

Radioliza polimerowych wyrobów medycznych na przykładzie polipropylenu

Radiolysis of polymer medical products on the example of polypropylene

Wojciech Głuszewski
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Streszczenie: Unikatową cechą radiacyjnej chemii jest możliwość przeprowadzenia w praktycznie dowolnej temperaturze wielu procesów zachodzących tradycyjnie przy skrajnie wysokich parametrach technologicznych. Szczególnym przypadkiem jest radioliza tworzyw polimerowych, badana w kontekście zimnej sterylizacji wyrobów medycznych. Krótko przypomniano historię chemii radiacyjnej polimerów. Wspomniano o naukowym projekcie Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (MAEA) dotyczącym wpływu promieniowania jonizującego na medyczne tworzywa polimerowe. Przykładowo omówiono wpływ opakowania na postradiacyjne efekty utleniania sterylizowanego radiacyjnie polipropylenu.

Słowa kluczowe: Polimery, radioliza, sterylizacja, polipropylen, wiązka elektronów, chromatografia gazowa.

Abstract: A unique feature of radiation chemistry is the ability to carry out many processes at virtually any temperature that occur at extremely high parameters in traditional chemistry. A special case is the radiolysis of polymer materials, studied, for example, in the context of cold sterilization of medical devices. The history of radiation chemistry of polymers is briefly recalled. The scientific project of the International Atomic Energy Agency (IAEA) on the effects of ionizing radiation on medical polymer materials is mentioned. For example, the influence of packaging on the post-radiation effects of oxidation of radiation-sterilized polypropylene is discussed.

Keywords: Polymers, radiolysis, sterilization, polypropylene, electron beam, gas chromatography.

Badania radiolizy polimerów

W Bombaju w Indiach w dniach 18–22 listopada 2024 roku odbyła się konferencja, na której podsumowano wyniki projektu MAEA – CRP F23035 “Radiation Effects on Polymer Materials Commonly Used in Medical Devices”. W badaniach uczestniczyli przedstawiciele: Argentyny, Brazylii, Egiptu, Francji, Indonezji, Indii, Filipin, Polski, Portugalii, Rosji, Serbii, Tunezji, Turcji i USA. We wszystkich tych krajach działają radiacyjne instalacje wykorzystywane komercyjnie do wyjaławiania wyrobów medycznych. Spotkanie zorganizował Kishinchand Chellaram College, HSNC University we współpracy z Taj President Hotel Mumbai India. Uczestnicy omówili wyniki badań radiolizy medycznych polimerów prowadzonych przez ostatnie kilka lat. Do radiacyjnej obróbki polimerów używano wiązki elektronów (EB) i promieniowanie

gamma (γ). Wyjątkiem były francuskie prace, w których zastosowano dla porównania również promieniowanie hamowania (X). Doświadczenia zdobyte w badaniach radiolizy polimerów są obecnie wykorzystywane również w wielu innych dziedzinach np. energetyce jądrowej. Radiacyjnie korzystnie modyfikuje się izolacje kabli i przewodów elektrycznych, wytwarza się barierowe dla promieniowań jonizujących polimerowe kompozyty, bada wydajności radiolitycznie uwalnianego wodoru w składówkach odpadów promieniotwórczych.

Historia radiacyjnej modyfikacji polimerów

W roku 1899 małżeństwo Piotra Curie i Marii ze Skłodowskich opublikowało pierwszą w naukowej literaturze pracę z zakresu chemii radiacyjnej [1]. Uczeń opisali między



Fot. 1. Gubernator Maharasztry i jednocześnie Kanclerz Uniwersytetu HSNC Shri CP Radhakrishnan w otoczeniu uczestników konferencji.

