业、专門化来解决干部不足問題。让在职干部通过工作培养，結合短期訓練班的方式加以提高，可以解决一部分人数不足的問題。同时建議有关大学和工业院校設立腐蝕和防护的专业和专門化，并在一般工业院校的普通化学課程中增添腐蝕和防护的內容。我們要尽快建立一支庞大的又紅又专的腐蝕和防护科学技术队伍，努力学习馬克思列宁主义和毛主席的著作，改造自己的世界观，努力学习先进科学技术，不懈地提高业务水平，我們要无愧于这一伟大的幸福时代，无愧于党和国家对我們的期望。

我們的腐蝕和防腐試驗研究工作必須提高理論水平。解决生产問題和試驗研究工作为生产服务，固然是根本的方針，但是要解决重大的生产技术关鍵，进行独創的研究，均必須有理論指导。而且理論研究能否在世界科学行列中領先，是攀登現代科学高峯的标志之一。我們社会主义制度为理論水平的提高給予了良好的条件。广大人民羣众的生产实践，在大跃进和技术革新技术革命运动中涌現出的先进經驗和发明創造，孕育着許多科学道理，有待我們提高，国外的一些理論創見，也有待我們去分析和掌握。如果能解决这些課題，很快地将它們应用于实践，将会对工农业产生巨大的推动力。我們要进一步貫彻百家爭鳴百花齐放的方針，让学术討論更加活跃起来，推动理論的提高。

我們当前的任务是要再接再厉，爭取提前实現十二年科学規划原定的目标，并为赶上世界最先进的科学技术水平打下巩固的基础。乘着目前的大好形势，我們应該用最大的努力，跃进再跃进，为迅速完成这个任务而奋斗。

高分子輻射化学的基本問題

錢保功

高分子輻射化学是随着原子能和平利用事业的开展以及高分子科学与工业的进展而发展起来的一門新兴学科。在最近十年来，这門学科在整个輻射化学与高分子化学領域中进展得特别迅速，取得了显著的成就，提出了在理論上与实际上重大的与基本的問題。同时，这門学科的发展，还对其他近邻的学科与領域起了推动与促进作用，例如，促使停滞已久的光化学得到新生，推动固体(特别是催化剂与半导体)輻射化学以及輻射电磁化学进一步开展，促进輻射生物学更进一步的发展，等等。

高分子輻射化学的基本科学任务是：(1) 提高現有高分子材料的輻射稳定性，創制防耐高能輻射的、并具有綜合物理化学机械性能的新型高分子材料；(2) 在高分子材料的制备与改性过程中充分利用高能輻射的特点，使得輻射聚合与輻射改性方法能在高分子工业生产中成为特种的生产技术与方法。这些科学任务，对于我国社会主义建設事业无疑是必要的，并且对于在我国原子能事业中如何利用高分子材料以及在高分子事业中如何利用原子能更具有技术革命的意义。

但是，对于任何一門新兴科学的发展前途，常常是不可避免的会遇到怀疑的或反对的意見。对于高分子輻射化学乃至整个輻射化学的发展前途与科学任务，主要的意見有如：創制防耐高能輻射的高分子材料的意义不大，前途渺茫；輻射化学反应缺乏选择性与方向性，难于控制；将高能輻射用作化学反应的能源頗不經济，不能普遍使用。这些意見都是原則性的，这将在下文中討論具体問題时論及。但总的說来，在国际間对这些問題的爭論中，認为目前的科学数据对于下肯定的或否定的結論尚不够，因而要求輻射化学的科学研究工作者进行更广泛与更深刻的研究，提出更有說服力的科学根据与論点。

为此，便需对下列科学問題进行全面的与系統的研究：(1) 单体及高分子化合物的結构与輻射效应之間的关系，特别是輻射化学初級效应的問題；(2) 由高能輻射所引起的物理化学变化以及輻射聚合与輻射改性的反应机构，亦即輻射化学的次級效应問題；(3) 由物理化学变化使高分子在結构上所造成的改变，以及由此在高分子物理化学机械性能上所导致的改变。对这些問題的研究，就能直接或間接解决輻射稳定性、輻化反应的选择性与方向性、乃至經济价值等問題。

