

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P18-99-281

Н.И.Штанько, В.Я.Кабанов¹, П.Ю.Апель,
О.Л.Орелович, А.И.Виленский², А.Л.Толстихина²

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИВКОЙ
ПОЛИ(2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА)
И ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА)

Направлено в журнал «Известия РАН, серия химическая»

¹Институт физической химии РАН, 117915 Москва,
Ленинский пр., 31. E-mail: kabanov@ipc.rssi.ru

²Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва,
Ленинский пр., 59

Свойства полимерных трековых мембран, модифицированных прививкой поли(2-метил-5-винилпиридина) и поли(*N*-изопропилакриламида)

Изучены свойства полимерных трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП), модифицированных радиационной прививочной полимеризацией (РПП) 2-метил-5-винилпиридина (2М5ВП) и *N*-изопропилакриламида (НИПААм). Установлено, что скорость и предельная величина прививки линейно увеличиваются с повышением диаметра пор. Определены газодинамические и гидродинамические диаметры пор модифицированных ТМ. Водопроницаемость ТМ, модифицированных прививкой поли2М5ВП, в зависимости от величины прививки проходит через максимум, который соответствует максимальной гидрофильности по данным углов смачивания. Установлено, что ζ -потенциал ТМ, модифицированных прививкой поли2М5ВП, меняет знак с отрицательного на положительный. Получены термочувствительные ПЭТФ и ПП ТМ при РПП НИПААм. Модифицированные ТМ исследованы методом электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им.Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1999

Перевод авторов

Shtanko N.I. et al.

P18-99-281

The Properties of Polymer Track Membranes Modified by Radiation-Induced Grafting with Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine and Poly-*N*-Isopropylacrylamide

The properties of PET and PP track membranes modified by radiation-induced graft polymerisation of 2M5VP and NIPAAM have been studied. It was shown that the rate of grafting and the limiting grafting value linearly increase with the increasing of the pore diameter. The gas and hydrodynamic pore diameters of the modified track membranes were determined. A track membrane modified by grafting with 2M5VP shows a sharp increase in the water flow rate with the increasing grafting yield, and the maximum water flow rate corresponds to the maximum hydrophilicity on evidence of water contact angles. It was found that the membrane ζ -potential changes its sign from minus to plus. Thermosensitive track membranes were prepared by radiation-induced grafting with *N*-isopropylacrylamide. The structure of the grafted membranes was investigated by scanning electron and atomic force microscopy.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

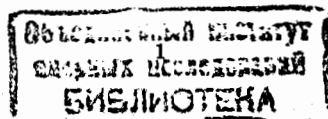
Введение

В последние годы значительно возрос интерес к полимерным трековым мембранам (ТМ), которые получают путем облучения полимерных пленок ускоренными тяжелыми ионами с последующим травлением. Установлено, что подбором условий облучения и травления можно получать весьма широкий ассортимент полимерных ТМ с большими возможностями использования (биотехнология, медицина, экология и т.д.) [1,2]. Модифицирование полимерных ТМ путем прививки различных полимеров дает возможность еще более расширить сферу их применения. Особенно актуальна разработка методов гидрофилизации полимерных ТМ. В случае ПЭТФ-мембран важным является гидрофилизация мембран с малыми (<0,1 мкм) порами, а в случае ППП-мембран, материал которых гидрофобен, их использование требует гидрофилизации мембраны независимо от диаметра пор. Весьма актуально получение модифицированных полимерных ТМ с использованием "умных" (smart, intelligent) полимеров, которые реагируют на небольшие изменения в окружающей среде (температура, pH, ионная сила и электрическое поле). В этом случае следует ожидать получение управляемых ТМ. Целью данной работы явилось получение гидрофильных и термочувствительных ТМ путем прививки гидрофильного и широко распространенного полимера - поли2М5ВП, а также "умного" термочувствительного полимера - полиНИППАм. Для решения этой задачи использован метод радиационной прививочной полимеризации, как один из весьма универсальных методов модифицирования полимеров практически любой химической породы [3,4]. Интерес представляет также изучение влияния размеров пор на некоторые параметры РПП.

Сведения об использовании РПП для модифицирования ТМ весьма ограничены и носят обрывочный характер, хотя масштабы этих работ имеют явную тенденцию к увеличению в последнее время [5-8]. В работе [5] кратко описана РПП некоторых мономеров к ПЭТФ ТМ и исследована проницаемость хлорида холина и инсулина через модифицированные ТМ. В работе [6] исследовано модифицирование ТМ на основе полиимида путем РПП стирола.

В обзоре [7] представлены данные по РПП в латентных треках, образованных в полимерных пленках при облучении ускоренными тяжелыми ионами. Работа [8] посвящена образованию гелей ПНИПААм в порах ТМ на основе ПЭТФ.

Существенно важным является то, что модифицированные слои, полученные с помощью РПП, прочно связаны с подложкой, не отмываются никакими растворителями и сохраняют свои свойства в течение весьма длительного времени.



Экспериментальная часть

В работе использованы ТМ, изготовленные из двухосноориентированной ПЭТФ пленки Melinex и ПП пленки Toyaufan фирмы Toyaу. Параметры ТМ, использованных в работе, приведены в табл.1.

