가 여러 형태로 나타난다는 것은 이미 주지의 사실이다.^{27,28} 예를 들면 용융상태의 PP를 서냉시키면 monoclinic unit cell이 생성되고, 급냉시키면 paracrystalline smectic 구조로 변형되며, 기타 여러 가지 조건에 따라서 여러 가지 형태의 결정이 생성된다. 이러한 결정들은 lamellar 구조들을 거쳐서 다시 비결정 영

역과 결정영역으로 구별되며 매크로적인 결정 성질이 나타난다.

이들의 결정형태를 대별하면 다음과 같다.

(1) α -Modification(monoclinic crystalline)²⁹

(2) β -Modification(hexagonal crystalline)³⁰

(3) γ -Modification(triclinic crystalline)³¹

(4) Paracrystalline smectic modification(pseudo-hexagonal crystalline)^{28,32}

또한 structural morphology, 광학특성, 용융특성, PP의 spherulite의 성장률 등에 따라 다음과 같은 네 가지 형태의 구정(spherulitic morphology)으로 구별하였다.³³

(1) Type I spherulite(monoclinic crystallines)

(2) Type II spherulite(monoclinic crystallines)

(3) Mixed type spherulite(monoclinic crystallines)

(4) Type III spherulite(hexagonal crystallines)

(5) Type IV spherulite(hexagonal crystallines)

이들 구정들의 대표적인 차이점은 밀도가 틀리며 X-ray diffraction도 모두 상이하다는 점이다.

일반 물성은 그들의 분자구조(tacticity, 가교도, 분자량, 중량평균 분자량 및 supramolecular 구조-구정의 크기, 결정의 분배, 결정/무정간의 계면성질, 구정의 구조 등)에 따라 달라진다. 즉 microstructure와 macrostructure에 따라 달라지는데 같은 조건의 microstructure에 따라서도 가공조건인 외부압력과 외부온도에 따라서 macrostructure가 틀려지고 따라서 인장강도와 신도 등의 고체 물성이 달라진다.

예를 들어 200 μm 의 두께를 갖는 PP에 있어서 이들의 가공온도를 200 $^{\circ}\text{C}$ (A), 180 $^{\circ}\text{C}$ (B) 및 170 $^{\circ}\text{C}$ (C)로 하고 이들을 급냉시켰을 때 이들의 구정 크기는 가열온도가 높을수록 작았으며 가열온도가 낮을수록 큰 경향을 보였다. 이들에 따른 각 물성의 수치를 표 1에 나타내었다.³³⁻⁴¹ 또한 탄성율과 항복신도, 파단신도, 인장강도 등에 따라서도 큰 차이를 보이고 있으며 특히 이들에 각각 방사선을 조사하였을 때 이들의 임계 방사선량이 서로 상이함도 나타나고 있어(그림 1) 이들의 가공온도 등의 가공조건이 구정 등의 형상에 영향을 미치고 또한 이들이 내방사선성에 결정적으로 영향을 미친다는 것으로 시사하는 바가 크다.

결정-무정형간의 내방사선성에 대하여도 영향을 많이 미치는 것으로 나타나고 있다. Nishimoto 등은^{36,38} 무정형 분율(amorphous fraction, f_a)이 서로 다른 PP와 PP-PE 공중합체를 선정하여 이들의 내방사선성을 측정 한 결과 표 2와 같다고 보고하였다. 즉, 무정형 분율이 많을수록 C-C 결합간의 주쇄 절단량은 더 많고, 또한 ketone기의 생성율도 동시에 많아지나 반대로 임계 방사선량 D_c 는 무정형 분율이 많은 PP-PE 공중합체가 높은 것으로 나타나고 있다. 이러한 이유들은 PP의 방사선에

표 1. PP와 가공조건에 따른 재반물성과 이들의 내방사선성

sample film	(A)	(B)	(C)
가공온도 ($^{\circ}\text{C}$)	200	180	170
결정화도 (%)	40.3	40.6	42.9
구정 크기	小 \longrightarrow 大		
Modulus (kg/mm^2)	40.0	51.6	78.9
항복신도 (kg/mm^2)	1.90	2.49	3.56
파단신도 (%)	1110	1080	980
인장강도 (kg/mm^2)	4.76	4.86	4.33
임계 방사선량 D_c (Mrad)	5.3	3.6	0.7