一 高分子材料的輻射稳定性

高能輻射对高分子 (P) 的作用，不論能源类型 (X-及 γ-射綫，β-射綫及快速电子，質子，氘子，α-粒子，中子等等)或高分子的类型如何，都能发生基本相同的初級作用，即电离作用与激发作用，

$$P \sim\sim\sim \begin{cases} \nearrow P^{+}+e & (\text{电离}) \\ \searrow P^{*} & (\text{激发}) \end{cases}$$

其間所生成的离子(P^{+})或激发分子(P^{*})尙能进一步轉变为自由基($P^{\cdot}$)。这些离子、激发分子或自由基，能再进行一系列的化学反应即次級作用。由于这种次級作用依賴于高分子的化学結构与高分子化合物的物理状态，故总的輻射效应便与結构及状态之間有密切关系。

作为高分子材料使用时，其輻射稳定性的度量一般采用机械性質的改变来表示，曾发現聚苯乙烯的輻射稳定性最高，聚甲基丙烯酸及聚四氟乙烯則最差。其他的表示方法則有輻射化学产率(G值，即每吸收 100 e. v. 所反应的或所产生的分子数)、高分子数、自由基数或自由电子数（順磁共振的自旋浓度)等等。由于表示方法所含的物理与化学意义不同，輻射稳定性的次序也就有所不同。例如，聚氯乙烯与聚丙烯腈的輻射交联产率較聚乙烯的为低，但前两者的自由电子浓度則較聚乙烯的为高。

鉴于以往用以研究的高分子材料都是工业制品，在高分子鏈本身即有某些“杂質”，在制备过程中又引进了外来杂質，而在輻照过程中周围气体(特别是氧)还有影响。这些因素皆会在各种不同程度上影响所測材料的稳定性，例如前述的輻射稳定性最差的聚四氟乙烯，如在絕对无氧存在的条件下，則还是相当稳定的。

因而，現有关于高分子輻射稳定性的实驗数据有必要重行审查与研究。首先要从超純高分子着手，同时尙需解决測試方法的全面处理与統一解释問題，从而才有可能提高到理論上来解释。

在目前，从現有的化学結构观点上来推断輻射稳定性或敏感性的問題，可說是一个完全沒有解决的問題。这是因为現有的有机化学結构理論仅涉及原子最外层电子的問題，而輻射作用則对原子的內层电子也有作用，而这也就是輻射化学本身还沒有解决的初級作用的反应机构問題。在这方面，需要进行深刻的理論研究工作。

研究高分子的輻射稳定性的进一步目的，应該是改变輻射稳定性或敏感性，提高稳定性以利于材料使用，提高敏感性以利于反应进行。后者尙可直接解决輻射能量的使用效率問題。

提高高分子的輻射稳定性是从对輻射的保护作用这一方面着手研究的。保护的途径有两种，內在的与外在的。內在的防护主要系在高分子鏈中引入輻射稳定性較高的基团，即制成共聚的高分子化合物。已經証明，苯基的輻射稳定性最高，其次是次甲基，再次是羰基，与上述以机械性質所表示的稳定性次序基本相符。因此，若以极不稳定的聚异丁烯制成异丁烯与苯乙烯的共聚物，或在聚四氟乙烯上进行苯乙烯的接枝共聚，皆可提高輻射稳定性。苯基的特别耐輻射，系用其共軛結构能使輻射能局部消散来解释，故其在共聚物高分子鏈中的保护作用仅能及到相邻的几个鏈节。外在保护的途径可通过多种机构：如将能量轉移給保护剂而使高分子不起反应，而添加剂本身或仅吸收能量或被破坏；保护剂能“修理”高分子的輻射損伤，使高分子所生成的自由基与保护剂的自由基相結合，使体系中由輻射所产生的自由基对高分子发生进一步反应前即与保护剂相結合等等。

比提高現有高分子材料輻射稳定性更高的要求是創制防耐輻射的新型高分子材料。这完全是可能的。例如在有机高分子方面，已发現具有大共軛体系的高分子如聚苯、聚苯乙炔以及某些縮聚高分子，皆具有比現有高分子更高的耐輻射、耐热性能以及

异常的电磁性能，这在合成高分子領域中完全是一个新的方面;至于在无机高分子方面則还很少研究，但研究这类高分子化合物的最大的困难是不溶不熔,因而加工成型問題还未解决,需待解决后方能作为材料使用。

但对于这一問題有着原則性的不同意見，主要是在創制防耐輻射高分子材料的实用目的性方面。有人認为，如果将这种新型高分子用作原子反应堆材料，則其耐輻射性能不会超过石墨，而其防輻射性能（对γ輻射的穿透力而言）不会超过鉛及水泥;如将这种高分子用作人身的防护輻射材料，則現有高分子材料的耐輻射性能已远超过人身的致死剂量，而对防护γ輻射穿透力的問題并不能借高分子解决。

如果上述意見是正确的或部分正确的話，則創制防耐輻射的新型高分子材料的目的就不能单純地放在上述目的上,而应放弃或降低或超越这一要求，并根据新高分子的新性質开辟新用途，例如可主要利用其异常的电磁性能，而以耐輻射耐热性能作为綜合性能中的一部分,这样,这种新型高分子化合物仍有其广闊的发展前途。

二　高分子的輻射交联与裂构

根据高分子化合物对高能輻射的稳定性的研究，得知所发生的輻射化学效应主要是高分子鏈的交联与裂构。在高分子鏈間或鏈中祇要发生极微的交联或裂构作用、例如在一千个鏈节长的高分子鏈中断裂一个化学鍵，或在两个这样长的高分子鏈間生成一个交联桥，即足使高分子化合物的物理机械性能发生显著的改变,导致不利或有利的結果。

这一高分子固体輻射化学反应的特点，使得高分子的輻射交联具有极大的实用价值。例如聚乙烯的輻射交联，橡胶的无硫輻射硫化，硅、氟高分子材料的輻射交联或"硫化"，都已开始在工业生产中应用，成为化学工业中和平利用原子能的首創实例。

从結构方面看，曾得到了下述的經驗規律：碳鏈高分子若其鏈节具有$-CH_2-CHX-$形式的結构，即α-碳原子至少有一个氫原子时，在輻射下的作用主要系发生交联；如鏈节为$-CH_2-CYX-$形式的結构，則以裂构为主。但这是在室温时的經驗規律，在低溫时裂构的可能性減少，而在高溫时則裂构的可能性增大。

在发生交联与裂构作用的同时，尙有双鍵的生成、氫气的发生、側基的脫裂等作用。在这些作用之間以何者占优势的問題，則尙与高分子化合物的物理状态有关。例如在玻璃态时，生成交联与双鍵的速率几不依賴于溫度;而在結晶状态时,則交联作用主要系在非晶相中进行,并能导致結晶相的破坏,而双鍵則在晶相与非晶相中皆可发生。

对于上述一些經驗規律的更高理論概括，即从結构、状态与能量的統一观点上闡明輻射效应規律的定量理論,尙需进行更深刻的研究工作。

輻射交联与裂构的反应机构与动力学过程問題,是目前研究工作的中心問題之一,其目的在于控制所希望的主要反应进行的方向与反应速率。根据大量的研究工作，現已提出了各种不同的理論，主要是解决輻射交联与裂构的发生地点以及能量轉移的問題，离子引发及自由基引发的机构問題，交联、裂构、双鍵的生成与消失的細致机构問題,各步反应的溫度依賴关系及状态影响問題，反应速率对輻射剂率与剂量的依賴关系，等等。从目前的理論状况看来,大多数理論都是从个别具体問題出发的,这当然是必要的,但也因而有其局限性。因此,关于高分子固体輻射化学反应的統一理論尙待建立。

关于在高分子鏈上发生輻射化学反应的地点問題,从輻射的特性看，应在輻射的径迹上发生，如其分布是无規的，則在高分子鏈上发生反应的地点也应是无規的，从而便发展了一套无規交联与裂构的統計理論。但在实际情况中往往可推論反应系在特定地点开始，最可能是在高分子鏈中的"弱点"发生。这曾用輻射能量能沿高分子鏈传递来解释，但这还缺乏定量的数据。

关于引发机构的問題，在早年曾証明是自由基机构，近年来則又提出了离子机构与热自由基机构的問題。一个引发体系兼具这些机构是高分子輻射化学的特点,在輻射聚合过程中也遇到同样的問題，拟在以后加以論述。在这里需要指出的是，在高分子固体輻射化学反应中所提出离子机构与热自由基机构仅是一种假設,目前还缺乏足够的証据,因对于固体中的离子或热自由基可說还沒有研究工具与方

法，因而要慎重对待。这些反应机构对反应温度及高分子状态的依賴关系已初步闡明，但其間如何竞爭或相互轉变的問題則很少研究，而这还涉及輻射效应的初級过程問題。

关于輻射交联、裂构、双鍵生成与消失的細致反应机构，在聚乙烯方面曾进行了較多的研究工作，主要是从自由基引发机构出发的。实驗指出輻射交联或裂构的輻化产率G值不高，在普通溫度条件下吸收 100e.v.能量仅能产生 1—2 个交联桥（聚乙烯、聚二烯类等）或使 1—2 个高分子鏈断裂（聚甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯等），因而表明这不是鏈鎖反应。又已闡明輻射交联的程度不依賴于輻射剂率而与剂量成綫性关系，而交联的生成要求两个高分子鏈参加反应，这就要求为輻射所活化的一个高分子直接或間接与相邻高分子相反应，或者两个分别活化的高分子以其活性沿高分子鏈传递至相邻处而进行反应。至于双鍵的生成与消失，双鍵是否参加交联作用的問題，則尙未很好解决；而对于聚二烯类高聚物中双鍵消失速率远大于交联生成速率的問題，迄今尙不明瞭其机构。总之，关于交联～裂构～双鍵的反应机构的統一理論，还需在更丰富的实驗数据上建立。

高分子发生輻射交联或裂构作用之后，其結构的改变卽能在高分子化合物的物理机械性能上显現出来，一般亦卽用溶解度、溶胶的粘度与凝胶的溶胀度、弹性模数等来度量交联与裂解的程度。曾企图从結构与性能的关系上按无規交联与裂构这一机构出发建立有关的統計理論，首先是溶解度理論。其中，我国学者已建立了正确的理論并批判了外国学者的錯誤理論，从而将輻射交联的統計理論推进了一步，并正对溶解性能以外的性能，从分子量分布的观点出发进行研究，以建成一較完整的理論体系。

总的說来，在高分子輻射交联与裂构的理論与实际上，还需进行更全面的与更深刻的研究工作，同时还需扩展在工业生产中的应用途径与范围。

三　单体的輻射聚合，高分子的輻射接聚

在化学反应中应用高能輻射的有效途径之一，是使反应按鏈鎖反应方式进行，輻射聚合和輻射接枝聚合便是其中最有效的途径之一。

凡能用化学方法引发以进行聚合的单体，不論单体是处于气态、液态或固态，不論其引发机构是自由基型的或离子型的，都可在添加或不添加化学引发剂的情况下进行輻射聚合。此外，还有一些不能借化学方法或光能、热能引发的单体，也可用高能輻射方法进行引发。如果单体是超純的，且在聚合时不添加任何葯剂，則輻射聚合将得到超純的高分子，分子量分布比較均一，这也就是輻射聚合的特点之一。

在气态时进行聚合，过去所研究的紫外光引发仅具有理論上的意义，而現在所发展的輻射聚合則尙具有很大的实用价值。例如乙烯的輻射聚合，可說具有已工业化的高压法、中压法及常压法的綜合优点，因其可在中等压力下于普通溫度时进行，能得到分子量高、支鏈少而长的超純高分子，具有极高的介电性能。这一方法現已发展到进行中間試驗的阶段，但其中一些理論問題如聚合速率与輻射剂率之間的异常关系，則尙不明瞭其原因。

在液态聚合方面，对乙烯基类单体曾进行了較多的研究工作，表明其引发机构随溫度而异，在普通溫度时为自由基机构，在低溫时則为离子机构，后者又有阳离子与阴离子机构的区别。自由基引发机构的証明較为直接且較多，其聚合速率一般服从于剂率的平方根（$I^{\frac{1}{2}}$）成比例的关系，与光引发聚合的終止机构相似，为双基重合；但若聚合物不溶于单体（如丙烯腈的輻射聚合）时，因有封結自由基的存在而遂偏离上述 $I^{\frac{1}{2}}$ 关系，并发生后效应。离子机构的提出多半是間接的或类比的；异丁烯在低溫时的輻射聚合究属那一种离子机构迄今尙无定論；同时对于离子聚合的輻化产率为何甚低，以及"反离子"在輻射离子聚合过程中的作用如何，都还不能用目前的理論来解释。

固态单体的輻射聚合是輻射聚合的最大特点之一。其特征不仅在于在固态时能引发聚合，而尙在于在熔点附近时能发生极迅速的甚至爆炸性的聚合，其时的聚合速率比之一般在熔点附近的熔融液态时高出 10—20 倍，且高分子的实际鏈长（聚合度）与动力学鏈长之間的关系与由一般鏈鎖聚合反应机构所导出的关系不相符合。因而，对于固态輻射聚合的反应机构需研究其自身的規律。这里需考虑到

单体在結晶态时的能量轉移問題，究竟在熔融瞬間的固相抑液相中进行反应的問題，自由基抑离子或其他因素引发机构的問題，爆炸式的支化鏈鎖反应問題，等等。最近曾提出了与共軛体系相联系的"集体活化"假設，这尚需进行更多的研究工作来发展这一新的理論。

以上对于在三种状态时的輻射聚合的論述皆系对一种单体的均聚而言。对于两种或两种以上的单体的輻射共聚，主要系借以研究引发机构的。例如苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚，因这两种单体对自由基、阳离子与阴离子引发的敏感性不同，遂使共聚物中的共聚組份发生极大的差别，从而可借以判別引发机构。現需指出的是，仅借这一方法来判別引发机构是不足的，尚需借更多的直接的与間接的方法，例如可借质譜观察离子(限于气体)，借順磁共振以观察自由基(限于固体)；同时，即使观察到了这些离子或自由基的存在，还需証明它們的确参与反应，这样才能对反应机构加以肯定。

輻射共聚的一种特殊方式是在高分子鏈上造成活性中心，然后使单体引发以进行聚合，即輻射接枝聚合。鉴于高能輻射化学反应缺少选择性，即不論高分子或单体皆可同时造成活性中心，遂发展了两种輻射接枝聚合的方法。其一是将单体先溶入高分子化合物后再进行輻照，其最終产物将是高分子本身、接枝高分子、单体的均聚物的混合体系。因此这一方法适用于高分子較单体的輻射敏感性为高的体系，否則需先将高分子化合物輻照后再与单体相作用，即第二种方法。第二种方法一般系在空气中将高分子化合物单独輻照，使之生成过氧化物，然后浸入单体后加热，使該过氧化物分解成高自由基而引发单体以进行接枝聚合。

接枝高分子化合物的性能具有"杂交"的意义，与簡单的共聚物或两种高分子的混合物的性能极不相同。目前的最大困难是缺乏适当的研究方法，如所接的枝鏈的分布与长短这一基本参数即无法度量，而仅能在动态机械性能上显示出特点。这就限制了接枝高分子的科学研究，因而需从解决定量研究方法着手，才能使这一具有实用价值与理論意义的領域有所推进。

目前的輻射接枝聚合还仅限于自由基型的，且单体尚处于液体及气体状态。离子引发的以及单体处于固体状态的皆尚未尝試过，可在这方面开辟新的途径。

上述的聚合或接聚反应主要是指本体状态而言。如其时輻化产率G值不高，則尚可利用輻敏性高的溶剂以进行輻射溶液聚合。已証明苯乙烯在四氯化碳中的溶液聚合的G值远較苯乙烯本体聚合的为高。此外，尚可进行輻射浮悬聚合与乳液聚合等，这曾在乙烯方面进行过比較。

将其他高能量例如超声波、放电、机械力等与高能輻射相結合而进行聚合或接聚，将是一个值得試探的新方向。一方面可綜合利用这些高能的优点，另方面可提高这些能量的使用效率，因一般地講，这些高能的使用效率都是很低的。

四　輻射对生物高分子的效应

随着輻射生物学的发展，促使高分子輻射化学及生物物理工作者去研究高能輻射对生物活性高分子的效应問題。这里所指的生物活性高分子主要是蛋白质(朊)、核酸或核朊。血紅朊、肌紅朊以及酶等蛋白质具有新陈代謝功能，而核朊則在細胞核中形成遺传中心；因而对其輻射效应的研究对于生物特別是人类幸福具有特別意义。可是，少量的剂量(500—1000伦)对絕大多数高分子并不能发生显著的影响，而对生物活性高分子則产生严重的效应，并导致有机体的破坏和整个生物的死亡。到現在为止，高能輻射对蛋白质及核朊的細致反应并不清楚，而仅累积了許多有关总效应的事实数据；同时，从輻射化学观点所能解释的一些現象，还远不能用以說明生物的輻射疾病、体素变化、遺传变异等生理現象。

关于高能輻射对蛋白质的效应的研究，可說比对任何高分子研究为早，但迄今对于結构的变化和反应过程却极不清楚。这主要是因为对于蛋白质的結构，除掉胰島素而外还未能彻底了解。为此，曾对組成蛋白质的各种氨基酸进行了輻射化学研究；并特別研究了氨基酸及蛋白质的水溶液或胶体的輻化反应，因为在生物組織中存有大量的水。

目前，对于蛋白质的輻射化学效应至少已确定

了三种化学变化：（1）氨的发生。这系由于蛋白质高分子鏈上氨基酸（鏈端的和側鏈的）的脫氨作用，以及胱鍵的分解。这属于直接作用，在干燥状态时需較高的剂量。（2）有机过氧化物的生成。这系在水溶液中发生，由于 $HO_2\cdot$ 自由基所引起的間接作用而生成，并导致后效应和一系列的分解作用，这可能是生物致死剂量甚低的主要原因。（3）含硫蛋白质中硫醇基的氧化作用。这在水溶液中极易进行，因而也属間接作用。这一变化对酶极为重要，因酶及病毒的活性依賴于硫醇基的含量。此外，可能尚有一些迄今不明的化学变化。据此，遂使得肉类輻射消毒受到了一定的限制，因能发生硫化物及其他有味低分子产物的怪味，有的国家在最近已停止了这項消毒工作。

根据对酶的生物活性的輻射鈍化或活化的研究工作，更进一步辨明了輻射对生物体系的效应的直接作用、間接作用与保护作用。有关直接作用的流行理論是靶标理論，即一个高能粒子的一次击中即足以使許多生物活性中心鈍化；而間接作用主要是由溶剂（如水）所产生的自由基所导致的反应。因而保护作用亦需針对上述两种作用进行，其原理已如前述，但寻找对生物不起副作用的輻射保护剂远不如在体外研究保护效应那么容易。此外，关于輻射的后效应——即輻射停止后繼續发生的效应，有时比即时效应还要严重，其机构还极不清楚。

高能輻射对核酸及核朊的效应的研究更日益引起重視。核朊为蛋白质与核酸相綴合的分子量极高的高分子；而核酸則为以磷酸桥联結起来的五碳糖（核糖或脫氧核糖）高分子，在糖基上并联有雜环的碱性基团。輻射效应的研究主要系針对脫氧核糖的核酸及核朊，因这一組份与遺传及其变异有关。研究工作主要系在水溶液或食盐水溶液中进行，有时尚采用高分子模型化合物（如聚丙烯酸）的簡单体系。研究的初步結果表明，这种核酸在水溶液中主要系輻射裂构，且主要系在磷-氧鍵、碳-氧鍵及碳-碳鍵等处发生断裂。其中，磷-氧鍵通过間接作用而断裂的可能性較小，这已在磷-氧无机高分子水溶液的輻射效应中加以証明；但也可能由于脫氧核糖的氧化而使磷-氧鍵易于水解。这一反应对輻射后效应可能极为重要，但关于后效应的理解可說还是无知的。

近年来，开始利用順磁共振及电学方法研究酶、核酸、核朊的輻射效应，发現其电、磁性能有着异常的改变，出現了半导性能与准磁性能。这一发現异常重要，可以与生物活性、生命現象及其輻射效应相联系，但这仅是个开端，还需进行大量試探性的与理論性的研究工作。

总之，輻射对生物高分子的效应的研究工作还只是在开始阶段，需要进行高分子輻射化学～高分子物理学～生物物理学的綜合研究工作。

五　高分子光化学

光化学对于輻射化学的发展曾有极大的貢献，而輻射化学的进展則又促使光化学得到新生。广义的輻射化学也应該包括光化学在內，因普通射綫（紫外光、可見光、紅外光）与高能射綫（X-射綫、γ-射綫）都属电磁輻射，不同之处仅在波长。波长愈短則能量愈高，因而波长不同化学效应也不同。一般的講，紫外光与高能輻射在化学效应上不同之处是，紫外光不能发生电离作用而仅能发生激发作用。

紫外光能使高分子化合物发生光老化作用是熟知的事实，在氧存在时与受热条件下老化作用更为严重，故以往的工作都主要研究防止老化的問題，这随着高分子工业的发展与高分子应用范围的扩大而日益重要。現在，正沿着两条主要途径来解决光老化問題：第一是，"外在"保护方法，其原理与前述保护輻射的方法基本相同，即利用在发生化学反应前使能量吸收，使化学活性中心鈍化，使高分子免于活性中心的攻击等机构，并从而发展了各式各样的防老剂，其中有的是对紫外光特别有效的。第二是，通过老化机构的研究，借知某些高分子化合物的光、热老化主要系在高分子鏈的"弱点"上发生，例如聚氯乙烯高分子鏈的断裂系在偏氯乙烯（在氯乙烯中的微量杂质）鏈节处发生，因而超純的聚氯乙烯即具有較高的光、热稳定性，現已开始在工业中生产超純的聚氯乙烯。

在另一方面，在高分子化合物方面如何有效利用普通射綫特别是紫外光的問題，是在高分子輻射化学进展后开始的，而輻射改性后高分子的光老化問題也被提到日程上来了。自将聚乙烯輻射交联成

功后，鉴于高能輻射的能源不普遍且不甚經济，遂发展了紫外光的光敏交联方法，其要点是利用光敏剂經光解后所产生的自由基轉而使高分子产生自由基而进行交联.这一方法現已在工业上开始应用，但仅限于薄片，因紫外光的穿透力不强。

这一光敏方法，又提供了两种可能的途径：其一，这一原理是否可用于可見光甚至紅外光，这样便可利用最普遍的光源——日光。現經初步試驗，在可見光方面是完全可能的，适当的光敏剂可使可見光能发生光化学作用。其二，这一原理是否可用于高能輻射，因高能輻射所需的剂量太高，而可通过輻敏剂特别是能发生鏈鎖反应的輻敏剂来解决，这一途径現正在試探中。总之，光敏或輻敏的方法，在輻射化学中是一个发展的方向，提出了一系列在理論上与实际上极为重要的問題。

以紫外光引发的聚合，已証明仅能通过自由基机构进行，而未发現过任何离子机构的迹象，因紫外光的能量不足以使单体发生电离作用。

过去，有关紫外光引发的聚合的研究工作，主要是用于动力学研究方面，如借間隙光照法以測定鏈鎖反应各步的絕对反应速率。近年来則发展了几个有意义的途径，且不局限在紫外光方面。

利用光敏剂的光敏聚合，可使聚合作用在較寬的溫度范围內(包括低溫)进行，有时尙可得到自由基引发的定向聚合物，如以安息香为光敏剂的甲基丙烯酸甲酯的光敏聚合。此外，尙有一种利用染料的光敏聚合，这可能是将染料激发后将能量轉移給单体而引发聚合的机构，这一方法可利用特定的染料以吸收給定波长的光能。

如在高分子中含有光敏基团，如聚乙醇或紆維素的肉桂酸酯，則可利用后者的光敏聚合效应而使高分子不溶于給定溶剂，从而发展了高分子摄影术。現更发展了光敏单体的光敏聚合，其感光效率甚至比以銀盐为基础的摄影底片为高，且可得凹凸形的照片。这是在高分子光化学中极有意义的成就之一，有可能在摄影底片上引起革命。

高分子光化学中这些新开展的研究工作还是在萌芽阶段，具有頗大的发展前途。高分子化学的进一步发展，将又会丰富和促进整个高分子輻射化学的发展。

結　語

总的說来，高分子輻射化学在最近十年来已取得了相当大的成就，奠定了适当的基础，提出了在理論上与实际上极有意义的問題。

在今后的进一步发展中，关于从高分子結构与輻射效应的关系上提高輻射稳定性的問題，关于从高分子的輻射交联与裂构的反应机构上更有效地利用这些反应以进行高分子改性的問題，关于从輻射聚合与接聚的反应机构上制备超純高分子以及創制新型高分子的問題，关于从高能輻射对生物高分子的效应中寻求生物輻射防护的途径問題，以及将高分子光化学作为整个高分子輻射化学的一部份发展以充分利用普通光源的問題，等等，都将是重要的研究課題。

这些問題的解决，将会在实际上更有效地利用一切輻射能及創制出新型的高分子材料，并将会建成比較更符合客观規律的理論体系，同时还会提出更多的科学問題，从而将高分子輻射化学推进到一个新的阶段。

[1] 錢保功:"高分子輻射化学的进展"，科学通报，1958年，第1期，第1頁。

[2] Frank A. Bovey, "The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers", Interscience, New York, 1958 (中譯本即将出版).

[3] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergarmon, London, 1950.

[4] 燃料研究譯报編輯委員会:"輻射化学的若干領域及方向"，科学出版社，1960年。

[5] 苏联科学院:"和平利用原子能文集(1955)——化学部份"(有中譯本); "Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы", 1958; "Труды 1 всесоюзного совещания по радиационной химий", 1958.

[6] 国际和平利用原子能会議(日內瓦):
第一次会議論文集，第7, 14, 15卷，(1955);
第二次会議論文集，第29卷 (1958) (有部份中譯本)。

[7] 在工业中应用强大輻射能远的国际原子能会議 (华沙)，1959——論文摘要見 Applied Radiation and Isotopes, I, No. 1, 49; I, No. 2, 163 (1959).

[8] 国际高分子化学会議 (莫斯科)，1960——論文集及 Химия и технология полимеров, №7—8(1960).