Таблица 1. Параметры трековых мембран, используемых для прививочной полимеризации

Обозначение ТМ	$N, \text{см}^{-2}$	$d_r, \text{мкм}$	$d_{эм}, \text{мкм}$	$d_k, \text{мкм}$	Толщина L, мкм
ПЭТФ-0.03	3×10^9	0.031	0.042	—	11.9
ПЭТФ-0.03	5.7×10^9	0.029	0.045	—	10.8
ПЭТФ-0.04	3×10^9	0.042	0.055	—	11.9
ПЭТФ-0.2	$4 \pm 2 \times 10^8$	0.18	0.23	—	9.7
ПЭТФ-0.05	2×10^9	0.05	0.095	—	10.0
ПЭТФ-0.05	2×10^9	0.044	—	—	9.8
ПЭТФ-0.06	2×10^9	0.058	—	—	9.8
ПЭТФ-0.08	2×10^9	0.078	—	—	9.7
ПЭТФ-1.0	5×10^6	1.1	1.4	—	8.6
ПЭТФ-0.1	3.2×10^8	0.12	0.18	—	10.1
ПЭТФ-1.0	1.5×10^7	1.2	—	1.0	9.6
ПЭТФ-1.0	4.6×10^5	1.2	—	—	20
ПЭТФ-1.0	1.5×10^6	1.2	—	—	10.0
ПП-0.3	10^8	—	0.3	0.32	9.7
ПП-0.9	10^7	—	0.9	0.84	9.9

Примечания к таблице:

- $d_r, d_{эм}, d_k$ - диаметры пор мембраны, определённые методами: газодинамическим, с помощью электронного микроскопа, с помощью Coulter Porometer II соответственно.

- L - толщину мембран измеряли на толщинометре ТГД-20 фирмы Tesa Tronik (Швеция), погрешность измерений составляла ± 0.2 мкм.

- N - число пор на единицу поверхности.

Удельная производительность исходных и модифицированных ТМ по газу и воде измерялась стандартными методами [1]. Эффективный газодинамический диаметр пор рассчитывали по универсальному алгоритму, который в случае малых пор и малых давлений дает такие же результаты, как и формула Кнудсена для свободно-молекулярного течения газа. Для расчета гидродинамического диаметра пор использовали уравнение Хагена - Пуазейля.

Гидрофильные свойства поверхности ТМ оценивали по измерениям краевого угла смачивания методом сидящей капли на оптическом микроскопе. Набухание привитых полимеров изучалось методом гравиметрии.

Разрывные характеристики исходных и модифицированных ТМ исследовались с помощью разрывной установки "Instron".

Для определения ζ -потенциала и плотности электрического заряда поверхности и стенок пор ТМ измеряли потенциал ΔE , порождаемый потоком электролита через ТМ при перепаде давления ΔP . В качестве электролита использовали 0,01 N раствор KCl.

Исследование распределения привитого полимера по объему подложки проводили на приставке рентгеноспектрального микроанализа LINK System 860/500 (Великобритания) к сканирующему электронному микроскопу SM-840, используя особый режим работы Line Scan Profile (LSP), при помощи которого можно исследовать распределение привитого слоя по сечению (тяжелые атомы иода вводились путем кватернизации пиридинового кольца). Для изучения температурной чувствительности ТМ с привитым ПНИПААм использован кондуктометрический метод, основанный на регистрации изменения электрического сопротивления, пропитанной раствором электролита KCl мембраны, в зависимости от температуры.

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые прививочной полимеризации имеют типичный вид с запаздыванием кинетической кривой (рис.1). Такой ход кривых объясняется постепенным исчерпыванием активных центров прививочной полимеризации, особенно в тонких полимерных пленках, со временем. Обращает на себя внимание значительно более высокая скорость прививочной полимеризации 2М5ВП по сравнению с НИПААм. Это объясняется более высокой скоростью диффузии и повышенной величиной набухания ПЭТФ в 2М5ВП по сравнению с более крупной молекулой НИПААм. Важно принять во внимание и более высокую сорбцию 2М5ВП на поверхности ТМ за счет комплексообразования ме-

жду атомами азота пиридиновых колец 2М5ВП и карбоксильными группами, которые образуются в ТМ в процессе их получения [1]. В результате имеет место активация мономера и повышенная скорость полимеризации [11].