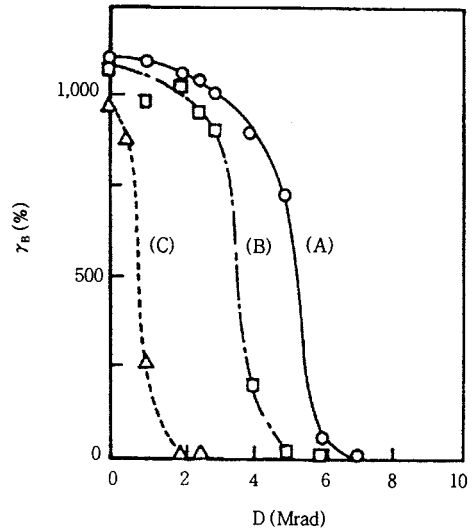


그림 1. PP의 가공조건에 따른 내방사선성의 영향(표 1참조).

표 2. PP에 방사선 조사후의 임계 방사선량, 주쇄 절단량 및 ketone기의 생성율

	PP 단일중합체	PP-PE 공중합체
무정분율 f_a	0.56	0.74
임계 방사선량 D_c /Mrad	1.9	7.1
주쇄의 절단	air 6.1	22.7
(-C bond/ μmole)	in vacuo 1.3	4.5
Ketone기의 생성	air 4.6	59.1
(group/ μmole)	in vacuo 0.0	0.0

의한 산화반응은 산소의 확산속도에 의하여 결정 영역보다는 무정형 영역에서 우선적으로 일어난다고 보고 있고 그러나 이들 산화가 일어난 무정형 영역에서의 물성의 열화는 차이가 거의 나지 않는다고 주장하고 있다. 또한 산화율이 적다하더라도 결정과 무정 영역의 boundary region에서 일어나는 산화는 물성 저하에 결정적인 역할을 한다는 'Achilles heel theory'를 주장하기도 하였다(그림 2).¹⁶ 이상 분자 형태학적인 PP의 내방사선화에 대하여 고찰해 보았는데 내방사선성의 향상은 결정의 크기가 작을수록, 무정형의 분율이 많을수록, 그리고 결정과 무정 영역의 경계에서의 'tie molecule'이 많을수록 증가하는 것

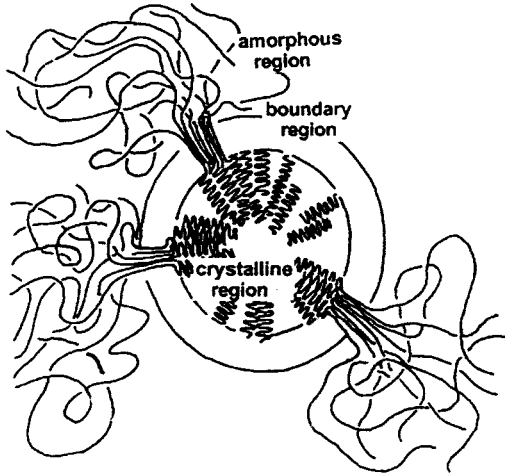


그림 2. 방사선 멸균에 의한 산화반응에 있어 PP의 결정 영역과 무정형 영역의 모식도.

로 나타나 실제 생산에 있어서 고려되어야할 인자이다.

2.3 의료용 PP의 첨가제 측면으로 본 방사선에 대한 안정화

의료용 PP에 내방사선성을 부여하기 위한 방법 중 첨가제를 배합 처방하는 방법은 다음과 같이 대별될 수 있다.

(1) 무정형 부분이 많이 생성되게 hydrocarbon oil 들을 첨가 배합하거나^{42,43} 무정형 고분자를 특히 PP와 다른 olefin들과 공중합체를 첨가 배합하는 방법 등으로서 이는 앞 절에서 설명된 바와 같이 결정과 무정형 사이의 'tie molecule'이 많이 생성되게 하는 방법이다. 그러나 이러한 방법으로는 인장강도 등의 여타 물성의 저하에 있어 결정형 고분자보다는 내방사선성이 강하게 나타나나 무정형 부분의 산소에 의한 산화반응이 많이 일어나 즉 ketone기 등의 발색단 등이 많이 생성되어 황변하는 등의 색깔 변화가 더욱 심해진다. 따라서 이 방법도 제한적인 방법이다.

