

УДК 539.199: 541.64

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

Е. А. ЛИСЕНКОВ¹, З. О. ГАГОЛКІНА², Є. В. ЛОБКО²,
М. Г. ТКАЛІЧ², В. В. КЛЕПКО²

¹ Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського;

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

З використанням методів електронної мікроскопії, динамічного механічного аналізу та проходження ультразвуку досліджено основні механічні характеристики систем на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Виявлено, що вони мають перколяційну поведінку і на ділянці перколяційного переходу (0,4...1%) їх механічні характеристики різко змінюються. Вишальний вплив тут мають агрегати з ВНТ. З досягненням порога перколяції утворюється розгалужена сітка з ВНТ та у досліджуваних матеріалах значно підвищуються міцність на розрив, модуль пружності та швидкість поширення ультразвуку.

Ключові слова: *вуглецеві нанотрубки, поліуретани, полімерні нанокompозити, механічні властивості полімерів, перколяційна поведінка.*

Однією з основних тенденцій у царині створення нових типів полімерних композиційних матеріалів є розробка т.зв. полімерних нанокompозитів, в яких рівень дисперсності наповнювача або армувального елемента лежить у нанометровому діапазоні розмірів, що у низці випадків дає можливість створювати матеріали з унікальним комплексом споживчих і експлуатаційних властивостей [1]. Як наповнювач у таких системах використовують оксиди металів, шаруваті силікати, аеросил тощо. Перспективні тут вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Особливо зацікавлюють науковців ВНТ та нановолокна. Через властивість проявляти напівпровідникову провідність їх можна використовувати як емісійні дисплеї, засоби зберігання інформації тощо [2]. Крім того, ВНТ достатньо еластичні, тверді та пружні, тому їх можна застосовувати у складі різних нанокompозитів. Після додавання порівняно невеликої кількості ВНТ суттєво змінюються властивості полімерного матеріалу (електро- та теплопровідність, механічна міцність), що пов'язано з утворенням неперервного (перколяційного) кластера [3, 4]. Оскільки взаємодія полімерної матриці з ВНТ слабша за Ван-дер-Ваальсові сили між нанотрубками, ВНТ схильні до формування агломератів у композитах. Тоді нанотрубки не можуть збільшувати міцність композиту, а отже, їх рівномірне розподілення в полімерній матриці є головним чинником для нанозміцнення полімеру.

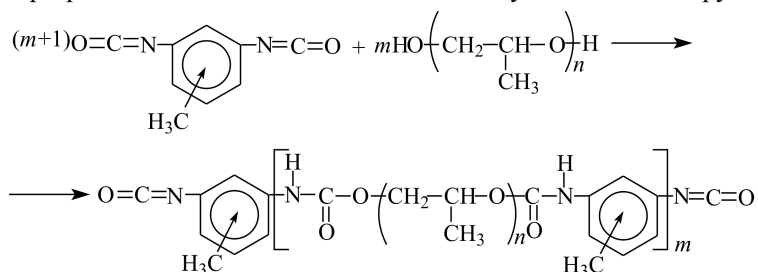
Поліуретани – найперспективніші полімери, які володіють низкою важливих експлуатаційних властивостей (міцністю, еластичністю, твердістю, трибо-, термо- та ліохімічною тривкістю тощо) [5–7] і використовуються як покриття, адгезиви, гнучкі та тверді піни, еластомери, згущувачі, наповнювачі тощо [8, 9]. Існує чимало публікацій, присвячених впливу ВНТ на механічні властивості полімерних систем, зокрема поліуретанових (ПУ). Після введення ВНТ поліпшуються механічні властивості нанокompозитів на основі термопластичних ПУ, приготовлених методом змішування у розчині [10] чи методом *in situ* полімеризації у присутності ВНТ [11]. Однак виявили [12, 13], що для нанокompозитів, які містять багато-

Контактна особа: Е. А. ЛИСЕНКОВ, e-mail: ealysenkov@ukr.net

шарові ВНТ, механічні властивості зі збільшенням концентрації наповнювача поліпшуються, а з досягненням певного критичного її значення погіршуються. Це пояснюють утворенням великої кількості кластерів, що відіграють роль дефектів. Встановлено [14, 15], що демпфувальні характеристики матеріалів на основі ПУ та ВНТ понижуються зі збільшенням вмісту нанотрубок через появу перколяційної сітки. Проте за вмісту 1% ВНТ у системі на основі ПУ тангенс кута механічних втрат виявився на 70% більшим, а модуль пружності більш ніж утричі меншим, порівняно з ненаповненим ПУ [16].

