

Полипропиленовые трековые мембраны — перспективный материал для тонких мишеней с поляризованными протонами

И. И. Барашкова, Э. И. Бунятова, Л. И. Кравец

В качестве рабочего вещества поляризованной мишени предложено использовать новый материал — полипропиленовые (ПП) трековые мембраны (ТМ), получаемые облучением полипропиленовых пленок пучком высокоэнергетических тяжелых ионов с последующим химическим травлением латентных треков этих частиц. Для придания мембранам парамагнитных свойств, необходимых для осуществления процесса динамической поляризации ядер (ДПЯ), в образцы методом термической диффузии вводили нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил (ТЕМПО). С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) получена информация о парамагнитных центрах в полимерной матрице мембран, проведено определение концентрации нитроксильного радикала и вращательной подвижности спинового зонда в них.

Ключевые слова: динамическая поляризация ядер, поляризованная мишень, рабочее вещество мишени, полипропиленовые трековые мембраны.

With the purpose of using a working substance of a polarized target it has been suggested a new material — polypropylene track membranes produced by irradiation of polypropylene films by a high-energy heavy ion beam and a subsequent chemical etching of the latent tracks of these particles. In order to provide the membranes with paramagnetic properties required for realization of the process of dynamic polarization of nuclei, a nitroxyl radical 2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl was introduced into the sample by the method of thermal diffusion. By the electronic paramagnetic resonance method information was received about paramagnetic centers in the polymeric matrix of the membranes, a concentration of the nitroxyl radical and a rotary mobility of the spin probe in them were determined.

Keywords: dynamic polarization of nuclei, polarized target, working substance of the target, polypropylene track membranes.

Введение

Под термином ДПЯ понимают процесс достижения высокой степени поляризации спинов электронов в веществе под действием высокочастотных магнитных полей и передача этой поляризации ядерной спиновой системе. Получение объектов (мишеней) с высокой поляризацией ядер представляет большой интерес для физики элементарных частиц, поскольку является инструментом для исследований спиновых взаимодействий в экспериментах по рассеянию частиц на выведенных пучках ускорителей. Используемая в этих экспериментах поляризованная мишень (ПМ), основной частью которой является

рабочее вещество (РВ), представляет собой технически сложный прибор, сочетающий несколько главных частей, необходимых для осуществления в веществе процесса ДПЯ, таких как магнит с сильным постоянным магнитным полем (2,5 – 5,0 Тл), криогенные системы, обеспечивающие сверхнизкие температуры ($T < 0,5$ К), источник сверхвысокой частоты (СВЧ). Основные требования, которые предъявляются к РВ мишени: высокое содержание в веществе поляризуемых ядер и их высокая поляризация. В экспериментах с ПМ важной проблемой является также эффективное охлаждение РВ. Во избежание нагрева вещества, прежде всего от тепловыделения СВЧ и связанного с этим снижения степени поляризации

ядер, предпочтительно иметь в РВ развитую поверхность. Для этого, например, РВ, представляющие собой жидкости, используются в виде замороженных в жидком азоте капель-шариков диаметром несколько миллиметров.

В последние годы в качестве материала рабочего вещества при создании мишеней с поляризованными ядрами водорода (протонов или дейтронов) все чаще стали применять полимеры [1]. Данные материалы представляют собой твердые вещества, что существенно упрощает их использование в качестве мишеней и открывает новые экспериментальные возможности. Особенно интересны полимеры с общей формулой $(-CH_2-)_n$ и $(-CD_2-)_n$ благодаря максимальному среди твердых органических веществ содержанию атомов водорода. Для некоторых экспериментов в ядерной физике особенно необходима тонкая (пленочная) мишень на основе этих материалов.