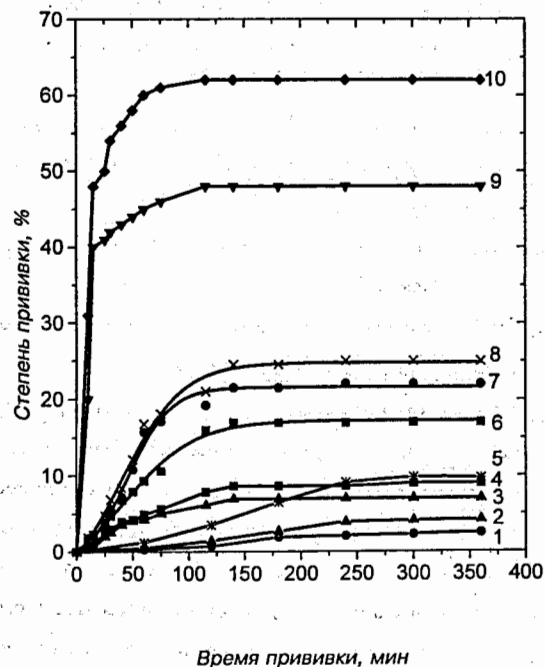


Рис.1. Кинетические кривые постпрививочной полимеризации 2М5ВП и НИПААм на ПЭТФ и ПП ТМ. Зависимость выхода привитого П2М5ВП на ПЭТФ (3,4,6,7,9,10) и ПП (8) ТМ (температура прививки 70°C) и привитого ПНИПАААм (1,2,5) (температура прививки 45°C), концентрация соли Мора 0,025% (метод постпрививочной полимеризации на воздухе) от времени процесса. 1-8 - Пероксидный метод. Дозы облучения: 1-7 - 180кГр; 8 - 10кГр. 9 - 10 - метод предварительного облучения в вакууме, доза облучения 50кГр. Мощность дозы 0.85 Гр/с. Диаметр пор (мкм): 1 - 0.03; 2,4 - 0.05; 3 - 0.04; 5,6,9 - 0.1; 7 - 0.2; 8 - 0.3; 10 - 1.0

Важным является также повышенное разложение перекисных групп, образованных в ТМ в процессе облучения на воздухе, при их взаимодействии с пиридиновыми основаниями 2М5ВП [12]. Облучение ПЭТФ в вакууме ведет к более высокой начальной скорости и предельной величине прививки, что объясняется участием в прививочной полимеризации свободных радикалов непосредственно образованных при облучении ПЭТФ [13]. Интересным является то, что начальная скорость прививочной полимеризации и предельная

величина прививки линейно уменьшаются с понижением диаметра пор при приблизительно одинаковой пористости (рис.2).

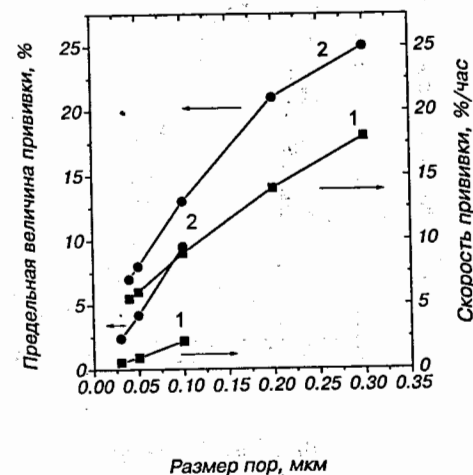


Рис.2. Зависимость скорости прививочной полимеризации и предельной величины прививки ПНИПАААм (1) и П2М5ВП (2) на ТМ в пероксидном методе от диаметра пор мембран

Этот факт можно объяснить увеличением эффективной площади ТМ с уменьшением радиуса пор при повышении плотности пор, следовательно, увеличением дефектности материала мембраны. Рост количества дефектов при изготовлении мембран с малыми порами и большой плотностью пор приводит к снижению концентрации радикалов при облучении в результате миграционного процесса в направлении образовавшихся границ раздела фаз [14]. В этих условиях облегчается протекание реакции рекомбинации радикалов и имеет место понижение концентрации активных центров, инициирующих прививочную полимеризацию [14].

Изучение газопроницаемости привитых мембран показало, что с ростом прививки происходит уменьшение газопроницаемости (рис.3). Значительное уменьшение газопроницаемости и уменьшение газодинамического радиуса имеет место, начиная с определенной величины прививки (рис.3,4,5).

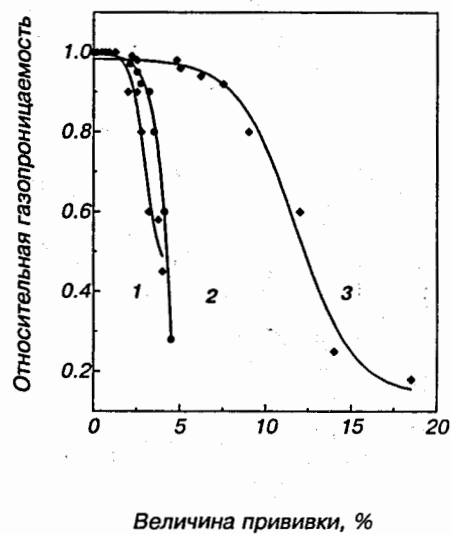


Рис.3. Зависимость относительной газопроницаемости по воздуху ТМ от величины прививки П2М5ВП. Диаметр пор (мкм): 1 - 0.04 (ПЭТФ); 2 - 0.05 (ПЭТФ); 3 - 0.3 (ПП)



Рис.4. Зависимость газодинамического диаметра пор (d_p) ПП ТМ от величины прививки П2М5ВП. Исходный диаметр пор 0.3 мкм