Photo 1. Governor of Maharashtra and Chancellor of HSNC University Shri CP Radhakrishnan surrounded by the conference participants.

innymi: wydzielanie gazów ze stężonych roztworów pierwiastków promieniotwórczych, utlenianie tlenu do ozonu, żółknięcie i kruszenie się papieru oraz barwienie szkła i porcelany pod wpływem promieniowania jonizującego. Analizując wyniki prowadzonych na początku XX wieku prac Maria Skłodowska-Curie wywiodła podstawową dla chemii radiacyjnej jonową koncepcję zjawisk wywołanych działaniem na materię promieniowania emitowanego przez radionuklidy. Wykazała, że wtórne procesy chemiczne mają swój początek w jonizacji (wybiciu elektronu). W roku 1929 Mme P. Curie (tak się wówczas uczona podpisała) opublikowała artykuł na temat wpływu promieniowania X na bakterie. Przedstawiła po raz pierwszy tzw. krzywe radiacyjnej inaktywacji, czyli zależności przeżywalności bakterii od dawki promieniowania jonizującego. Zgłosiła w ten sposób koncepcję zwalczania patogenów za pomocą promieniowania rentgenowskiego. Pomysł nie miał w tym czasie praktycznego znaczenia głównie z powodu braku źródeł promieniowania o dużej mocy a poza tym ówczesny sprzęt medyczny tanio i wygodnie wyjaławiano termicznie. Dopiero upowszechnienie się wykonanych z tworzyw polimerowych wyrobów medycznych jednorazowego użytku stworzyło zapotrzebowanie na tzw. zimne metody sterylizacji. Opłaczalne stało się konstruowanie i budowanie stosunkowo kosztownych źródeł promieniowania jonizującego wielkiej mocy. Kolejnym przełomem było odkrycie zjawiska radiacyjnego sieciowania polimerów. Na efekt ten zwrócono uwagę przy okazji obserwacji izolacji kabli używanych w pomieszczeniach reaktorów jądrowych. Wielkości dawek promieniowania jonizującego były w tych przypadkach wielokrotnie wyższe od stosowanych zwykle w pracach badawczych z naturalnymi izotopami promieniotwórczymi. Niska wiedza na temat radiolizy polimerów na początku lat

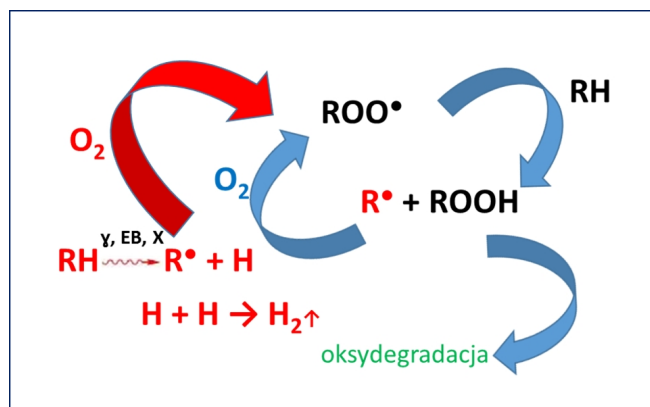
czterdziestych pozwalała przypuszczać, że promieniowanie jonizujące w wyniku degradacji izolacji będzie prowadzić do pogorszenia własności użytkowych kabli. Zupełnie nieoczekiwanie napromieniowany polietylen (PE) nie tylko nie obniżał parametrów, a przeciwnie zwiększał odporność mechaniczną i termiczną. Zjawisko takie można było wytłumaczyć tylko powstawaniem wiązań poprzecznych między sąsiednimi łańcuchami polimeru. Za odkrywcę radiacyjnego sieciowania polietylenu uważa się ostatecznie Charlesby'ego (z wykształcenia fizyka z wyboru chemika) z jego fundamentalną publikacją w *Nucleonics* [2]. Tezy autora były tak przekonywujące, że weszły szybko do literatury popularnonaukowej i podręczników. Dla formalności należy jednak dodać, że wcześniej badania własności wytrzymałościowych folii z PE w reaktorze jądrowym Argonne National Laboratory prowadził Malcolm Dole. Prace te jednak uszły szerszej uwadze i nie były cytowane przez Charlesby'ego, który po roku 1955 dokonał zasadniczego postępu w poznaniu zjawisk sieciowania, opisując je w sposób ilościowy. Zależność ta znana jest od 1959 roku, jako równanie Charlesby'ego i Pinnera. Wracając do Dole'a warto jeszcze wspomnieć, że jako typowy chemik wykazał, że sieciowaniu PE towarzyszy wydzielanie wodoru. Udowodnił również, że w procesie radiolizy głównie pękają wiązania węgiel-wodór, a nie jak można było przypuszczać węgiel-węgiel. Towarzystwo temu powstanie na łańcuchu wolnego rodnika alkilowego. Pierwsze publikacje Charlesby'ego i Dole'a nie spowodowały od razu komercyjnego wykorzystania sieciowania polietylenu i innych polimerów. Przełomem dla komercjalizacji była publikacja (zresztą niemal równoległa do artykułu Charlesby'ego) przedstawiająca badania wykonane w laboratorium General Electric (GE) w Schenectady w stanie Nowy Jork. Zbudowano tam i zastosowano do