Для придания полимерам парамагнитных свойств в их состав вводят соединения, проявляющие магнитные свойства. В качестве вещества, обладающего магнитными свойствами, часто используется высокостабильный легколетучий нитроксильный радикал ТЕМПО с общей формулой $C_9H_{18}NO$. Пары радикала обладают способностью диффундировать в аморфные части полимеров, что приводит к образованию парамагнитной системы, необходимой для создания поляризации ядер в веществе динамическими методами.

Ранее в Лаборатории ядерных проблем им. В.П. Джелепова Объединенного института ядерных исследований (Дубна), а затем совместно с Институтом им. Пауля Шеррера (Швейцария) в качестве рабочего вещества мишеней были использованы полимеры с радикалом ТЕМПО в виде порошков, гранул, пленок (толщиной до 12,5 мкм) и микротрубок из полиэтилена (ПЭ) и его сополимера с ПП [2, 3]. Удельная поверхность этих РВ относительно невелика. В этой связи в качестве РВ, особенно для тонкой мишени, с поляризованными протонами представляют интерес пленки с меньшей толщиной и с большей удельной поверхностью на основе полимеров, общей формулы $(-CH_2-)_n$ с введенным в них свободным радикалом ТЕМПО. Такое РВ, возможно, будет интересным для решения проблемы поляризации ядер 3He [4].

Для оценки пригодности полимерного соединения в качестве РВ ПМ проводят исследование его парамагнитных свойств. Для этой цели используют метод ЭПР, с помощью которого возможно получить информацию не только о парамагнитных центрах и их локальном окружении, но и о самой среде. Введение в полимерную матрицу нитроксильных

радикалов, в частности радикала ТЕМПО, приводит к образованию системы неспаренных электронов в РВ мишени, которая одновременно при этом является и парамагнитным зондом. Радикал-зонд, размер которого составляет всего несколько ангстрем, при этом выполняет также роль молекулярного датчика, что позволяет получать информацию о структуре и динамике полимеров [5].

В данной работе с целью увеличения удельной поверхности тонкопленочного РВ ПМ использованы ТМ из ПП, которые получали облучением ПП пленок пучком высокоэнергетических тяжелых ионов с последующим химическим травлением латентных треков этих частиц до получения сквозных пор. Для придания мембранам парамагнитных свойств, необходимых для осуществления процесса динамической поляризации ядер, в образцы вводили нитроксильный радикал ТЕМПО.

Методика эксперимента

Объектами исследований служили ПП ТМ, изготовленные на основе ПП-пленки Torayfan T2400 производства фирмы "Toray" (Япония) с номинальной толщиной 10,0 мкм. По данным изготовителя, пленка имеет двухосную ориентацию и состоит из изотактического полимера. Плотность материала пленки составляет около 0,92 г/см³, что соответствует 80%-ной степени кристалличности. Измерение электронных спектров оптического поглощения образцов показало, что в состав пленки входит фенольный антиоксидант Irganox 1010, содержание которого составляет 0,1%. Для получения мембран образцы пленок облучали ионами ксенона, ускоренными на циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна). Флюенс ионов варьировали от 10^7 до $2 \cdot 10^8$ см⁻². Условия облучения приведены в [6]. Использовали пучки ионов ксенона с энергией ~ 1 МэВ/нуклон. Энергия ионов была достаточной для создания сквозных треков в исследуемых пленках.

Химическое травление облученных пленок для получения сквозных пор проводили при температуре 80°C в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л. Методика травления подробно описана в [7]. Структурные и химические изменения, происходящие в поверхностном слое образующихся мембран, оценивали методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Использовали спектрофотометр "Specord M-80" (Carl Zeiss Jena). В качестве элемента МНПВО применяли призму из германия с углом 45° (число отражений 24) и призму из KRS-5 с

углом 55° (число отражений 14). Для количественной характеристики изменений структуры в облученных тяжелыми ионами ПП-пленках при химическом травлении использовали соотношения интенсивности полос поглощения $1168, 998 \text{ см}^{-1}$ (колебания цепи в кристаллической фазе) и 971 см^{-1} (колебания цепи в аморфной фазе). Содержание антиоксиданта в мембранах определяли экстракцией навески образца гексаном в течение 24 часов при комнатной температуре и спектрофотометрированием раствора при длине волны 275 нм с использованием спектрофотометра “Specord M-40” (Carl Zeiss Jena).

Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа “JSM-840” (JEOL) с разрешением 10 нм . Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота. Краевой угол смачивания поверхности мембран определяли с помощью горизонтального микроскопа, снабженного гониометром. Для измерений использовали воду (бидистиллят), точность измерений составляла $\pm 1^\circ$.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре RADIOPAN (Польша) при различных температурах. Спиновый зонд-радикал в мембраны вводили методом термической диффузии, для чего образцы выдерживали в герметичной ампуле в парах радикала ТЕМПО при комнатной температуре в течение 24 час. Вводили такое количество спинового зонда, чтобы избежать дипольного и обменногo уширения, искажающего форму линии спектра. После этого с целью равномерного распределения радикала в образцах производили их нагрев при температуре 80°C в течение 6 час. При записи спектров амплитуда модуляции была меньше ширины линии и не превышала $0,5 \text{ Гс}$. Во избежание эффекта насыщения ЭПР-переходов, искажающего форму линии, уровень мощности радиочастотного поля в резонаторе спектрометра не превышал 3 мВт .

Результаты и их обсуждение

Исследование процесса травления ПП в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома, позволило выявить следующие закономерности. Воздействие этого реагента на ПП-пленку приводит к изменению ее поверхностных свойств. Так, при обработке необлученной пленки в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л при 80°C в течение 10 мин краевой угол смачивания уменьшается от 98 до 65° , то есть происходит гидрофиллизация поверхности полимера. Подобная гидрофиллизация свидетельствует о том, что при

травлении полимера наблюдается окисление его поверхности с образованием новых полярных групп. Анализ ИК-спектров образцов, измеренных методом МНПВО с призмой из германия, подтверждает этот вывод. На ИК-спектрах протравленных образцов были обнаружены новые полосы поглощения при 1720 и 3460 см^{-1} , интенсивность которых растет по мере увеличения времени травления. Указанные полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям карбонильных и гидроксильных групп [8], образующихся в результате окисления поверхностного слоя ПП. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос при 1168 и 998 см^{-1} , связанных с кристаллической фазой ПП, а также некоторое увеличение интенсивности полосы при 971 см^{-1} . Эти факты указывают на то, что в процессе травления наблюдается аморфизация полимера. Последнее объясняется деструкцией макромолекул в процессе травления и образованием низкомолекулярных фракций полимера. Подобных изменений не обнаружено на ИК-спектрах, записанных как на призме KRS-5, так и обычным способом. Это свидетельствует об образовании нарушенного слоя в тонком поверхностном слое полимера. По оценке авторов [9], глубина подобного слоя составляет около 10 нм . При варьировании условий травления глубина поверхностного нарушенного слоя, как было установлено, изменяется.

Аналогичные данные были получены нами при травлении облученных ионами ПП-пленок. Очевидно, образование аморфизированного поверхностного слоя в этом случае происходит и на стенках пор, что приводит к повышению доли аморфной фазы в мембранах. В процессе химического травления, кроме того, наблюдается расходование антиоксиданта. Определение концентрации антиоксиданта при проведении травления в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л показывает, что уменьшение его содержания происходит со скоростью $5 \cdot 10^{-3} \% / \text{мин}$. Наличие на поверхности мембран нарушенного (деструктированного) слоя и уменьшение концентрации антиоксиданта сказывается на свойствах ПП ТМ — образующиеся мембраны обладают несколько меньшей устойчивостью к окислению [7]. Однако это не только не затрудняет их использование в качестве материала РВ в ПМ, но и способствует, как мы увидим ниже, повышению коэффициента диффузии стабильного радикала ТЕМПО в матрицу мембран. На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности (а) и поперечного скола (б) ПП ТМ с диаметром пор $0,25 \text{ мкм}$. Можно видеть, что ТМ имеют симметричную структуру — поры мембран представляют

