

电胶粒SDS周围的离子作用物(例如 alkyl viologens)的反应速率及水化电子和2,3,5,6-四甲基苯醌发生电子转移反应达到平衡的速率,发现胶粒以相同比例减低正向及逆向反应的速率。

#### 四、热原子化学与辐射化学相结合的研究

在热原子化学研究中,已经确立:在内转换过程中,由于俄歇效应,常导致化学键的断裂,并产生大量俄歇电子,俄歇电子具有较高的LET值:1~10电子伏/毫微米用不同能量的X射线照射BUdR 5-溴脱氧尿苷,以E.S.R观察自由基,发现:当X射线

能量靠近Br原子的K吸收带边界有共振效应,即自由基浓度/单位吸收能量有一极大值,而TdR胸腺嘧啶核苷则无此效应。将BUdR部份取代干细菌Micrococcus denitrificans DNA的TdR(约8%),以X射线照射,当X射线能量略大于Br原子的K吸收带边界,其死亡率/拉德>当X射线能量小于Br原子K吸收带边界时的死亡率/拉德,这一结果对肿瘤治疗可能有用。

从国际上辐射化学发展动态来看,我国辐射化学研究应加强基础研究,密切与其它学科的配合,并适当引进先进的研究技术,才能逐步赶上世界先进水平。

(第六届国际辐射研究大会中国代表团成员 吴季兰 整理)

## 高分子化合物的辐射化学

高分子化合物的辐射化学,在二次世界大战后,由于核反应堆的发展,必需试验在辐射条件下高分子材料的稳定性而得到迅速的发展;现在它已成为辐射化学和高分子化学这两个学科中重要的分支。高分子化合物经过辐照后容易产生比较显著的物理化学变化,是辐射化学在工业上得到应用的重要部分。

活的生物组织可以看成是有机高分子化合物的存在形式,特别是目前分子生物学正在迅速发展,借助于研究高分子化合物的方法,用高分子化合物分子的概念来模拟研究生物分子,或用高分子材料与生物分子结合使有生物意义的物质改性或深入探讨机理都是十分有意义的。

辐射在食品的保鲜,贮存和药物医疗器械的消毒等等方面的应用也与该学科密切相关。这些都使高分子辐化成为辐射研究不可缺少的一部分。

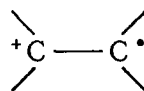
这次大会与该学科直接有关的讨论会或报告会共三次,20多篇文章,间接有关的文章则有一百篇以上。结合参观访问介绍以下

几方面工作的进展情况:

一、结合高分子化合物改性等实际应用的目的,深入讨论高分子化合物的辐射引发聚合、裂解、交联和接枝等机理,充实发展高分子化合物辐射化学本身的基础理论。

单体或聚合物辐照后引起的效应都是有意义的,现分段介绍如下。

单体经过辐照后生成聚合物的现象,早在本世纪四十年代初已有研究,如苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯,乙酸乙酯在 $\gamma$ 射线和快中子作用下生成高聚物的例子。不饱和化合物在射线作用下生成阳离子如下式:



从分子的一端看是自由基而从另一端看是阳碳离子;同样,当俘获电子形成阴离子时是自由基也是阴离子。因此从理论上分析,在辐射作用下的聚合反应自由基机理或离子机理都是可能发生的。

由于辐射聚合比一般化学聚合方法有一些独特的优点,如不用往体系里加引发剂,引发阶段与温度无关,便于控制纯度及引发速

度等等。为了控制某些聚合过程或共聚物的组份，因此研究辐射聚合机理始终受到人们的重视。会上美国 V. Stannett 介绍了关于在高度干燥的乙烯基单体的辐射引发是自由离子机理，溶剂对聚合作用的程度及速率起重要作用，介电常数和溶剂效应起作用，为溶剂效应提供新的数据。日本原子能研究所大阪辐化实验室冈村诚三等研究了丁二烯（BD）异戊间二烯（IP）和氯代烯（CP）在25℃（IP，CP）和-10℃（BD）在很宽的剂量范围里的整体聚合作用，在 $\gamma$ 射线（6~250拉德/秒）下聚合IP和CP是自由基机理。 $R_p$ 比例于剂率的平方根而产物的分子量随剂率的增高而减少。在电子束（ $8 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$  拉德/秒）高剂率下 $R_p$ 则比IP和CP在低剂率下外推的高，这表明阳离子聚合和自由基聚合同时发生。BD的 $R_p$ 近似地比例于剂率，而产物的分子量在整个研究的剂率范围里不变，在剂率为 $2 \times 10^5$  拉德/秒下与阳离子机理相应的 $R_p$ 是1（BD），0.3（IP），2.8（CP），这些高剂率下产物的数均分子量是2300（PBD），85（PIP），2500（PCP）。关于辐射引发聚合的机理现在仍在广泛地研究中。

高聚物的辐射效应是辐射化学在工业上得到广泛应用的基础。根据聚合物的空间结构和化学式的不同使高聚物的分子间产生彼此连接的交联作用或主链中C—C键断开的降解作用。在辐照过程中以上两种相反的反应往往同时发生，根据反应结果判断那一类反应是主要的，从而把聚合物按交联占优势或降解占优势而相对地分成两大类。研究交