obróbki materiałów akcelerator elektronów. Duża moc dawki, jaką można uzyskać w przypadku wiązki elektronów ograniczała powierzchniowe utlenianie polietylenu. Rewelacją tego, opublikowanego w prestiżowym *Nature* artykułu, było nie tylko wprowadzenie do obróbki radiacyjnej polimerów, ale przebadanie typowych z nich pod kątem sieciowania [3]. Lista wówczas opublikowana jest do dziś aktualna i wymienia 7 polimerów, jako niesieciujące i 14 jako sieciujące. PE zdobył szybko dominującą pozycję wśród grupy modyfikowanych radiacyjnie polimerów i już w latach pięćdziesiątych zaczął być z powodzeniem komercyjnie napromieniowywany głównie wiązką elektronów.

Mimo, że w produkcji wyrobów medycznych wykorzystujemy formalnie te same polimery to w zależności od producenta ich podatność na działanie promieniowania jonizującego może się różnić. W szczególności dotyczyło to mało odpornego na promieniowanie jonizujące polipropylenu (PP) [4]. Generalnie związane jest to z wykorzystywaniem w przetwórstwie tworzyw sztucznych różnego rodzaju nowych antyutleniaczy, fotostabilizatorów oraz barwników [5]. W zdecydowanej większości są to związki aromatyczne, które wykazują w radiolizie organicznych materiałów efekt ochronny. Postęp w zakresie chemii i technologii polimerów powoduje, że należy testować nowe odmiany tworzyw polimerowych [6]. Badania funkcjonalnych dodatków stosowanych w różnych krajach pozwalają rekomendować niektóre z nich specjalnie dla tworzyw poddawanych sterylizacji radiacyjnej. Wyniki badań nad radiolizą współczesnych medycznych polimerów zostaną podsumowane w publikacji przygotowywanej przez MAEA z udziałem autora.

Sterylizacja radiacyjna

Promieniowanie jonizujące jest obecnie powszechnie stosowane do wyjaławiania wyrobów medycznych i przeszczepów na całym świecie [7, 8, 9]. W szczególności jest niezastąpione przy sterylizacji nieodpornych na wysokie temperatury tworzyw polimerowych. Unikatowość metody polega na tym, że w bardzo krótkim czasie obróbce radiacyjnej można poddać materiał w: dowolnej temperaturze, całej objętości, opakowaniu jednostkowym i zbiorczym. W odróżnieniu od konkurencyjnej chemicznej metody wykorzystującej najczęściej tlenek etylenu nie wprowadza się do wyrobu zanieczyszczeń. Dodatkowo w przypadku nawet niewielkich ilości monomeru są one spolimeryzowane w procesach indukowanych radiacyjnie. Warto jeszcze raz podkreślić krótki czas procesu, który w przypadku wiązki elektronów liczony jest w sekundach. Tak, więc nawet bardzo duże partie materiałów, utensyliów, pojemników i medycznych substancji ekspresowo wyjaławia się w ciągu kilku godzin. Bezpośrednio po napromieniowaniu bez dodatkowych zabiegów można wyroby transportować do aptek, hurtowni lub szpitali.