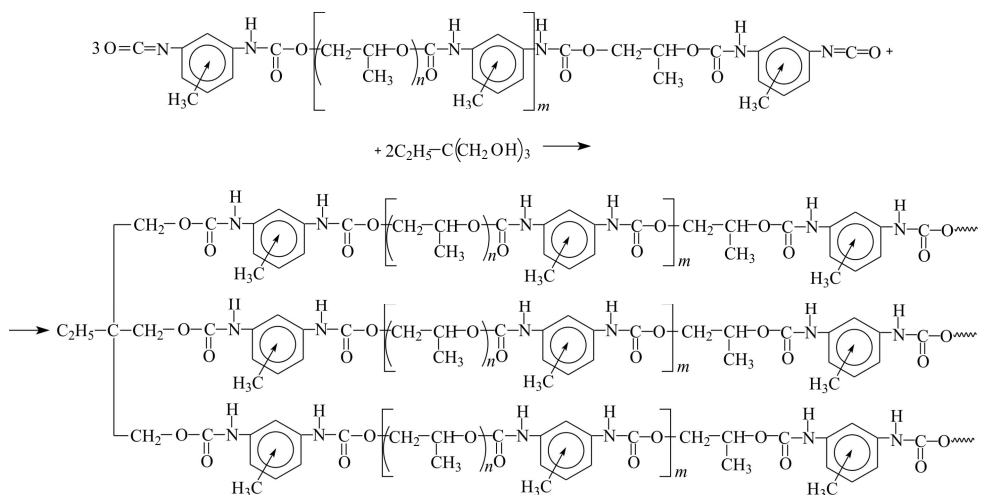
Тому мета цього дослідження – отримати нанокompозити на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) та багатошарових ВНТ та вивчити вплив нанотрубок на мікроструктуру та основні механічні характеристики виготовлених матеріалів.

Матеріали та методи випробувань. Досліджували системи на основі СПУ та ВНТ. Формували СПУ через стадію форполімеру (макродіізоціанату – МДІ) взаємодією взятих у співвідношенні 1:2 поліпропіленгліколю (ППГ) ($M = 1000$) та толуїлендіізоціанату (ТДІ) (співвідношення 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20). Для синтезу МДІ ППГ осушували вакуумуванням (тиск 300 Па) при 393 К упродовж 3 h. Синтезували форполімер при 393°C, 1,5 h до відсоткового вмісту ізоціанатних груп 5,9% так:



Протікання реакції визначали за зменшенням кількості ізоціанатних груп [17].

Для реакції зшивання форполімеру використовували триметилпропан (ТМП), заздалегідь осушений вакуумуванням при 313...315 К. Розчиняли ТМП у МДІ на олійній бані при 346...348 К упродовж 20 min за безперервного перемішування в осушеному аргоні (співвідношення МДІ:ТМП = 3:2):



Перебіг реакції контролювали методом відбору проб з подальшим титруванням за відомою методикою [17] або за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є-перетворенням "Tensor-37" Bruker. Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ "Спецмаш" (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) за вмісту мінеральних домішок 0,1%. Питова поверхня 190 m²/g, зовнішній діаметр 20 nm, довжина 5...10 μm. Вміст ВНТ варіювали у межах 0,02...3 wt.% (далі – %).

ВНТ у реакційну масу вводили у вигляді дисперсії в дихлорометані (CH_2Cl_2) (використовували фракцію з температурою кипіння 313 К). Диспергували ВНТ у дві стадії, застосовуючи штоковий диспергатор УЗН-22/44, за частоти 22 kHz. На першій – в CH_2Cl_2 (50% від загальної маси зразка) 2,5 min. На другій реакційну масу охолоджували до кімнатної температури і диспергували ще 2,5 min.