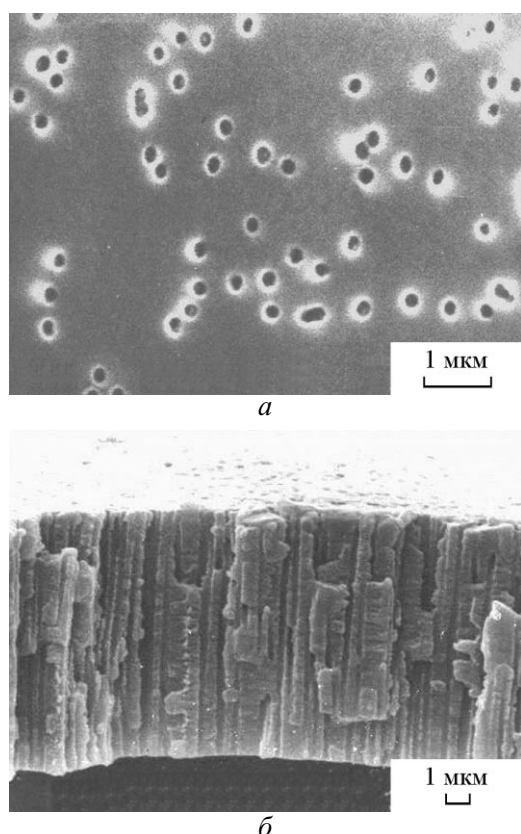


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности (а) и поперечного скола (б) полипропиленовой трековой мембраны с диаметром пор 0,25 мкм.

собой цилиндрические каналы, поперечные сечения которых не изменяется по глубине. Наличие в ТМ пор в виде цилиндрических каналов является большим преимуществом мембран данного типа, поскольку это позволяет производить расчеты общей удельной поверхности мембран и средней концентрации адсорбированных веществ, в частности радикала ТЕМПО, на единицу поверхности.

Для проведения исследований методом ЭПР были отобраны следующие опытные образцы: исходная (необлученная тяжелыми ионами) ПП-пленка марки Т2400 (образец № 1), ПП ТМ с диаметром пор 0,40 мкм и плотностью пор 10^7 см^{-2} (образец № 2), ПП ТМ с диаметром пор 0,15 мкм и плотностью пор $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (образец № 3). Для оценки эффективности использования ПП ТМ в качестве материала РВ ПМ

исследование их парамагнитных свойств проводили в сравнении с образцом из ПЭ со средним молекулярным весом 35000 (Sigma Aldrich Co), представляющим собой порошок плотностью $0,906 \text{ г/см}^3$ с содержанием около 50 % аморфной фазы (образец № 4). Параметры ПП-образцов приведены в табл. 1.

Исследование процесса термической диффузии радикала ТЕМПО показывает, что введение его в исследуемые образцы приводит к изменению их окраски. Так, если исходная необлученная пленка бесцветна и прозрачна, то после выдержки в парах радикала, имеющего оранжево-красный цвет, она приобретает характерный оранжевый цвет. Мембраны после выдержки в парах радикала приобретают более интенсивную окраску, что свидетельствует о большей удельной поверхности образцов. Расчет общей удельной поверхности исследуемых образцов подтверждает данный вывод. У мембраны с диаметром пор 0,40 мкм и плотностью пор 10^7 см^{-2} (образец № 2) удельная поверхность в 2,5 раза больше по сравнению с удельной поверхностью необлученной ПП-пленки, а у мембраны с диаметром пор 0,15 мкм и плотностью пор $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (образец № 3) — почти в 6 раз. Спектры ЭПР спинового зонда для образцов № 1 и 4 представлены на рис. 2 и 3. Следует отметить, что характерный вид спектров отражает сегментальную подвижность макромолекул данных полимеров.