Rys. 1. Schemat procesu łańcuchowego postradiacyjnego utleniania PP poprzez odtwarzany wolny rodnik.

Fig. 1. Schematic diagram of the chain process of post-radiation oxidation of PP by a regenerated free radical.

Radioliza polipropylenu

Chemia radiacyjna polipropylenu (PP) jest interesująca poznawczo ze względu na specyficzny, mechanizm post-radiacyjnej oksydegradacji [10]. Pierwotne zjawiska inicjowane promieniowaniem zachodzą z małą energią aktywacji jednak wtórne procesy, zwłaszcza te na powierzchni wykazują zależność od temperatury [11]. Polipropylen w atmosferze powietrza praktycznie nie ulega radiacyjnemu sieciowaniu a promieniowanie jonizujące zapoczątkowuje proces łańcuchowego utleniania. Z tych powodów często rezygnuje się ze radiacyjnej sterylizacji wyrobów medycznych jednorazowego użytku wykonanych z PP (np. strzykawek). Należy jednak zwrócić uwagę, że badania zjawisk degradacji polimeru wykonuje się najczęściej w powietrzu. Nawet wtedy, gdy samo napromieniowanie przeprowadza się w atmosferze beztlenowej. Badania radiolizy PP z wykorzystaniem chromatografii gazowej pokazały, że wydajny proces postradiacyjnego utleniania prowadzi w krótkim czasie do praktycznie całkowitego zużycia tlenu w analitycznej buteleczce.

Tak więc w praktyce, przy zastosowaniu szczelnego polimerowego opakowania wyroby z PP będą przechowywane w atmosferze azotu (na początku z pewnym dodatkiem wodoru) a nie, jak się w starzeniowych eksperymentach zakłada, w powietrzu [12, 13]. W takich warunkach procesy destrukcji oksydacyjnej będą ograniczone, a powstające wtórnie wolne rodniki mogą tworzyć korzystne z użytkowego punktu widzenia wiązania poprzeczne.

Materiały

W eksperymencie użyto pierwotny polipropylen Moplen HP 400H pobrany z linii technologicznej Zakładów Basell Orlen Polyolefins. Nie zawierał on standardowo stosowanych aromatycznych fotostabilizatorów i antyutleniaczy.

Chromatografia gazowa

W trakcie realizacji pracy korzystano z urządzenia GC Shimadzu 2014 (z detektorem ciepło – przewodnościowym (TCD-2014) i kolumną pakowaną – sita molekularne 5A). Układ chromatograficzny aparatu projektowany był pod kątem oznaczania głównego produktu radiolizy polimerów – wodoru. Na tej samej kolumnie w trakcie jednego pomiaru oznacza się równolegle tlen, tlenek węgla i metan [14].

Źródła promieniowania

W badaniach wykorzystano źródło promieniowania gamma produkcji indyjskiej o mocy dawki około 1,5 kGy/h oraz wiązkę przemianą przemysłowego akceleratora Elektronika 10/10 o mocy dawki 14 000 kGy/h. Wielkość dawki oceniano za pomocą kalorymetru grafitowego oraz dozymetrów alaninowych z wykorzystaniem EPR (elektrowy rezonans paramagnetyczny).

Eksperyment

Próbki polimeru o masie 1 g umieszczano w fiolkach szklanych (penicylinówkach) o objętości 3,1 ml i zamykano korkiem gumowym. Korek osłaniano przed promieniowaniem kapturkiem ołowianym. Próbki dopromieniowywano kolejnymi dawkami w źródle promieniowania gamma GC 5000, o mocy dawki 1,5 kGy/h. Buteleczki z próbką PP nie były otwierane przed kolejnym napromieniowaniem. Po każdej dawce oznaczano sumaryczną ilość wodoru powstającego w wyniku radiolizy polimeru (tab. 1).