Реакційно формували СПУ з введеними ВНТ на чашках Петрі при 318 К. Залишки розчинника видаляли вакуумуванням плівок до постійної маси. Вимірювали міцність на розрив та видовження за розриву плівок модифікованих СПУ на машині Р-50 з максимальним навантаженням 0,5 kN [18]. Швидкість розтягу 10 mm/min. Для зменшення похибки кожен зразок досліджували п'ять разів з подальшим усередненням результатів. Міцність на розрив σ визначали за формулою $\sigma = F/S$, де F – навантаження на момент розриву, N; S – площа поперечного перерізу, mm^2 . Відносне видовження за розриву $\epsilon_p = \Delta l_1/l_0 \cdot 100\%$, де Δl_1 – довжина зразка у момент розриву, mm; l_0 – початкова його довжина, mm ($l_0 = 25$ mm).

Мікрознімки сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) отримали на растровому електронному мікроскопі JSM-6060 LV (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю 4 nm. В'язкопружну поведінку зразків вивчали методом динамічного механічного аналізу (ДМА), використовуючи прилад Q800 (TA Instruments, США). Досліджували в інтервалі температур від -25 до 120°C у режимі розтягання за частоти вимушених синусоїдних коливань 10 Hz. Швидкість нагріву $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Швидкість поширення і коефіцієнт зникання ультразвуку визначали ехо-імпульсним методом за допомогою вимірювача УС-12ИМ. Частота ультразвуку 5 MHz.

Результати та їх обговорення. Щоб встановити вплив наповнювача на механічні властивості нанокомпозитів на основі СПУ, досліджували їх міцність на розрив та видовження за розриву (рис. 1). Виявили, що концентраційна залежність міцності на розрив має екстремальний характер: спочатку зростає, досягаючи максимуму, а потім різко спадає. Подібну поведінку зауважили автори праці [13], вивчаючи систему водорозчинний поліуретан–ВНТ.

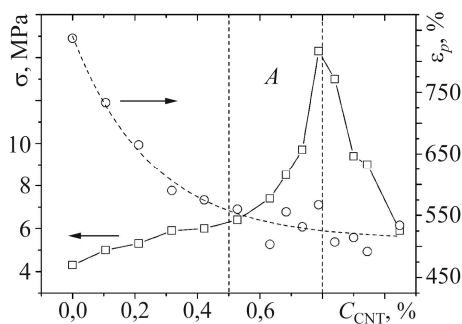


Рис. 1. Залежність міцності на розрив та видовження за розриву від вмісту ВНТ для ненаповненого СПУ та нанокомпозитів СПУ–ВНТ. *A* – ділянка перколяційного переходу.

Fig. 1. Dependence of tensile strength and elongation under breaking on carbon nanotubes (CNT) content for cross-linked polyurethane (CPU) and CPU–CNTs nanocomposites with different CNTs contents. *A* – region of percolation transition.

Зростання міцності на розрив за концентрацій наповнювача від 0 до 0,8% пояснюють його армувальним впливом [19]. Максимум спостерігається за вмісту 0,8%, при цьому міцність зростає у 3,5 рази проти ненаповненої матриці СПУ. Таке різке підвищення міцності є типовим перколяційний переходом внаслідок утворення нанотрубками “неперервного” перколяційного кластера, який пронизує весь матеріал матриці [20]. Однак під час наповнення більше ніж 0,8% ВНТ міцність на розрив різко падає. На нашу думку, це викликано тим, що нанотрубки, володіючи потужними Ван-дер-Ваальсовими силами, здатні формувати агрегати. Оскільки енергія взаємодії між матрицею СПУ та ВНТ нижча, ніж енергія взаємодії між індивідуальними нанотрубками, то відбувається мікрофазове розділення між полімером та агрегатами нанотрубок. На такій межі поділу фаз зароджуються дефекти, які і спричиняють мікротріщини. Саме останні різко зменшу-

ють міцність на розрив у діапазоні концентрацій ВНТ від 0,8 до 1%. Видовження під час розриву нелінійно зменшується зі збільшенням вмісту ВНТ у системі. Такий ефект є очікуваним, оскільки через утворення додаткової сітки з ВНТ, яка армує полімерну матрицю, видовження макромолекул в СПУ суттєво обмежується.