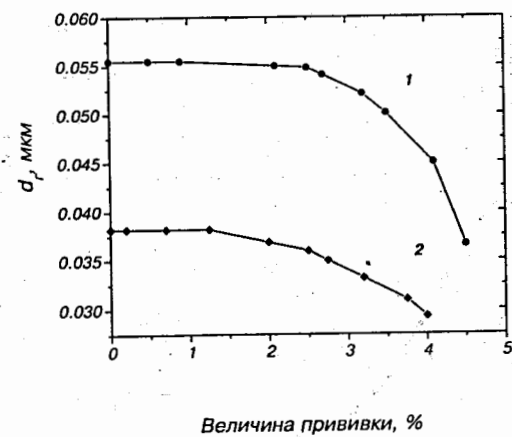


Рис.5. Зависимость газодинамического диаметра пор (d_p) ПЭТФ ТМ от величины прививки П2М5ВП. Исходные диаметры пор: 1 - 0.05 мкм; 2 - 0.04 мкм

Значительное уменьшение газопроницаемости связано с особенностями РПП. По данным рентгеновского микроанализа прививка П2М5ВП на начальном этапе происходит достаточно равномерно по поверхности мембраны и размеры пор не меняются, но при определенных величинах прививки имеет место уменьшение диаметра отверстий и образование тонких перегородок внутри пор. Эти перегородки образованы привитым полимером и хорошо видны при исследовании пор методом электронной микроскопии (рис.6).

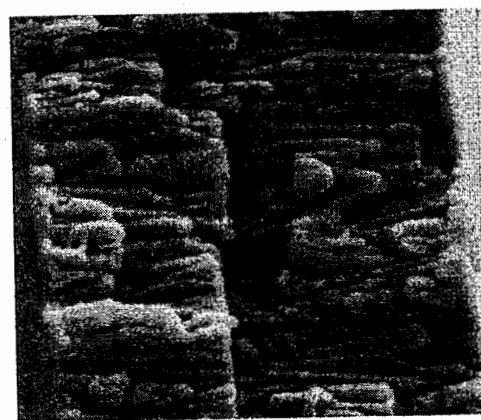


Рис.6. Электронная микрофотография скола привитой ПЭТФ ТМ (25% прививки П2М5ВП). Исходный диаметр пор 0.1 мкм. Размер видимого поля 14.4×12.2 мкм²

Все эти факторы начинают проявляться только при определенных величинах прививки, зависящих от исходного диаметра пор.

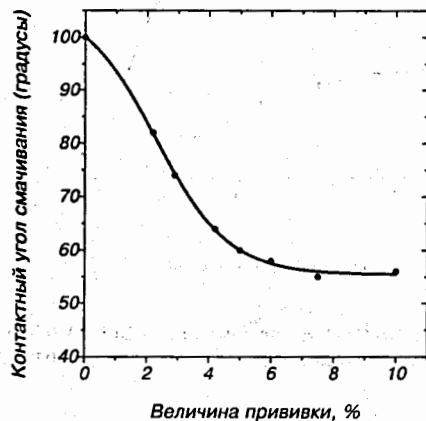


Рис.7. Зависимость контактного угла смачивания поверхности ПП ТМ от величины прививки П2М5ВП, исходный диаметр пор 0.3 мкм

Рост гидрофильности ТМ с увеличением величины прививки приводит к уменьшению контактного угла смачивания (рис.7). При величине прививки 5 - 7% происходит стабилизация гидрофильных свойств, что связано с достаточно полным заполнением поверхностного слоя привитыми цепями П2М5ВП. Этот эффект имеет аналогию с другими привитыми системами [15].

Методом потенциала течения исследованы электроповерхностные характеристики исходных и модифицированных ТМ. Известно, что исходные мембраны имеют фиксированный отрицательный заряд за счет образования карбоксильных групп в процессе приготовления мембраны [1]. В табл. 2 приведены данные по потенциалам течения и плотности заряда от величины прививки на мембране для исходных и модифицированных мембран с привитым П2М5ВП. Исходная мембрана имеет четко выраженный отрицательный ζ -потенциал. С повышением величины прививки плотность заряда уменьшается и меняется знак потенциала, что связано с взаимодействием карбоксильных групп с пиридиновым кольцом привитого полимера.

Таблица 2. Электроповерхностные свойства ПЭТФ ТМ модифицированных прививкой П2М5ВП

Исходный диаметр пор, мкм	Величина прививки, %	ζ -потенциал, мВ	Плотность заряда, Кл/м ²
0,05	0	-14,2	$3,3 \cdot 10^{-3}$
0,05	1,32	-2,5	$5,8 \cdot 10^{-4}$
0,05	7,90	+5,0	$1,15 \cdot 10^{-3}$
0,05	8,60	+9,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, можно получить положительно заряженные мембраны.