Po pierwszych dawkach w wyniku procesu postradacyjnego utleniania PP ilość tlenu w buteleczce zmniejszała

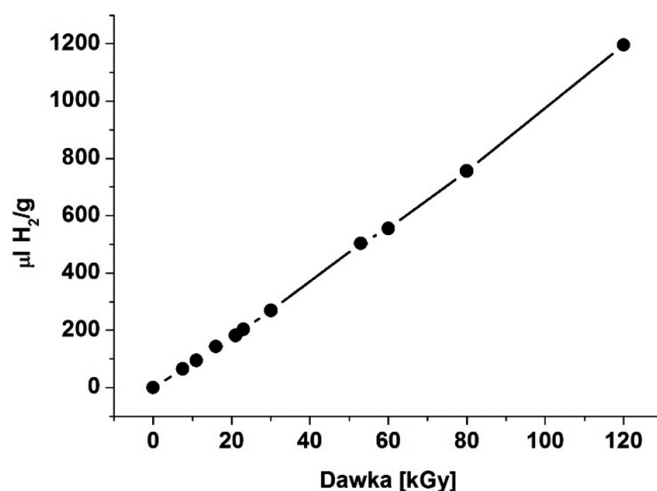
Tabela 1. Wyniki chromatograficznych analiz przeliczone na radiolityczną wydajność wydzielania wodoru wyrażaną w μmol na J pochłoniętej energii promieniowania.

Table 1. Results of chromatographic analyses converted into radiolytic hydrogen evolution efficiency expressed in μmol per J of absorbed radiation energy.

kGy	GH ₂ [$\mu\text{mol}/\text{J}$]
7,5	0,388
11	0,390
16	0,395
21	0,400
23	0,401
30	0,405
53	0,410
60	0,413
80	0,422
120	0,445

się praktycznie do zera. W warunkach beztlenowych zaobserwowano wzrost radiolitycznej wydajności wodoru (rys. 2). Postulowaną przyczyną tego zjawiska jest możliwość sieciowania PP z udziałem tylko jednego makrorodnika. Można założyć, że dziura powstająca w wyniku jonizacji (lub stan wzbudzony) jest transportowana do miejsca wygodnego energetycznie i tam inicjuje oderwanie atomu wodoru z innego łańcucha tworząc wiązanie poprzeczne. W celu sprawdzenia czy wzrost wydajności wydzielania wodoru nie jest wynikiem jego dyfuzji z ziaren polimeru wykonano kolejne doświadczenie. Próbki PP napromieniowano wiązką elektronów dawką 56 kGy w powietrzu i pod azotem. Różnica była niewielka, gdyż po krótkim czasie tlen w próbce z powietrzem był zużyty (tab. 2).

Następnie otwarto buteleczki i po uwolnieniu produktów radiolizy zamknięto je ponownie. Polipropylen starzono 24 h w temperaturze 40°C. Po tym czasie wykonano analizy chromatograficzne. Oznaczono jedynie niewielkie ilości wodoru. Wykazano również znaczny ubytek tlenu w procesach postradacyjnych. Nieco większy dla próbek napromieniowanych w azocie.



Rys. 2. Wydajności radiolitycznie wydzielanego wodoru w funkcji dawek promieniowania gamma.

Fig. 2. Yields of radiolytically evolved hydrogen as a function of gamma radiation doses.

Tabela 2. Wydajności wydzielania wodoru i pochłaniania tlenu dla próbki napromieniowanej w powietrzu.

Table 2. Hydrogen evolution and oxygen absorption efficiencies for the sample irradiated in air.

Nr	N ₂	Powietrze	
	GH ₂	GO ₂	
	μmol/J		
1	0,287	0,283	0,254
2	0,286	0,284	0,256
3	0,288	0,285	0,251
średnia	0,287	0,284	0,254

Wydzielanie się wodoru w czasie starzenia PP można tłumaczyć jednorodnikowym sieciowaniem polimeru z udziałem wolnych rodników powstałych zarówno w efekcie pierwotnych zjawisk radiolizy jak i odtwarzanych w łańcuchowym postradiacyjnym utlenianiu (rys. 1). Sieciowanie jest możliwe dopiero po zmniejszeniu się zawartości tlenu wewnątrz opakowania (w tym przypadku butelczki). Należy przyjąć, że liczba trwałych wolnych rodników będzie większa, gdy napromieniamy PP w atmosferze azotu. W przypadku atmosfery powietrza część z nich przereaguje z tlenem. Z tych powodów postradiacyjne utlenianie próbek napromienionych w azocie może mieć początkowo większą wydajność. Duże wartości wydajności utleniania PP pokazują jak destrukcyjne są procesy postradiacyjnego łańcuchowego utleniania polimeru (tab. 3).