У системі СПУ–ВНТ (рис. 2а), яка містить 0,8% ВНТ, виявили рівномірно розподілені яскраві точки та плями, утворені від індивідуальних ВНТ та їх агрегатів [13], а у системі з 3% ВНТ (рис. 2б) – великі агрегати, локалізовані на певних ділянках нанокompозиту. Рівномірно розподілені ВНТ зменшують механічну напругу у деяких точках полімерної матриці, де вона найбільш локалізована, і перерозподіляють її по всьому матеріалу. В результаті цього композити з низьким вмістом ВНТ мають кращі механічні властивості порівняно з високим (> 0,8%). Перколяційний кластер, сформований з рівномірно розподілених ВНТ, викликає значний армувальний ефект. З іншого боку, агрегати ВНТ розупорядковують або у деяких випадках пошкоджують структуру полімерної матриці, тому армувальний вплив ВНТ зникає. Отже, для цієї системи існує певна верхня межа наповнення, вище за яку після введення ВНТ механічні властивості погіршуються.

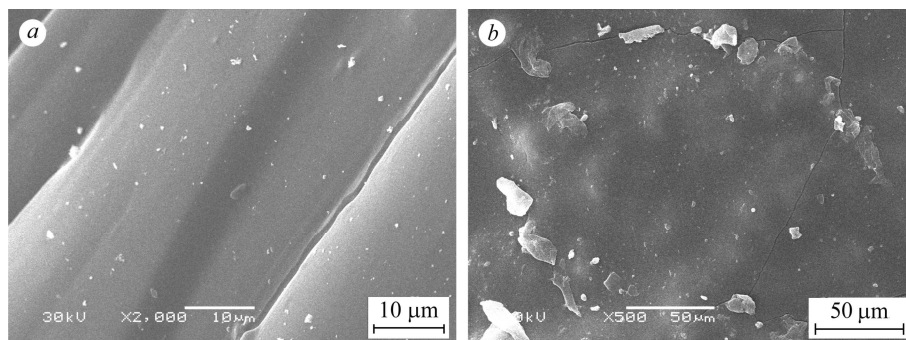


Рис. 2. Мікроснімки СЕМ для нанокompозитів на основі СПУ, які містять 0,8 (а) та 3% ВНТ (б).

Fig. 2. SEM microphotographs of nanocomposites based on CPU with 0.8 (a) and 3% CNT (b).

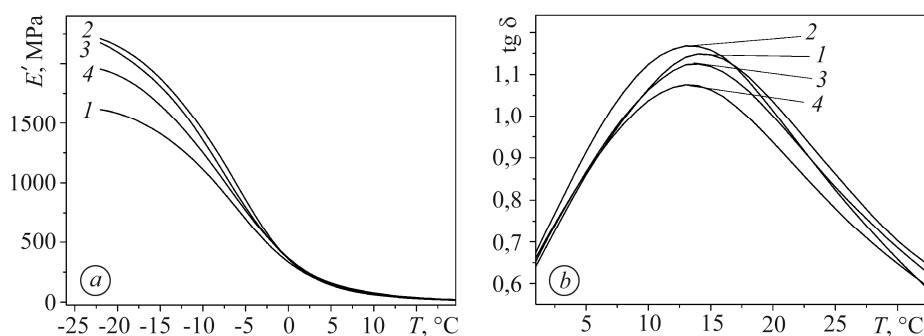


Рис. 3. Залежність модуля пружності (а) та тангенса кута механічних втрат (б) від температури для систем на основі СПУ без ВНТ (крива 1) та з їх вмістом 0,4% (2); 1 (3) та 3% (4).

Fig. 3. Modulus of elasticity (a) and damping factor (b) as a function of temperature for a system based on CPU with out CNT (curve 1) and with their content 0.4 (2); 1 (3) and 3% (4).