Водопроницаемость привитых мембран в зависимости от величины прививки имеет

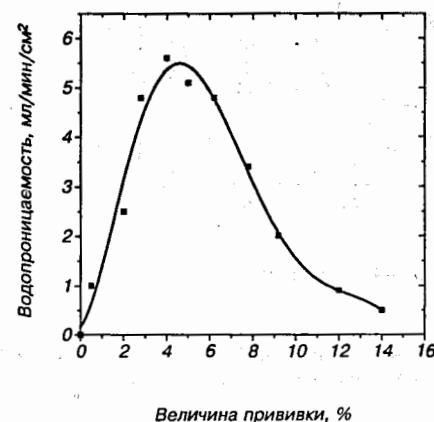


Рис.8. Водопроницаемость ПП ТМ в зависимости от величины прививки П2М5ВП. Исходный диаметр пор 0.3 мкм, $\Delta P = 0.07$ МПа

максимум (рис.8), при этом положение максимума смещается в сторону больших величин прививки при увеличении размеров пор. Установлено, что гидрофильные ПЭТФ ТМ с малыми порами при оптимальном содержании привитого П2М5ВП увеличивают водопроницаемость в 3 - 4 раза по сравнению с исходными (рис.9). Сравнивая рис. 4 и 8, и рис. 5 и 9, необходимо отметить, что наблюдается четкая корреляция между зависимостями газодинамического диаметра пор и водопроницаемости от величины прививки. Максимум водопроницаемости достигается при таких величинах прививки, когда газодинамический диаметр пор еще практически остается на исходном уровне. Диапазон величин прививки, при котором происходит уменьшение диаметра пор (рис.4 и 5), соответствует области резкого падения водопроницаемости (рис. 8 и 9). Таким образом, процесс модифицирования

свойств ТМ можно разделить на две фазы: первая фаза характеризуется тем, что геометрические параметры пор изменяются незначительно, но поверхностные свойства (смачивание) претерпевают заметные изменения, что придает мембране необходимые гидрофильные свойства и повышенную водопроницаемость. Максимум водопроницаемости соответствует максимальной гидрофильности по данным углов смачивания (рис.7).

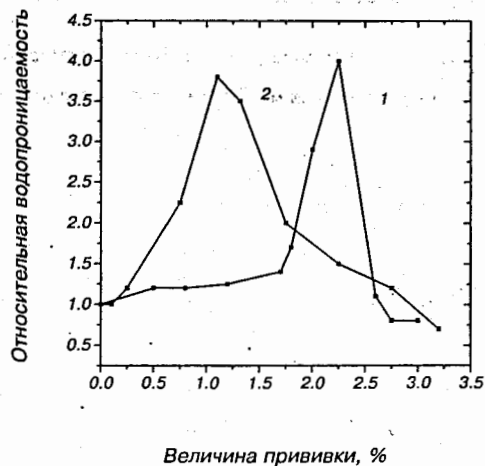


Рис.9. Водопроницаемость ПЭТФ ТМ в зависимости от величины прививки П2М5ВП. Исходные диаметры пор: 1 - 0.05 мкм; 2 - 0.04 мкм. $\Delta P = 0.07$ МПа

Вторая фаза характеризуется существенными изменениями геометрических характеристик мембраны и ухудшением эксплуатационных свойств. Следует отметить, что перенос жидкости через модифицированные мембраны не изменяется со временем хранения ТМ в обычных условиях более года.

Другим полимером, прививка которого была исследована, является ПНИПААм. Отличительной особенностью этого полимера является наличие нижней критической температуры смешения (НКТС) в водном растворе этого полимера. При температуре 32°C в водном растворе имеет место фазовый переход полимера, связанный с резким изменением макромолекулы из рыхлого клубка в компактную глобулу. Этот переход обусловлен усилением роли гидрофобного воздействия при повышении температуры [16]. Следовало ожидать изменения параметров ТМ с привитыми цепями ПНИПААм в зависимости от температуры.

Методом кондуктометрии исследована температурная чувствительность ТМ с привитым ПНИПААм. Для исходной ПЭТФ ТМ зависимость электрической проводимости от изменения температуры носит линейный характер, как для процесса нагревания, так и для охлаждения. Для ПЭТФ ТМ с привитым ПНИПААм наблюдается существенное увеличение электропроводности в интервале температур 32 - 34°C при нагревании образца и в этом же интервале температур резко уменьшается электропроводность при охлаждении (рис.10).

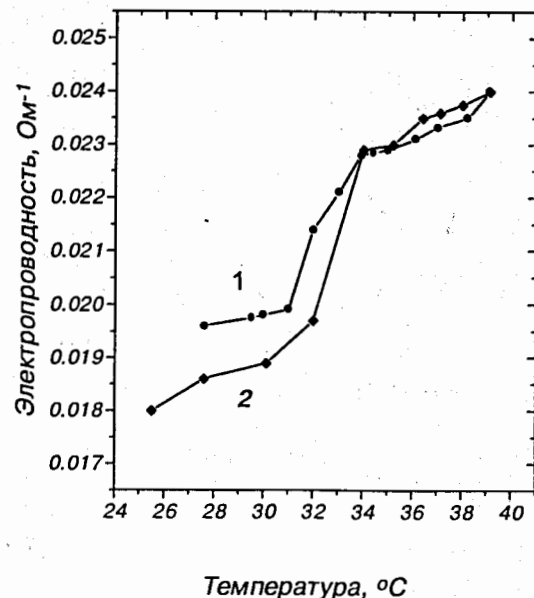


Рис.10. Зависимость электрической проводимости привитой ПНИПААм ПЭТФ мембраны (величина прививки 5.6%) при изменении температуры среды. Диаметр пор 1 мкм; $L=20$ мкм. $N=4.6 \cdot 10^5$ см⁻². 1 - охлаждение, 2 - нагревание

Этот температурный интервал соответствует температуре фазового перехода ПНИПААм, при котором происходит существенное уменьшение размеров макромолекул полимера. При понижении температуры происходит обратный процесс.