(2) Hindered amine이나 phosphite 등을 함유하는 새로운 산화방지제를 합성하는 방법으로서 대부분의 특허를 점유하고 있다.⁴⁶⁻⁵⁴ 이러한 방법들은 합성 시간의 소요가 장기간 요구되며 녹는 온도, 독성 등의 제반물성을 모두 구비하여야 하므로 기업의 투자로서는 위험요소가 많은 것은 사실이다.

(3) Benzophenone류 등의 광증감제를 첨가하여 이들 화합물이 방사선의 높은 에너지를 흡수하는 방법이다.^{55,56}

(4) 다환화합물을 배합 처방하는 방법으로서 여기된 에너지를 방향환이 흡수하는 방법이다.⁵⁷⁻⁶¹

(5) 2.1절의 식 (1)부터 (14)까지의 여러 산화반응시에 중국에는 주쇄절단 등으로 야기되는 물성저하를 방지하기 위하여 가교제를 첨가 배합하는 방법들이 많이 쓰이고 있으나^{11-13,62} 이들 방법은 가공시에 MI의 저하 등

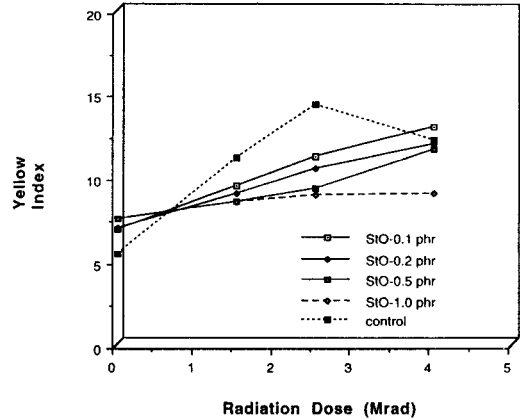


그림 3. StO가 배합된 PP에 있어서 방사선 조사후의 색도 변화.

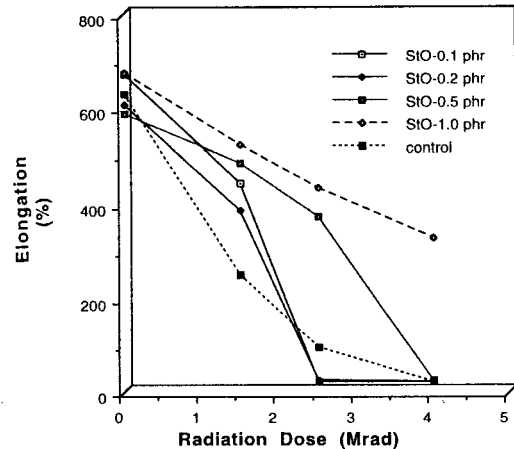


그림 4. StO가 배합된 PP에 있어서 방사선 조사후의 신도 변화.

으로 인한 가공성의 난이도 등을 미리 조절해야 하는 등의 난점이 있다. 주로 쓰이는 가교제의 종류로는 아크릴계통으로 tetramethylolmethanetetraacrylate, trimethylolmethanetriacrylate, triallylisocyanurate, triallylcyanurate, polyethyleneglycoldiacrylate, diallylmethacrylate, trimethylolpropanetriacrylate, tripropyleneglycoldiacrylate, pentaerythritoltriacrylate, divinylbenzene, dipentacrylthritolhexacrylate, 1,6-hexandiolacrylate, 1,4-butandiolacrylate 및 neopentylglycoldiacrylate 등이 사용된다.

그림 3에는 stilbeneoxide(StO)를 배합한 PP에 방사선을 조사한 후에 색도(YI, yellow index) 변화를 나타낸 것으로서 StO의 함량이 증가할수록 색도 변화가 적음을 보여 내방사선성이 증가함을 알 수 있었고, 신도에 있어서도 2.5 Mrad의 조사량에서(그림 4) 약 20%에서 450% (1.0 phr의 경우)까지 증가함을 보여 StO의 epoxide기와

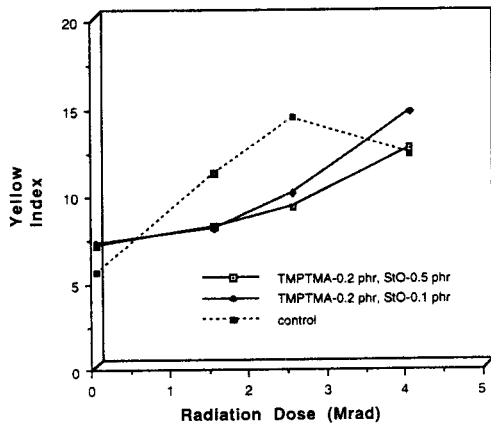


그림 5. StO와 TMPTMA가 병용 배합된 PP에 있어서 방사선 조사후의 색도 변화.