Для вивчення впливу ВНТ на молекулярну рухливість ланцюгів СПУ та динамічні механічні властивості нанокompозитів використовували метод ДМА. Побудували (рис. 3) температурні залежності модуля пружності E' та тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$. Концентраційні залежності модуля пружності E' та кута $\text{tg } \delta$ для систем СПУ–ВНТ мають екстремальний характер з максимумом на ділянці

перколяційного переходу (рис. 4). За вмісту 0,4% ВНТ модуль пружності системи зростає на 37%. Це пояснюють утворенням перколяційного кластера з ВНТ, який підвищує жорсткість матеріалу [21]. З подальшим збільшенням концентрації наповнювача модуль пружності внаслідок виникнення агрегатів ВНТ знижується. Тангенс кута механічних втрат спочатку зростає, з максимумом на ділянці перколяційного переходу, а потім різко спадає, що пов'язано з підвищенням жорсткості системи через появу перколяційної сітки всередині полімерної матриці. Внаслідок взаємодії ВНТ з полімерною матрицею обмежується рухливість полімерних ланцюгів, а отже, знижується дисипація енергії у системі під час високоеластичних деформацій [14, 22].

Щоб проаналізувати вплив ВНТ на звукопоглинальні характеристики нанокompозитів на основі СПУ, вивчали особливості проходження ультразвуку крізь досліджувані зразки (рис. 5). Виявили, що швидкість його поширення зростає зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи перколяційну поведінку, при цьому підвищується від 300 (для чистого СПУ) до майже 900 м/с (для СПУ + 1% ВНТ). Аналогічну поведінку спостерігали автори праці [23] для системи ПЕГ-ВНТ.

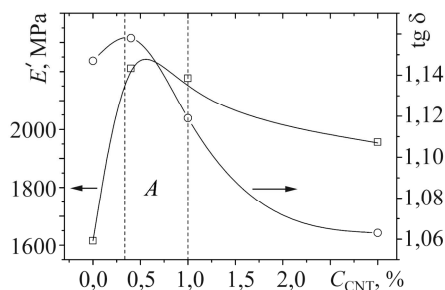


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність модуля пружності E' та тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ від вмісту нанотрубок для нанокompозитів на основі СПУ при -20°C .

A – ділянка перколяційного переходу.

Fig. 4. Modulus of elasticity E' and damping factor $\text{tg}\delta$ as a function of CNT content for nanocomposites based on CPU at $T = -20^\circ\text{C}$. A – region of percolation transition.

Рис. 5. Залежність швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнта зникання від вмісту ВНТ для нанокompозитів на основі СПУ.

Fig. 5. Ultrasonic velocity and attenuation constant as a function of CNT content for nanocomposites based on CPU.

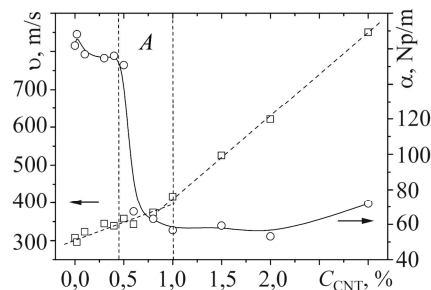


Рис. 5. Fig. 5.

Згідно з перколяційною теорією, у системах після порога перколяції співвідношення між швидкістю звуку та вмістом нанонаповнювача описує скейлінговий закон [24]:

$$v \propto (p - p_c)^y, \quad (1)$$

де v – швидкість поширення ультразвуку в системі; p – масова частка нанонаповнювача; p_c – критична його масова частка за перколяційного переходу (порог перколяції); y – критичний індекс, який залежить від топологічної розмірності системи. Теоретично

$$y = \nu(d_f / \tilde{d} - 1), \quad (2)$$

де ν – критичний індекс радіуса кореляції, який для тривимірної системи рівний 0,88 [25]; d_f – фрактальна розмірність системи; \tilde{d} – фрактонна розмірність, яка для тривимірної системи рівна 4/3 [26].

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (1) для опису експериментальних даних (рис. 5), визначили поріг перколяції p_c та критичний індекс

у, який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в композиті та кластерів. Значення p_c для системи СПУ–ВНТ становить 0,85%, а $u = 0,62 \pm 0,01$. Воно вище, ніж для системи ПЕГ–ВНТ (0,4%) [23]. Це пояснюють тим, що під час приготування в'язкість системи на основі СПУ наростає поступово, а система ПЕГ–ВНТ дуже швидко кристалізується, фіксуючи нанотрубки. За час зростання в'язкості СПУ утворюються агрегати з ВНТ.