Использование стабильных радикалов для исследования полимеров основано на анализе изменения ширины линии ЭПР, вызванных подвижностью радикалов, которая, в свою очередь, зависит от подвижности молекул окружающей среды. Поэтому радикал-зонд является датчиком информации о локальном окружении. Вид спектра ЭПР радикалов при этом определяется его вращательной подвижностью, которая характеризуется временем корреляции (τ_c) и связана с эффективной частотой вращения следующим соотношением:

$$\nu = \frac{1}{2\pi\tau_c}. \quad (1)$$

Времена корреляции вращения спинового зонда (τ_c) рассчитывали в рамках модели изотропного вращения [10] в так называемой области быстрого вращения по формуле:

Таблица 1

Параметры исследуемых полипропиленовых образцов

Образец	Характеристика	Толщина, мкм	Диаметр пор, мкм	Плотность пор, см^{-2}	Удельная поверхность, $\text{дм}^2/\text{мг}$
№ 1	ПП-пленка	10,0	—	—	$2,6 \cdot 10^{-2}$
№ 2	ПП ТМ	9,5	0,40	10^7	$6,3 \cdot 10^{-2}$
№ 3	ПП ТМ	9,8	0,15	$2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

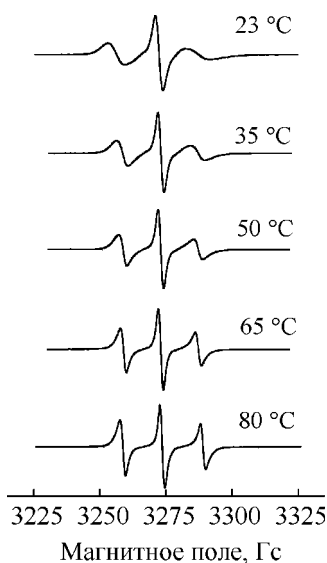


Рис. 2. Спектры ЭПР радикала ТЕМПО в исходной полипропиленовой пленке (образец № 1) при различной температуре.

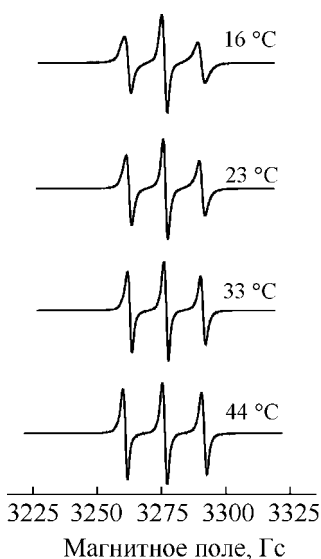


Рис. 3. Спектры ЭПР радикала ТЕМПО в полиэтилене (образец № 4) при различной температуре.

$$\tau_c = 6,65 \cdot 10^{-10} \Delta H_{+1} \left[\left(\frac{I_{+1}}{I_{-1}} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (2)$$

где I_{+1} и I_{-1} — интенсивности компонент сверхтонких взаимодействий в низко- и высокочастотном полях, соответственно, ΔH_{+1} — ширина линии в низкочастотном поле. τ_c рассчитывали в предположении изотропного вращения по стандартной методике [10]. Температурные зависимости времени корреляции