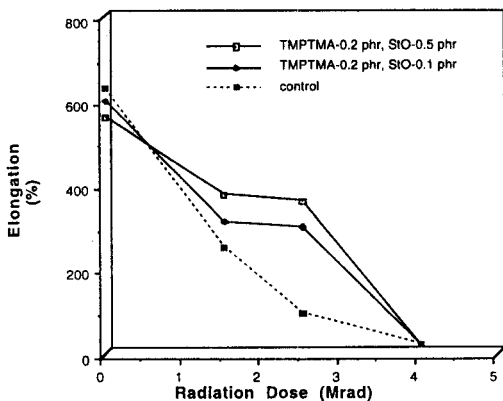


그림 6. StO와 TMPTMA가 병용 배합된 PP에 있어서 방사선 조사후의 신도 변화.

방향환이 내방사선성을 부여하였음을 추측할 수 있다.⁶²⁻⁶⁵ 또한 그림 5 및 6에는 가교제인 TMPTMA(trimethylolpropanetrimethacrylate)와 StO를 병용하였을 때 내방사선성의 영향을 색도 변화와 신도의 측면에서 나타내었다. 1.5 및 2.5 Mrad에서 효과가 있음을 보여 내방사선성이 탁월함을 알 수 있었다.^{11-13,66}

3. 결 론

이상과 같이 간단하나마 PP로 제작된 일회용 의료용품 및 의료용구들에 멸균을 목적으로 방사선을 조사하였을 때 야기되는 분해문제 및 이들의 안정화에 대한 연구동향을 고찰해 보았다.

최근 보건복지부 및 정부당국에서는 의약품, 의료용구 및 이와 관련되는 의료제품의 병원균에 대한 제재가 엄격

해지고, 모든 의약품과 관련되는 의료제품을 GMP 체제에 준하는 환경에서 제조되어야 하므로 조만간에 우리나라도 통상의 멸균방법에서 방사선 멸균법으로 전환될 것이다. 따라서, 경제적이며 조작 및 가공이 쉽고, 위생적인 의료용 고분자 제품의 방사선 멸균법을 개발하기 위해서는 산·연·학계에서 부단한 노력을 기울여야 할 것이다. 이러한 방사선 멸균방법은 일회용 의료용품만이 아니라 생약제재, 한약제재, 식품, 화장품 및 여타 의료, 식품관련산업 분야에도 중요하리라 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술처 및 보건복지부의 연구과제로 이루어졌으므로 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- H. B. Lee, "Frontiers of Macromolecular Science", Eds. by T. Saegusa, T. Higashimura, and A. Abe, p. 579, Blackwell Scientific Publications, London, 1989.
- 櫻田 洋, 生體材料, 7(1), 37 (1989).
- "高分子新素材 便覽 (Jpn.)", p. 328, 高分子學會 編, (株)丸善, (1989).
- G. Khang and J. H. Lee, "Characteristics of Biomaterials", in "Tissue Engineering: Concepts and Applications", Ed. by James J. Yoo and I. W. Lee, chap. 4, p. 61-93, Korea Med. Pub., 1998.
- H. B. Lee, G. Khang, and J. H. Lee, Ch. 42, "Polymeric Biomaterials", Section IV, "Biomaterials, in Biomedical Engineering Handbook", J. D. Bronizino Ed., CRC Press, Boca Raton, 2nd Edns, in press, 1998.
- T. Tsuruta Ed., "Biomedical Applications of Polymeric Materials", p. 19, CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
- C. Ishizeki, *Radioisotopes*, 34, 282 (1985).
- 佐渡 峰生, 合成樹脂, 31, 12 (1985).
- K. Sato, *Radioisotopes*, 32, 431 (1983).
- E. R. L. Gaughran, *醫器學*, 52, 29 (1982).
- G. Khang, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Polymer Science & Technology*, 8(2), 175 (1997).
- G. Khang, J. B. Park, and H. B. Lee, *Bio-Medical Mat. Eng'g*, 6, 245 (1996).
- G. Khang and H. B. Lee, *Bio-Medical Mat. Eng'g*, in submitted (1998).
- A. Hegagy, T. Seguchi, K. Arkawa, and S. Machi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 659 (1983).
- W. Schnabel and M. Dole, *J. Phys. Chem.*, 67, 295 (1963).
- T. S. Dunn, B. J. Epperson, H. W. Sugg, V. T. Stannett, and J. L. Williams, *Radiat. Phys. Chem.*, 14, 625 (1979).
- B. Ranby and J. F. Rabek, "ESR Spectroscopy in Polymer Research", p. 260, New York, Springer Verlag, 1977.
- A. L. Becknith and K. U. Ingold, "In Rearrangement in Ground and Excited States", P. de Mayo Ed., vol. 1, Academic Press, New York, 1980.
- K. D. Ranor, J. Luszyk, and K. U. Ingold, *J. Org. Chem.*, 53, 5220 (1988).
- A. Hegazy, T. Seguchi, K. Arakawa, and S. Machi, *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **26**, 1361 (1981).
21. D. J. Carlsson, B. Cheela, and J. Lacoste, *Macromolecules*, **23**, 4934 (1990).
 22. D. J. Carlsson, R. Brouseau, C. Zhang, and D. W. Wiles, *Polym. Deg. Stab.*, **17**, 303 (1987).
 23. D. J. Carlsson, K. H. Chang, A. Garton, and D. M. Wiles, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 389 (1980).
 24. P. Hong and P. Klemchuk, *Plastics Engineering*, **35**, April (1984).
 25. E. Stengrevics and K. D. Cooper, *Plastics Compounding*, **69**, Sept./Oct. (1989).
 26. A. Nojiri and T. Sawasaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **26**(3), 339 (1985).
 27. G. Natta, *Makromol. Chem.*, **35**, 93 (1960).
 28. P. J. Hendra, J. Vile, H. A. Willis, V. Zaichy, and M. Cudby, *Polymer*, **25**, 785 (1984).
 29. G. Natta, *Rend. Accad. Nazl. Lincei*, **21**, 365 (1956).
 30. F. J. Padden and H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959).
 31. A. Turner-Jones, J. H. Aizlewood, and D. R. Beckett, *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964).
 32. D. M. Gezovich and P. H. Geil, *Polym. Engineering Sci.*, **8**, 202 (1968).
 33. S. Nishimoto and T. Kagiya, "Handbook of Polymer Degradation", Ch. 9, "Radiation Degradation and Stabilization of Polymers; Morphological Aspect", in press.
 34. 西本 清一, 第 6回 高分子 劣化と安定化の基礎教室 講演要旨集, 59 (1985).
 35. 西本 清一等, 高分子の崩壊と安定化 研究 討論會基 講演要旨集, 39 (1987).
 36. T. Kagiya, S. Nishimoto, Y. Watanabe, and M. Kato, *Polym. Deg. Stab.*, **12**, 261 (1985).
 37. 渡邊寧, *Polym. Preprints Japan*, **36**(6), 1580 (1987).
 38. S. Nishimoto, T. Kagiya, Y. Watanabe, and M. Kato, *Polym. Deg. Stab.*, **14**, 199 (1986).
 39. K. Sakai, *Plastics Age*, 165, Oct. (1990).
 40. J. Cooke, *Plastics Compounding*, **30**, July/Aug. (1990)
 41. EP87294.
 42. USP4274932.
 43. EP63554.
 44. JP86-155435.
 45. JP88-95244.
 46. JP88-95245.
 47. USP4666959.
 48. JP87-34933.
 49. EP155912.
 50. JP85-58445.
 51. EP78603.
 52. JP84-70088.
 53. JP62-94933.
 54. JP86-145239.
 55. USP4515666.
 56. JP87-235344.
 57. JP87-235345.
 58. EP255097.
 59. JP88-61038.
 60. JP74-39637.
 61. E. Furukawa, *Radiation Phys. Chem.*, **26**, 339 (1985).
 62. A. Sexena, V. Kalliyankrishnan, and S. N. Pal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1727 (1987).
 63. G. Lerke, I. Lerke, and W. Szymanski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 501 (1983).
 64. I. Lerke and W. Szymanski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 513 (1983).
 65. G. Lerke, I. Lerke, and W. Szymanski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 519 (1983).
 66. H. B. Lee and G. Khang, Korea Patent KR 95-000989.