Na koniec porównano wydajności postradiacyjnej degradacji próbek PP nienapromienionych (NR) i napromienionych (R) w powietrzu dawką 56 kGy. Podobnie jak w poprzednim eksperymencie butelczkę z próbką po napromienianiu otworzono a następnie zamknięto i razem z próbką odniesienia starzono 24 h w temperaturze pokojowej.

Obróbka radiacyjna uruchomiła szybki proces łańcuchowego utleniania PP, który zachodzi również po zakończeniu napromieniania. Wydajność tego zjawiska jest niemal 10 krotnie większa w porównaniu z próbkami nienapromienionymi. Utworzony pierwotnie na węglu wolny rodnik przylacza tlen a powstały w efekcie rodnik nadtlenkowy odrywa atom wodoru z innego miejsca łańcucha polimeru tworząc hydroksynadtlenek i odtwarzając wolny rodnik. Taka łańcuchowa postradiacyjna oksydegradacja w stosunkowo krótkim czasie prowadzi do obniżenia właściwości użytkowych wyrobów z PP. Jaszczere raz należy podkreślić, że w badaniach wykorzystano pierwotny PP (bez dodatków antyoksydantów). Jednak nawet najlepsze stabilizatory ograniczają jedynie procesy radiacyjnej degradacji i dlatego należy szukać innych sposobów ochrony przed wtórnymi procesami utleniania.

Tabela 3. Wydajności postradiacyjnie wydzielanego wodoru i pochłanianego przez PP tlenu.

Table 3. Efficiencies of post-radiation hydrogen released and oxygen absorbed by PP.

Nr	N ₂	Powietrze	N ₂	Powietrze
	GH ₂		GO ₂	
	μmol/J			
1	0,0024	0,0017	0,252	0,235
2	0,0025	0,0016	0,268	0,227
3	0,0028	0,0015	0,245	0,231
średnia	0,0026	0,0016	0,255	0,231

Tabela 4. Porównanie postradiacyjnej degradacji PP napromienionego i starzonego w powietrzu z oksydegradacją próbki nienapromienionej i starzonej w tych samych warunkach.

Table 4. Comparison of post-radiation degradation of PP irradiated and aged in air with the oxy-degradation of the non-irradiated sample and aged under the same conditions.

Nr	GH ₂	R	NR	O ₂ R/NR
	[μmol/J]	ubytek O ₂ [μl/g]		
1	0,0013	73,74	7,42	9,9
2	0,0012	71,39	7,75	9,2
3	0,0014	72,93	8,08	9,0
średnia	0,0013	72,69	7,75	9,4

Wnioski

Jedną z unikatowych zalet promieniowań jonizujących jest możliwość sterylizacji wyrobów w szczelnych opakowaniach np. z folii polimerowych. Tym między innymi radiacyjne technologie różnią się od metod gazowych stosujących półprzepuszczalne materiały papierowe. Obróbka radiacyjna gwarantuje dłuższe terminy zachowania jakości wyrobów i mniejsze prawdopodobieństwo przypadkowego uszkodzenia opakowania.

Wykazano eksperymentalnie, że radioliza PP napromienionego w zamkniętych fiolkach odbywa się po stosunkowo krótkim czasie w warunkach beztlenowych. W warunkach opisanych doświadczeń radykalne zmniejszenie zawartości tlenu w opakowaniu następowało już po kilkunastu godzinach. Tak, więc przechowywanie wyrobów z PP w opakowaniach z tworzyw polimerowych powinno ograniczyć procesy postradiacyjnego utleniania i umożliwić tworzenie wiązań poprzecznych. Zagadnienie to wymaga dodatkowych badań z wykorzystaniem różnych materiałów opakowaniowych. Prace takie zostały zaplanowane we współpracy z Instytutem Tworzyw Polimerowych w Algierii (Université de Béjaïa).