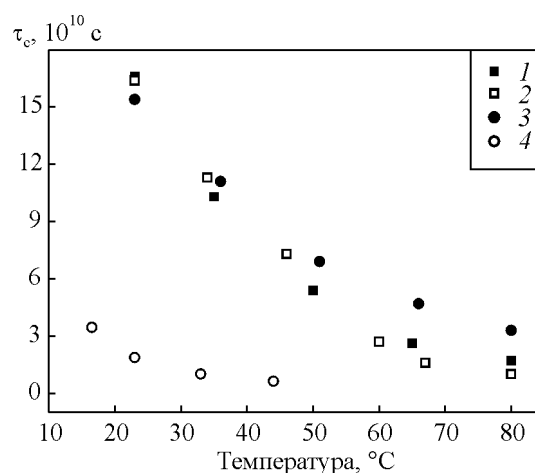


Рис. 4. Температурная зависимость времени корреляции вращения спинового зонда в исходной ПП-пленке (1), в ПП ТМ с диаметром пор 0,4 (2) и 0,15 мкм (3) и ПЭ (4).

вращения представлены на рис. 4. Можно видеть, что времена корреляции для образцов из ПП (как для исходной пленки, так и ТМ) при низких температурах различаются незначительно, а в области температур от 50 до 80 °C наблюдается некоторое различие — времена корреляции вращения зонда в образце трековой мембраны с диаметром пор 0,15 мкм (образец № 3) несколько выше по сравнению с исходной ПП-пленкой (образец № 1) и образцом ТМ с диаметром пор 0,40 мкм (образец № 2). Наблюдаемое отличие может быть из-за различия в удельной поверхности образцов, наличия пор, которые могут вызывать изменение в молекулярной организации полимера (например, его структурирование) вблизи стенок. В результате может измениться локальная подвижность полимера вблизи стенки поры. Времена корреляции зонда в ПЭ намного ниже, чем в ПП, что вызвано различиями в сегментальной подвижности макромолекул в данных полимерах.

Для определения концентрации радикала в полимерах были приготовлены эталонные растворы радикала известной концентрации в гексане. Градуировочная зависимость приведена на рис. 5. Образцы полимеров выдерживали в парах радикала 16 суток при комнатной температуре. Спектры эталонных образцов и спектры радикала в полимерах регистрировали при одинаковых условиях (толщина ампулы, количество образца, параметры прибора). Концентрация спинового зонда в полимерах получена сопоставлением интегральной интенсивности исследуемого и эталонного образцов. В табл. 2 приведены величины: ширина линии ΔH_{+1} для исследованных полимерных образцов и концентрация зонда. Анализ

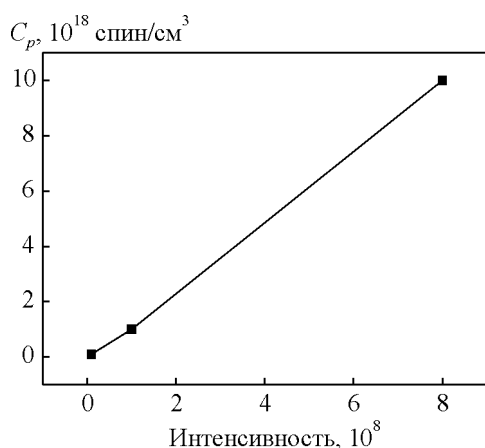


Рис. 5. Градуировочная зависимость (зависимость концентрации радикала C_p от интегральной интенсивности спектра) для определения концентрации радикалов ТЕМПО в исследуемых образцах.

Таблица 2

Концентрация зонда и ширина линии ΔH_{+1} спектров ЭПР в исследуемых образцах после их выдержки в парах радикала ТЕМПО в течение 16 суток

Образец	Концентрация зонда, 10^{18} спин/см ³	Ширина линии ΔH_{+1} , Гс
Исходная ПП-пленка (№ 1)	4,2	8,6
ПП ТМ с диаметром пор 0,40 мкм (№ 2)	6,0	8,2
ПП ТМ с диаметром пор 0,15 мкм (№ 3)	6,8	8,2
ПЭ, порошок (№ 4)	1,5	3,8

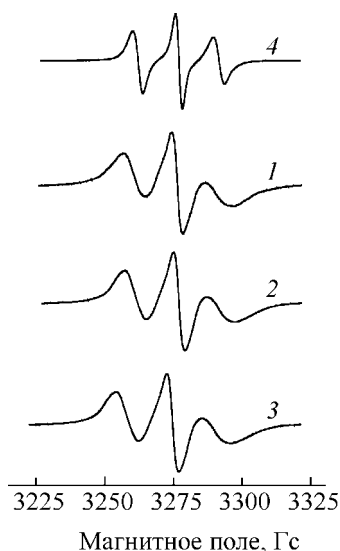


Рис. 6. Спектры ЭПР полимеров после выдерживания их в парах радикала в течение 16 суток при комнатной температуре (нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 2).

экспериментальных данных показывает, что значения концентрации зонда для ПП-образцов оказались близкими по величине и несколько выше, чем в образце ПЭ. Это означает, что радикал ТЕМПО достаточно хорошо растворяется в пленках из ПП. Важно подчеркнуть, что количество радикала, добавленного в образец, зависит от условий его введения: температуры, времени выдержки и т.д. Варьируя эти условия, можно изменять концентрацию радикала в полимере. Спектры ЭПР радикалов в исследуемых полимерах приведены на рис. 6. Можно видеть, что спектры всех полимеров уширены и искажены по сравнению со спектрами данных образцов после их выдержки в парах радикала в течение 24 час (рис. 2, 3). Это вызвано дипольными и обменными взаимодействиями неспаренных электронов радикала, что является основными причинами уширения линий.

Концентрационное уширение в свою очередь определяется подвижностью и характером распределения радикала в полимере — локальной концентрацией радикала, которая может быть в несколько раз больше, чем средние концентрации [5]. Наиболее значительно на ширину линии ЭПР нитроксильных радикалов при этом могут влиять следующие взаимодействия: сверхтонкие взаимодействия с ядром азота в молекуле радикала, обменные и дипольные взаимодействия неспаренных электронов. Из предыдущих опытов ДПЯ в полимерах с ТЕМПО известно, что оптимальная средняя концентрация радикала например в ПЭ должна составлять $2 \cdot 10^{19}$ спин/см³. В системе полимер – ТЕМПО при повышенных концентрациях радикала указанные взаимодействия имеют место, что приводит к уширению ширины линий спектра ЭПР. Однако не исключена возможность, что в мишенях в условиях ДПЯ, особенно при реализации одного из способов передачи поляризации от электронов к ядрам (механизм термического смешивания), например, дипольные взаимодействия могут привести к образованию в веществе энергетического резервуара коллективно взаимодействующих ядерных спинов, способствующих поляризации ядерных спинов протонов [11 – 13]. Этот метод ДПЯ возможен при ширине спектра линии ЭПР парамагнитной добавки в материале рабочего вещества мишени до 200 Гс [14]. Следует учитывать, однако, что средняя (реальная, определенная в проведенных нами экспериментах) концентрация радикала как в ПП, так и в ПЭ несколько ниже, чем локальная, поскольку данные полимеры являются аморфно-кристаллическими, у которых аморфная фаза составляет 20% (ПП) и 50% (ПЭ). Диффузия же низкомолекулярных соединений, как

известно, происходит преимущественно по аморфным участкам. Кроме того, исследования, проведенные нами, были выполнены лишь при комнатной и повышенной температурах. В этих условиях невозможно определить локальную концентрацию и вклады в ширину спектра ЭПР дипольных и обменных взаимодействий неспаренных электронов радикала. Одним из способов определения локальных концентраций является исследование методом ЭПР радикалов в замороженных матрицах. Мы планируем проведение этих работ.

Заключение

Предложен новый материал для использования в качестве РВ тонкой мишени с поляризованными протонами — ПП ТМ. Для придания ПП ТМ парамагнитных свойств, необходимых для вещества мишени, в образцы методом термической диффузии был введен стабильный радикал ТЕМПО. Образцы исследованы методом ЭПР. Определены основные параметры спектров ЭПР, средняя концентрация радикала в образцах, а также вращательная подвижность радикала-зонда в полимере. Анализ спектров показывает, что значения концентрации радикала в ПП ТМ могут быть достаточно высокими и зависят от условий термической диффузии. ПП-матрица трековой мембраны представляет собой достаточно хороший растровитель для нитроксильного радикала.

Проведенные исследования позволяют рассматривать ПП ТМ со стабильным радикалом ТЕМПО как перспективный материал для тонких мишеней с поляризованными протонами. Однако окончательное заключение об эффективности использования ПП ТМ в мишенях можно будет сделать после проведения исследований динамической поляризации протонов в этих материалах.

Авторы благодарны А.М. Вассерману за ряд консультаций и поддержку работы.

Барашкова Ирина Ивановна — Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области исследования свойств органических соединений с помощью метода электронного парамагнитного резонанса. E-mail: spinchem@chph.ras.ru.

Бутянова Элионора Ивановна — Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области исследования свойств органических соединений с целью их использования в качестве поляризационных мишеней. E-mail: butyatel@jinr.ru.

Кравец Любовь Ивановна — Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области разработки методов получения трековых мембран, модификации поверхностных свойств мембран в плазме. E-mail: kravets@lnr.jinr.ru.

Литература

1. Bunyatova T.I. Free radicals and polarized targets. Nucl. Instr. and Meth. A, 2004, v. 526, no. 1 – 2, p. 22 – 27.
2. Van den Brandt B., Bunyatova E.I., Hautle P., Konter J.A., Mango S. Dynamic nuclear polarization in thin polymer foil and tubes. Nucl. Instr. and Meth. A, 1995, v. 356, no. 1, p. 36 – 38.
3. Van den Brandt B., Hautle P., Kisselev Yu.F., Konter J.A., Mango S. Dynamic nuclear polarization in thin polyethylene foils via ^4He film. Nucl. Instr. and Meth. A, 1996, v. 381, no. 2 – 3, p. 219 – 222.
4. Van den Brandt B., Bunyatova E.I. Hautle P., Konter J.A., Kovalev A.I., Mango S. Magnetic coupling between ^3He and nuclei in a substrate. A possible way to polarize bulk ^3He . Nucl. Instr. and Meth. A, 1995, v. 356, no. 1, p. 138 – 141.
5. Вассерман А.В., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986, 246 с.
6. Апель П.Ю., Кравец Л.И., Кузнецов В.И., Дидык А.Ю. Воздействие ускоренных тяжелых ионов на поликарбонат. Химия высоких энергий, 1989, т. 23, № 4, с. 327 – 332.
7. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран. Химия высоких энергий, 1997, т. 31, № 2, с. 108 – 113.
8. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. ИК-спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 300 с.
9. Апель П.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б., Виленский А.И., Кузнецов В.И., Мчедlishvili Б.В., Орелович О.Л., Загорский Д.Л. Структурно-селективные свойства ядерных фильтров на основе полипропилена. Коллоидн. журн., 1992, т. 54, № 4, с. 220 – 223.
10. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976, 210 с.
11. Провоторов Б.Н. О магнитном резонансном насыщении в кристаллах. ЖЭТФ, 1962, т. 41, № 5, с. 1582 – 1591.
12. Borghini M. Spin-temperature model of nuclear dynamic polarization using free radicals. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, no. 9, p. 419 – 421.
13. Abragam A., Goldman M. Principles of dynamic nuclear polarization. Rep. Prog. Phys., 1978, v. 41, no. 3, p. 395 – 467.
14. Hall D.A., Maus D.C., Gerfen G.J., Inati S.J., Becerra L.R., Dahlquist F.W., Griffin R.G. Polarization-enhanced NMR spectroscopy of biomolecules in frozen sol. Science, 1997, v. 276, p. 930 – 932.