За рівнянням (2) розрахували фрактальну розмірність d_f , яка для системи СПУ–ВНТ становить 2,27. Отже, після формування неперервних кластерів з ВНТ система проявляє фрактальну поведінку. У ній формується сітка з ВНТ, яка складається з розгалужених у всіх напрямках простору кластерів. Ця концентраційна залежність також перколяційна (рис. 5). У діапазоні концентрацій від 0,4 до 1% коефіцієнт заникання різко змінюється з 150 до 60 Нр/м, що пов'язано з утворенням перколяційного кластера з ВНТ. Внаслідок цього виникають провідні шляхи передачі фононів, які рухаються, не розсіюючись. При цьому різко знижується дисипація енергії ультразвукових хвиль. Отже, система СПУ–ВНТ за наповнення до порога перколяції – перспективний матеріал для створення демпфувальних та шумопоглинальних покриттів.

ВИСНОВКИ

Досліджено мікроструктуру та основні механічні характеристики композиційних матеріалів на основі сітчастих поліуретанів та багатошарових вуглецевих нанотрубок залежно від вмісту наповнювача. Встановлено, що в діапазоні концентрацій нанотрубок від 0,4 до 1% різко змінюються механічні властивості системи СПУ–ВНТ, що пов'язано з перколяцією. Виявлено, що після формування неперервних кластерів з ВНТ система проявляє фрактальну поведінку. У ній з'являється сітка з ВНТ, яка складається з розгалужених у всіх напрямках простору кластерів. Деякі механічні характеристики системи погіршуються після досягнення нею порога перколяції, що пояснюють мікрофазовим розділенням між полімерною матрицею та агрегатами з ВНТ, які спричиняють мікротріщини. За досягнення порога перколяції зростають міцність на розрив, модуль пружності та швидкість поширення ультразвуку, що пояснюють армувальним впливом ВНТ на полімерну матрицю. Для цієї системи виявлено певну верхню межу наповнення (0,8...1%), вище за яку після введення ВНТ механічні властивості погіршуються. Отримані нанокомпозити СПУ–ВНТ за наповнення до порога перколяції – перспективні матеріали для створення демпфувальних та шумопоглинальних покриттів.

РЕЗЮМЕ. С помощью методов электронной микроскопии, динамического механического анализа и прохождения ультразвука исследованы основные механические характеристики систем на основе сетчатых полиуретанов и углеродных нанотрубок (УНТ), проявляющих перколяционное поведение. Установлено, что в области перколяционного перехода (0,4...1%) их механические характеристики резко изменяются, что вызвано образованием агрегатов из УНТ. При достижении порога перколяции образуется разветвленная сетка из УНТ и в исследуемых материалах значительно повышаются прочность на разрыв, модуль упругости и скорость распространения ультразвука.

SUMMARY. The basic mechanical characteristics of the systems based on cross-linked polyurethane and carbon nanotubes (CNT) are investigated using the methods of electronic microscopy, dynamic mechanical analysis and passing of ultrasound. It is found that these systems show a percolation behavior. It is established that the mechanical characteristics change rapidly in the area of percolation transition (0.4...1%). It is shown that the formation of aggregates from CNT has a decisive influence on the mechanical properties of the system. The extensive net of CNT appears and tensile strength, elasticity modulus and ultrasonic velocity are considerably improved in the investigated materials when reaching the percolation threshold.

Автори висловлюють подяку співробітникам Центру колективного користування науковими приладами (ЦККП) НАН України "Теплофізичні дослідження та аналіз" в ІХВС НАН України за виконання теплофізичних досліджень методом ДМА.

1. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Review article / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotisa // *Progress in Polymer Sci.* – 2010. – **35**. – P. 357–401.
2. Chen Z. Nanotubes for Nanoelectronics / Ed.: H. S. Nalwa // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2004. – **7**. – P. 919–942.
3. Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold / J., Zhang M. Mine, D. Zhu, and M. Matsuo // *Carbon.* – 2009. – **47**, № 5. – P. 1311–1320.
4. Lysenkov E. A., Yakovlev Y. V., and Klepko V. V. Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes // *Ukr. J. Phys.* – 2013. – **58**, № 4. – P. 378–384.
5. Wirpsza Z. Polyurethanes. – London: Eliss Horwood Limited, 1997. – 518 p.
6. Hsieh K.-H., Liao D.-C., and Chern Y.-C. Thermoplastic polyurethanes // *Handbook of thermoplastics.* – New York–Basel–Hong Kong, 1997. – P. 381–395.
7. Chattopadhyay D. K. and Webster D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // *Progress in Polymer Sci.* – 2009. – **34**, № 10. – P. 1068–1133.
8. Jayakumar R., Nanjundan S., and Prabakaran M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: a review // *Reactive and Functional Polymers.* – 2006. – **66**, № 3. – P. 299–314.
9. Polyurethane anionomers containing metal ions with antimicrobial properties: thermal, mechanical and biological characterization / I. Francolini, L. D’Ilario, E. Guaglianone, G. Donellib, A. Martinellia, and A. Piozzia // *Acta Biomaterialia.* – 2010. – **6**, № 9. – P. 3482–3490.
10. Chen W. and Tao X. Self-Organizing Alignment of Carbon Nanotubes in Thermoplastic Polyurethane // *Macrom. Rapid Commun.* – 2005. – **26**. – P. 1763–1767.
11. Xia H. and Song M. Preparation and characterization of polyurethane grafted singlewalled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposite // *J. Mater. Chem.* – 2006. – **16**. – P. 1843–1851.
12. Ma P. C., Tang B. Z., and Kim J.-K. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites // *Carbon.* – 2008. – **46**. – P. 1497–1505.
13. Zhao C.-X., Zhang W.-D., and Sun D.-C. Preparation and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane/Carbon Nanotube Composites // *Polymer Composites.* – 2009. – P. 649–654.
14. Preparation and characterization of polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites / S. Guo, C. Zhang, W. Wand, T. Liu, W. C. Tjiu, C. He, and W. D. Zhang // *Polymers and Polymer Composites.* – 2008. – **16**, № 8. – P. 471–477.
15. Xia H. and Song M. Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotubes composites // *Soft Mat.* – 2005. – **1**. – P. 386–394.
16. Carbon nanotube-polyurethane nanocomposites for structural vibration damping / K. Sasikumar, N. R. Manoj, R. Ramesh, and T. Mukundan // *Int. J. Nanotechnol.* – 2012. – **9**, № 10/11/12. – P. 1061–1071.
17. *Изоцианаты.* Метод определения массовой доли изоцианатных групп. Технические условия. – Дзержинский филиал ГИАП, 1989. – 10 с.
18. *ГОСТ 14236-81.* Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: Госкомитет по стандартам, 1981. – 10 с.
19. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun’ko // *Carbon.* – 2006. – **44**. – P. 1624–1652.
20. Stauffer D. and Aharony A. Introduction to percolation theory. – London: Taylor and Francis, 1994. – 192 p.
21. Kwon J. and Kim H. Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2005. – **96**. – P. 595–604.
22. Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites / T. X. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W. D. Zhang // *Macromolecules.* – 2004. – **37**. – P. 7214–7222.
23. В’язкопружні властивості наповненого поліетиленгліколю в мегагерцовому діапазоні частот / В. В. Клепко, Б. Б. Колупаєв, Е. А. Лисенков, М. О. Волошин // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2011. – **47**, № 1. – С. 18–23.
(Klepko V. V., Kolupaev B. B., Lysenkov E. A., and Voloshyn M. O. Viscoelastic properties of filled polyethylene glycol in the megahertz frequency band // *Materials Science.* – 2011. – **47**, № 1. – P. 14–20.)
24. Schriemer H. P., Pachet N. G., and Page J. H. Ultrasonic investigation of the vibration modes of a sintered glass-bead percolation system // *Waves in Random Media.* – 1996. – **6**. – P. 361–386.
25. Roux S. and Guyon E. Transport exponents in percolation / Eds.: E. Stanley and N. Ostrowsky // *On Growth and Form.* – Dordrecht: Nijhoff., 1986. – P. 273–277.
26. Alexander A. and Orbach R. Density of states on fractals: “fractons” // *J. Physique.* – 1982. – **43**. – P. 625–631.

Одержано 20.04.2015