联或降解的反应机理对促进辐射化学的工业应用起重要作用，日本大阪大学工业科学研究所林晃一郎发现聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）粉末在高温真空条件下辐解与在同样条件下的常规热分解比较，其单体的产额低而聚合物的分子量相同。由产物的G值及聚合物链的充分断裂得出结论降解是链反应并证明阳离子链反应产生单体和二聚物，使聚合物的链随机断裂，而自由基链反应与热分解相似。也研究了其他聚合物（如聚硫化丙烯）的辐射分解。

## 二、辐射效应（交联，降解等）在工业上的应用

在京都开过的辐射化学基础和应用会议上美国J. Silverman介绍了美国每年经过辐照处理的产品价值约4亿美元，每年的增长速率为15~20%左右。每年消耗的功率为1万千瓦。应用的方面有：涂料的辐射固化、辐射交联发泡、辐照处理耐高温高压的电缆绝缘材料、轮胎橡胶的辐射硫化、数字显示表或计算机内电池隔板的辐照处理、热缩膜包装材料的辐照，纺织品的辐射改性、注射器、输血管、药物等医疗器械的辐射消毒，各种传送热水的塑料管、塑料铆钉、粘条、小号活字、塑料皮、油锅涂层等辐射加工。裂解的应用如聚四氟乙烯的辐射降解，在日本已投产，每月由废聚四氟乙烯里产生半吨粉状腊，用于滑润剂的添加剂，填充工程塑料减小磨擦力等等。

辐照在食品保存方面的应用也十分广泛，14个国家证明有十七分之一的食品按规定照射，下面表1列出各国食品照射的现状：

表 1

世界各国食品照射现状(1976年9月调查)

品 种	准 许 国	照 射 目 的	射 线 种 类			剂 量 (千拉德)	准 许 日 期 年 月 日
			$^{60}\text{Co}$	$^{137}\text{Cs}$	中子*		
马 铃 薯	苏 联	防止发芽	+			10	1958.3.14
	苏 联	"	+		1	30最大	73.7.17
	加 拿 大	"	+			10最大	60.11.9
	加 拿 大	"	+			15最大	63.6.14
	美 国	"	+			5~10	64.6.30
	"	"		+		5~10	65.10.2
	"	"	+	+		5~15	65.11.1
	以 色 列	"	+			15最大	67.7.5
	日 本	"	+			15最大	72.8.30
	西 班 牙	"	+			5~15	69.11.4
	匈 牙 利	"	+			10	69.12.23
	"	"	+			15最大	72.1.10
	"	"	+			15最大	73.3.5
	丹 麦	"			10	15最大	70.1.27
	荷 兰	"	+		4	15最大	70.3.23
	保加利亚	"	+				71.
	"	"	+			10	72.4.30
	乌 拉 圭	"	+				70.6.23
	菲 律 宾	"	+			15最大	72.9.13
	法 国	"	+			7.5~15	72.11.8
洋 葱	意 大 利	"	+	+		7.5~15	73.8.30
	西 德	"	+			15最大	74.9.26
	智 利	"	+				74.10.31
	加 拿 大	防止发芽	+			15最大	65.3.25
	苏 联	"	+			6	67.2.25
	"	"	+			6	73.7.17
	以 色 列	"	+			10最大	68.7.25
	西 班 牙	"	+			8最大	71.
	荷 兰	"	+			15最大	71.2.5
	"	"	+			5最大	75.6.9
蒜	"	"			4	15最大	71.2.5
	保加利亚	"	+			10	72.4.30
	匈 牙 利	"	+			15最大	73.3.5
	"	"	+			6	75.8.6
	泰 国	"	+			10最大	73.3.20
	意 大 利	"	+	+		7.5~15	73.8.30
	保加利亚	"	+			10	72.4.30
	意 大 利	"	+	+		7.5~15	73.8.30
乾 果	苏 联	防除虫害				100	66.2.15
	保加利亚	"				100	72.4.30