Исследована фильтрация воды через ПЭТФ ТМ с привитым ПНИПААм. Установлено, что при изменении температуры от 20°C до 45°C происходит значительное увеличение водопроницаемости в интервале температур 30 - 34°C (рис.11), что лежит в пределах тем-

пературы фазового перехода. Таким образом получены термочувствительные трековые мембраны, размер пор которых регулируется температурой.

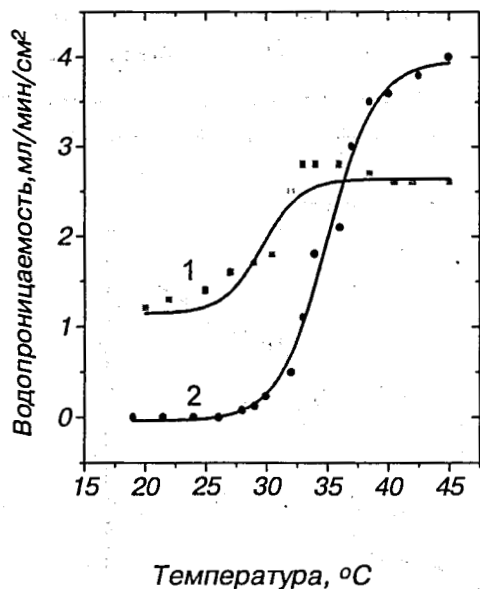


Рис.11. Зависимость водопроницаемости привитых ПНИПААМ ТМ от температуры. $\Delta P=0.07$ МПа. $L=10$ мкм. $N=1,5 \cdot 10^6$ см⁻². Величина прививки (%): 1 - 3.4; 2 - 7.5

С помощью сканирующего электронного микроскопа проведено исследование структуры модифицированных мембран. В результате РПП НИПААм изменяется структура поверхности ТМ (рис.12). Мембрана приобретает более гладкую поверхность [рис.12(б,г)], не характерную для исходной ПЭТФ-мембраны. Наблюдается некоторое уменьшение размеров пор за счет увеличения толщины привитого слоя на стенках цилиндрических отверстий [рис.12(г)]. Приповерхностный слой привитой мембраны имеет однородную структуру, отличную от слоистой структуры исходной ПЭТФ-мембраны. Толщина привитой мембраны при величине прививки 12,7% возросла примерно на 2 мкм. На микрофотографии отдельно взятой поры [рис.12(г)] хорошо виден частично разрушенный под электронным пучком пристеночный слой привитого ПНИПААм. Это явление отсутствует при рассмотрении поры исходной ПЭТФ-мембраны [рис.12(в)]. Привитой ПНИПААм располагается не только на поверхности мембраны и стенках пор, но также обна-

ружено, что прививка происходит и на некоторой глубине от поверхности мембраны [рис.12 (д,е)].

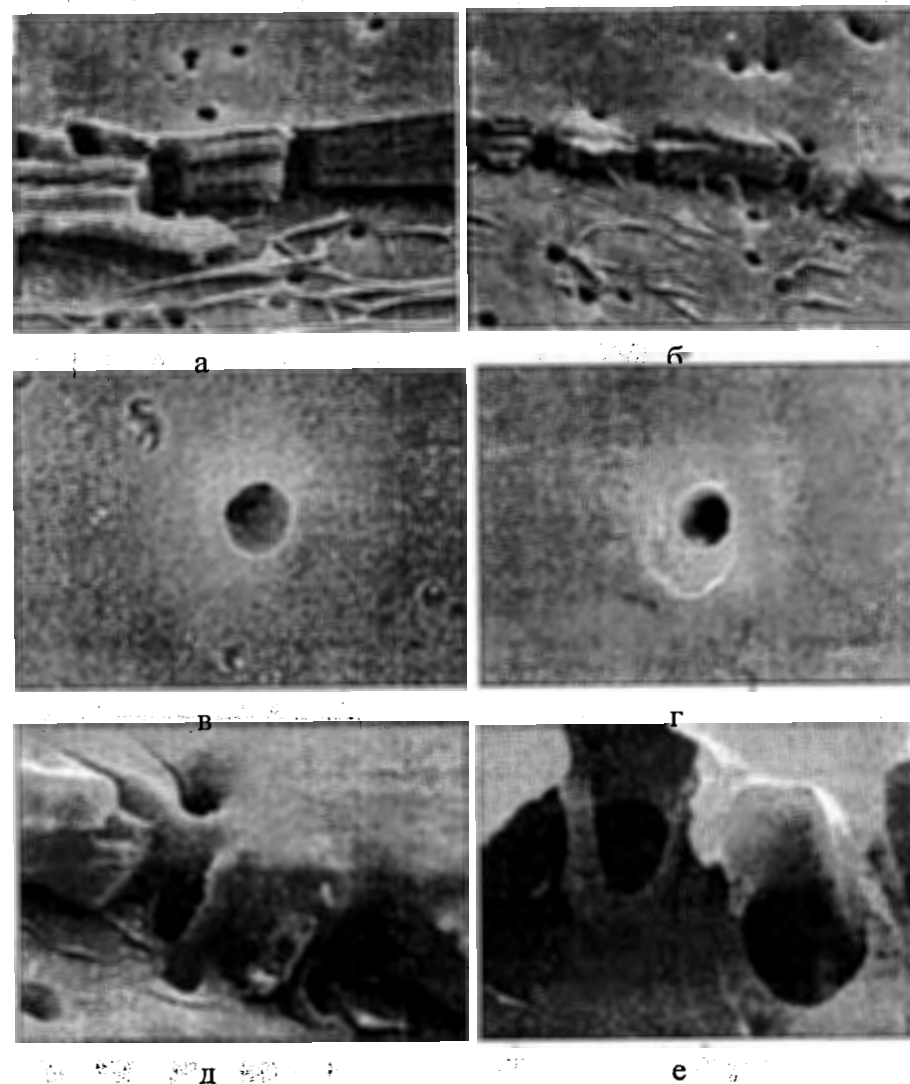


Рис.12. Микрофотографии ПЭТФ ТМ, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. а, в - исходная ТМ с размером пор 1 мкм; б, г, д, е - ТМ с привитым ПНИПААм. Величина прививки 12,7%. Размер видимого поля (мкм²): а, б - 15x11; в, г, д - 5x3.8; е - 2.5x1.9

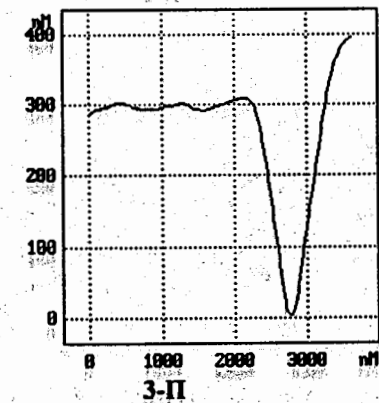
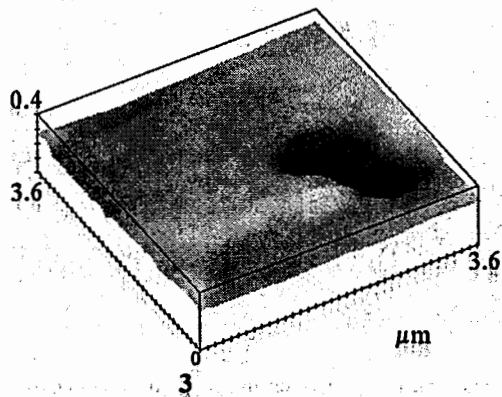
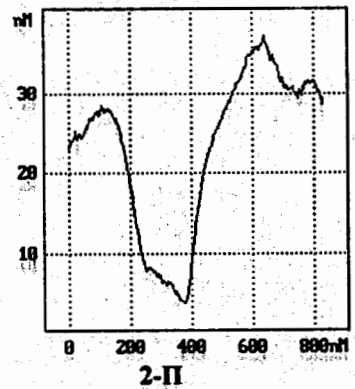
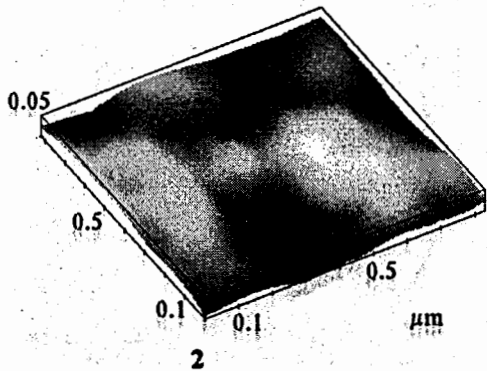
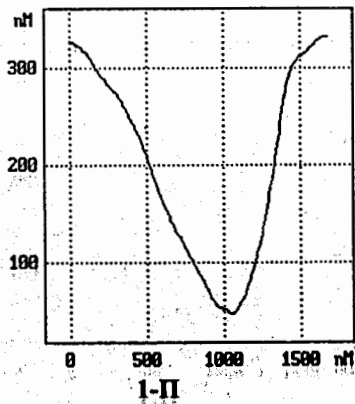
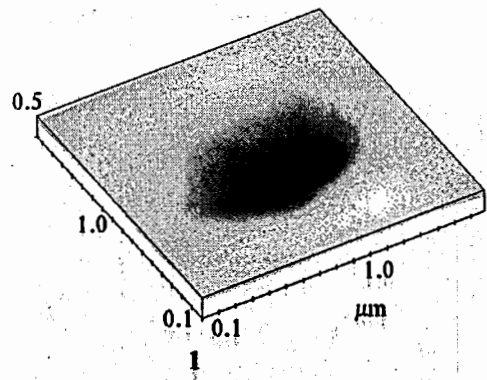


Рис. 13. Микрофотографии ПП ТМ, полученные с помощью атомного силового микроскопа: 1 - поверхность исходной ПП ТМ; исходный диаметр пор 0,9 мкм. 1-Π - профиль исходной ПП ТМ. 2 - поверхность привитой ПП ТМ (величина прививки 6,5% ПНИПААм), набухшей в воде при комнатной температуре; 2-Π - соответствующий профиль поры привитой ПП ТМ. 3 - поверхность привитой ПП ТМ (величина прививки 6,5% ПНИПААм) с прогревом в воде при температуре 50°C в течение 30 мин; 3-Π - соответствующий профиль поры привитой ПП ТМ

Поверхность модифицированных ТМ с привитыми цепями ПНИПААм была исследована с помощью атомного силового микроскопа (АСМ). Трехмерные изображения поверхности исследуемых объектов были получены при комнатной температуре на воздухе с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P4-SPM-MDT. Для получения изображений в контактном режиме и режиме боковых сил использовали кантеливеры Si_3N_4 длиной 85 мкм и резонансной частотой 120 кГц. В случае кантеливера Si_3N_4 зонд представлял собой четырехгранную пирамиду высотой 3 мкм с радиусом кривизны острия 500 А. Для получения точных метрических данных в плоскости ХУ изображений исследуемых поверхностей прибор комбинировался по атомарным картинкам поверхности HOPG высокоориентированного пирографита (точность измерений по осям Х и Y составляет 1%), а по оси Z - по тестовым образцам (точность измерений по высоте 10%). Размеры протравленных треков определяли по профилям поверхности.

На рис.13 представлены микрофотографии поверхности ТМ и профили, полученные с помощью АСМ. При переходе от рис.13(1) к рис.13(3) наблюдается изменение размеров пор ТМ. В результате набухания ТМ с привитым ПНИПААм имеет место уменьшение размеров пор [рис. 13(2)]. Прогрев образцов ТМ с привитым ПНИПААм сопровождается фазовым переходом, и поры раскрываются [Рис.13(3)].

Таким образом, в результате проведенного исследования получены гидрофильные ТМ с положительным зарядом поверхности, а также термочувствительные ТМ, размер пор которых зависит от температуры.

Литература

1. Г.Н. Флёрв. Вестник АН СССР. 1984, 4, с.35.
2. П.Ю. Апель, А.Ю. Дидык, Н.И. Житарюк. Коллоид журн. 1994, т.56, 6, с.746.
3. V.Ya.Kabanov, R.E.Aliev, V.N.Kudryavtsev. Radiat. Phys. Chem. 1991, 37, p.175.
4. В.Я.Кабанов. Высокомолек. соед. 1995, 37Б, с.1107 [Polym. Sci. 1995, 37B (Engl. Transl.)].
5. H.Omichi, M.Yoshida, M.Asano, N.Nagaoka, H.Kubota, R.Katakai, R.Spohr, N.Reber. A.Wolf, G.M.Alder, V.Ang, C.L.Bashford, C.A.Pasternak. Nucl. Instrum. and Methods In Physics Research. 1997, 131B, p.350.
6. K.Friese, V.Placek, R.Mehnert, N.Angert, R.Spohr, Ch.Trautmann. Nucl. Instrum. and Methods In Physics Research. 1995, 105B, p.139.

7. N.Betz. Nucl. Instrum. and Methods In Physics Research. 1995, 105B, p.55.
8. N.Reber, H.Omichi, R.Spohr, M.Tamada, A.Wolf, M.Yoshida. Nucl. Instrum. and Methods In Physics Research. 1995,105B, p.275.
9. Н.И.Штанько, В.Я.Кабанов, П.Ю.Апель. Химия высоких энергий. 1999, 33, с.28 [High Energy Chem. 1999, 33 (Engl. Transl)].
10. N.I.Zhitariuk, N.I.Shtanko. Polymer. 1991, 32, p.2406.
11. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. Полимеризация ионизирующихся мономеров. Наука, Москва. 1975, с.108.
12. Е.Т.Денисов, В.В.Азатян. Ингибирование цепных реакций. ИХФ РАН. Черногловка. 1997, с.81.
13. Б.Л.Цетлин, И.Ю.Бабкин, В.Я.Кабанов, А.Н.Пономарев. Химия высоких энергий. 1985, 19, с.303 [High-Energy Ghem. 1985, 19 (Engl. Transl.)].
14. Радиационная стойкость органических материалов. (Ред. В.К.Милинчук, В.И.Тупиков). Энергоатомиздат. Москва. 1986, с.30.
15. В.М.Рудой, Л.П.Сидорова, В.Я.Кабанов. Высокомолек. соед. 1988, 30А, с.398 [Polym. Sci. 1988, 30А (Engl. Transl.)].
16. И.Ю.Галаев. Успехи химии. 1995, 64, с.505 [Russ. Chem. Rev. 1995. 64 (Engl. Transl.)].

Рукопись поступила в издательский отдел
25 октября 1999 года.