Obserwowany eksperymentalnie wzrost wydajności wydzielania radiolitycznego wodoru w warunkach beztlenowych może być wynikiem jednorodnikowego sieciowania. Wodór cząsteczkowy wydziela się również w zjawisku tworzenia poprzecznych wiązań typu Y z udziałem końców łańcuchów powstających w wyniku bezpośredniej degradacji polimeru w gniazdach wielojonizacyjnych.

Zjawisko radiacyjnego sieciowania odkryto badając polimery dla energetyki jądrowej, które wykorzystano w produkcji wyrobów medycznych, tworzyw z pamięcią kształtu, kompozytów polimerowych, wałków dylatacyjnych, opakowań itd. Historia zatoczyła w pewnym sensie koło i współcześnie to badania radiolizy tworzyw polimerowych dla różnych nieenergetycznych zastosowań są wykorzystywane do bezpiecznej eksploatacji kabli i przewodów elektrycznych w energetyce jądrowej [9].

Notka o autorze

Dr inż. Wojciech Głuszewski, adiunkt w Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Chemik radiacyjny. Obecnie zajmuje się problematyką radiacyjnej modyfikacji tworzyw polimerowych. Specjalista w zakresie technologii radiacyjnych i dozymetrii promieniowania jonizującego. Zajmuje się zagadnieniami wykorzystania technik jądrowych w identyfikacji i konserwacji obiektów o znaczeniu historycznym. Sekretarz Towarzystwa Marii Skłodowskiej-Curie w Hołdzie.

Literatura

1. Skłodowska-Curie M., Curie P., *Effects chimiques produits par les rayons de Becquerel*, Comptes Rendus, t. 129 (1899), p. 823.
2. Charlesby A., "How radiation affects long-chain polymers", *Nucleonics*, 12 (6), 1954, 18–25.
3. Lawton E. J., Bueche A.M., Balwit J.S., "Irradiation of polymers by high-energy electrons", *Nature* 172, 1953, 76–77.
4. Głuszewski W., *Zastosowania radiacyjnej modyfikacji polimerów w medycynie*, *Materiały Medyczne*, 1, 22, 76–81, (2022).
5. Zimek Z., Panta P.P., Głuszewski W., "Radiation Processing for Pharmaceuticals" *Acta Poloniae Pharmaceutica* vol. 56 Supplement, pp. 5–6 (1999).
6. Głuszewski W., Lewandowska H., Malinowski R., Krasieńska O., *Radiolysis of composite polypropylene/hemp fibers*, *Nukleonika*, 2 (69), (2024).
7. Głuszewski W., *Unikatowe cechy radiacyjnych technologii sterylizacji i higienizacji*, *Hygeia Public Health*, 56(1): 24–30, (2021).
8. Głuszewski W., *Radiacyjna sterylizacja polimerowych wyrobów medycznych*, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 1, 81, 68–70, (2025).
9. Głuszewski W., *Wiązki szybkich elektronów (EB)*, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 3, 83, 54–56, (2025).
10. Głuszewski W., *Zjawiska ochronne w chemii radiacyjnej polipropylenu*, Praca doktorska, IChTJ, Warszawa, (2009).
11. Głuszewski W., Zagórski Z.P., Rajkiewicz M., *Protective Effects in Radiation Modification of Elastomers*, *Radiation Physics and Chemistry*, 105, 53–56, (2014).
12. Głuszewski W., Panta P., Kubera H., *Wpływ promieniowania jonizującego na materiały opakowaniowe*, *Opakowanie* Nr 9, 433, 24–26, (2007).
13. Głuszewski W., *Sterylicacja radiacyjna opakowań farmaceutycznych*, *Świat Przemysłu Farmaceutycznego*, 2, 16–18, (2022).
14. Głuszewski W., *The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers*, *Polimery*, 64, 10, 44–49, (2019).