续 表

品 种	准 许 国	照 射 目 的	射 线 种 类			剂 量 (千拉德)	准 许 日 期 年 月 月
			$^{60}\text{Co}$	$^{137}\text{Cs}$	中子		
生鲜果及蔬菜	苏 联 保 加 利 亚	低剂量杀菌 延长贮存期	+			200~400	64.7.11
			+			250	72.4.30
蘑 菇	荷 兰	阻止发育延长 贮存期	+		4	250最大	69.10.23
天 门 冬	荷 兰	低剂量杀菌 延长贮存期				200最大	69.5.7
杨 莓	荷 兰 保 加 利 亚	"	+		4	250最大	69.5.7
			+				73.3.5
可 可 豆	荷 兰	防 除 虫 害	+		4	70最大	69.5.7
香料及调味品	荷 兰	消灭病原菌	+		4	800~1000	71.9.13
	匈 牙 利	完 全 杀 菌	+			500	74.4.2
	荷 兰	消灭病原菌			3	1000	74.10.4
蔬 菜	荷 兰	消灭病原菌	+			150	74.10.4
(调沙粒用)	荷 兰	低剂量杀菌 延长贮存期				100	75.1.14
谷 物	苏 联 保 加 利 亚	防 除 害 虫	+			30	59.
			+			30	72.4.30
小麦和麦粉	美 国	"	+			20~50	63.8.21
	" "	"				20~50	64.10.2
	" "	"			5	20~50	66.2.26
	加 拿 大	"	+			75最大	
包装好的肉半 成 品	苏 联	低剂量杀菌 延长贮存期	+			600~800	64.7.11
包装好的有 内脏的家禽	苏 联	"	+			600	66.7.4
	荷 兰	"	+			300最大	71.12.31
	加 拿 大	杀 灭 细 菌	+			700最大	73.6.20
塑料包装的 肉 半 成 品	苏 联	低剂量杀菌 延长贮存期	+			800	67.2.1
虾	荷 兰	"	+		4	50~100	70.11.13
鳕 鱼 块	加 拿 大	"	+			150最大	73.10.2
干的浓缩食品	苏 联 保 加 利 亚	防 止 害 虫	+			70	66.6.6
			+			100	72.4.30
医 院  病人的食品	英 国	完 全 杀 菌	+			2500	69.12.1
	荷 兰 (冷冻食品)	"	+			2500	69.11.27
	荷 兰 (生鲜罐头食品)	"	+			2500	72.3.8
	西 德	"	+			2500~4500	72.3.24

\* 百万电子伏

日本利用辐射处理废气(如NO的辐射氧化),废液(如酚的辐射分解)以及环境保护方面的应用也都有较大的进展。

三、为深入机理研究,重视实验技术的改善,新技术的引入使测试更加精确,两者互相促进,使新方法的建立和机理的深入都得到迅速的发展。

例如英国 A. Charlesby 近年来采用 NMR 脉冲法测高分子化合物的参数(分子量、交联度等)比经典的化学方法大大节省时间又可提高精确性,会上介绍用此方法可使交联与缠绕区分开,而且可以避免测试交联之前溶解,溶胀等过程对交联度数据的干扰,此方法可进一步应用于生物聚合物。德国(柏林) W. Schnabel 用脉冲辐射与光吸收和光散射结合的测定法来研究合成聚合物和生物大分子当主链断裂和交联时所发生的基本过程。瑞典 B. Ranby 用气质谱,红外谱,紫外谱, NMR 等方法研究聚苯乙烯的光氧化机理。日本自 1972 年以来加快快速反应技术的发展,目前基本上达到国际水平。

四、发展边缘学科,采用物理的快速反应技术,化学的分子概念等理论基础,来深入研究生物现象,打开自然奥秘,这是目前

国际科研的重要动向。

高分子辐化的研究与有生物意义的物质具有更为密切的关系,其研究方法的发展可以说没有不与生物研究相关联的。

如美国 J. L. Magee 研究凝聚相里化学径迹效应并应用于生物,在上面叙述到的研究大分子的光解机理, NMR 脉冲测交联度,脉冲辐解,光吸收,光散射方法结合起来研究断裂和交联等都是为了进一步用来研究生物大分子(或生物聚合物)。从目前国际的进展情况,在不久将来,在化学与分子生物学相结合的基础上对某些生物机理的探讨,可望有突破的可能。

日本原子力研究所嘉悦勋等人用低温下辐射引发接枝聚合使有生物意义的物质如酶,微生物细胞和药物等固定在合成的高聚合物上。酸仍保持活性并可反复使用,药物被固定在亲水或憎水的聚合物内,可以控制其溶解速率保持长期效能免去次级反应。

以上仅是按这次会议及所参观到的动态介绍是有局限性的。

(第六届国际辐射研究大会中国代表团成员 陈文秀整理)

## 辐射剂量学研究概况

这次讨论会中有关辐射剂量学的报告共 60 余篇,其中高 LET 射线(中子、质子、高能重粒子和  $\pi$  等)剂量学报告约占一半。

国际上近些年来有不少数理专业人员渗入到生物研究中去,而且一些著名的剂量学者也转而研究放射生物学,除保健物理工作外,现在多数剂量学工作是围绕着肿瘤放疗。

近年来,肿瘤放疗的发展之一是利用高 LET 射线,因为高 LET 具有高 RBE 和低 OER 或是可提供满意的深度量(质子、高能重粒子和  $\pi$  等,当它们在组织内穿行一

段距离后将被阻止前可于局部沉积大量能量,这就大大提高了肿瘤吸收剂量),因此国际上有不少高能加速器开展了放射生物学和肿瘤放疗的研究和试用,如 Los Alamos 的 LAMPF 加速器、瑞士的 SIN 加速器, Lawrence Berkely 实验室的 BEVALAC 加速器,斯坦福医用  $\pi$  发生器 SMPG 以及苏联杜布纳的 JINR 和莫斯科的 ITEP 加速器等;从 1976 年以来这些加速器都用一定机时为放疗用,有些已治疗了 500 人之多。因此高能粒子的剂量学和微剂量学研究也开展了起来。这次会上有关的报告举例如下: