

УДК 669.017

ИЕРАРХИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В ДЕФОРМИРУЕМЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

В. У. Новиков, Г. В. Козлов

Московский государственный открытый университет, Москва, Россия

В рамках термодинамики и статистической физики неравновесных процессов на примере экспериментальных данных о механическом поведении сетчатых и линейных полимеров показана фундаментальность характеристического отношения S_{∞} полимерной цепи, являющегося не только показателем гибкости, но и коэффициентом автомодельности диссипативных структур. Результаты исследования обсуждены в рамках кластерной модели сетчатого полимера. Установлено, что механическая энергия при деформировании "закачивается" только в рыхлоупакованную матрицу, а диссипируется в плотно упакованных областях локального порядка (кластерах). Диссипация механической энергии вызывает сдвиговые напряжения в кластерах с потерей устойчивости и стабильности, т. е. реализуется текучесть полимера. Характерный для сетчатых полимеров глобулярный тип структуры не оказывает влияния на процессы текучести и холодного течения, но контролирует тип и параметры процесса разрушения. Этот тип структуры отнесен к так называемым несоразмерным диссипативным структурам, и его описания требуется применение понятия мультифрактала.

Введение

Получение соотношений между структурой и свойствами полимерных матриц — одна из важнейших задач механики композитных материалов. Однако решение этой проблемы значительно усложняется наличием в сетчатых полимерах многоуровневой структуры — молекулярной, топологической, надмолекулярной (надсегментальной) и т. д., некой иерархии. И поэтому необходима разработка структурной модели, в том числе и сетчатых полимеров, которая позволила бы связать параметры указанных уровней с помощью количественных соотношений. Желательно получить такие соотношения на основе фундаментальных физических принципов. Быстрое развитие в последние годы синергетики неравновесных систем и фрактального анализа [1, 2] позволяет использовать эти концепции для решения указанных задач, поскольку стеклообразный аморфный полимер представляет собой сильно неравновесную (термодинамически) систему.

Известно, что основным отличием полимеров от других классов твердых тел является то, что они состоят из длинных цепных молекул. Поэтому естественно предположить, что в основе построения структурной иерархии полимеров должна лежать их молекулярная структура. В последние годы характеристическое отношение C_{∞} [3, 4] все чаще применяется для описания свойств полимеров в качестве молекулярного параметра, что связано, как мы полагаем, с его фундаментальностью. По мнению Бойлера и Миллера [5], такие характеристики, как например, a/b (a — "толщина" цепи, b — ее жесткость), имеют большую неопределенность, чем C_{∞} , поскольку первая из них зависит от углов валентных связей макромолекулы, а вторая — от длины этих связей. Обычно длины связей находятся значительно точнее, чем валентные углы. Не возражая против правомерности такого вывода, мы тем не менее полагаем, что причины широкого применения параметра C_{∞} носят более глубокий, фундаментальный характер.

Одна из целей настоящей работы — продемонстрировать декларируемую фундаментальность C_{∞} в рамках термодинамики неравновесных процессов с использованием данных о сетчатых и линейных полимерах [6—9].

Поведение деформируемого твердого тела, испытывающего механическое воздействие, определяется процессами образования (распада) и эволюции диссипативных структур (ДС), обеспечивающих оптимальный режим диссипации энергии [10—12]. Это общее положение справедливо для полимеров вообще и для сетчатых полимеров, в частности, как одного из основных классов высокомолекулярных твердых тел.

Широкое применение сетчатых полимеров в качестве конструкционных материалов (матриц композитов, адгезивов и т. п.) требует детального исследования их механических свойств, что невозможно без понимания фундаментальных процессов, лежащих в основе их поведения под нагрузкой. В настоящее время хорошо известно, что полимеры обладают локальным порядком, который существует в них в виде ДС [13, 14]. Однако прямое применение фундаментальных принципов термодинамики и статистической физики неравновесных процессов к исследованию механического поведения какого-либо класса материалов часто бывает затруднительно, а то и невозможно без знания конкретной количественной модели структуры этого материала. В этом качестве для полимеров может быть использована кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [15, 16], уже успешно применявшаяся как для указанных целей [9, 13], так и для описания поведения сетчатых полимеров [17—19]. Поэтому второй основной целью настоящей работы является рассмотрение эволюции ДС сетчатых полимеров при одноосном сжатии в рамках вышеописанных подходов на примере двух эпоксидных систем.

Экспериментальная часть

Исследования, обобщенные в данной работе, выполнены с использованием экспериментальных и литературных данных [4—8]. Для получения молекулярных характеристик сетчатых полимеров готовили образцы эпоксиполимеров на основе смеси олигомерных диглицидиловых производных 4,4'-дифенилолпропана (ЭД-20), отвержденные 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (ДХ) — система ES-1, и изометилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФ) — система ES-2.

Варьирование топологической структуры эпоксиполимеров достигалось путем изменения отношения отвердитель: олигомер в молях ($K_{ст}$) от 0,50 до 1,50. Режим отверждения: для ES-1: 110 °C — 6 ч; 160 °C — 8 ч; 180 °C — 2 ч; для ES-2: 120 °C — 2 ч; 150 °C — 3 ч; 170 °C — 3 ч.

Отверждение систем ES-1 и ES-2 выполнено как при атмосферном давлении (ES-1-0,1 и ES-2-0,1), так в условиях всестороннего гидростатического сжатия при 200 МПа (ES-1-200 и ES-2-200). В последнем случае отверждение проводилось в герметичных ампулах из лавсановой пленки на специальной установке высокого давления. Необходимая температура достигалась путем внешнего нагрева контейнера высокого давления [20].

Концентрацию узлов химической сетки ν_c рассчитывали по равновесному модулю, который определялся из данных термомеханического анализа. Последний выполнен в условиях одноосного сжатия при напряжении 1,2 МПа. Из этих же данных определена и температура стеклования T_g исследуемых систем. Широкоугольная рентгенодифрактометрия (WAXS) была использована для оценки брегговского интервала эпоксиполимеров [21]. Полагая равенство диаметра макромолекулы полимера и брегговского интервала и моделируя макромолекулу как цилиндр, определяли площадь ее поперечного сечения S [9]. И, наконец, используя эмпирическое соотношение

$$T_g = 129(S / C_\infty)^{1/2}, \quad K/A, \quad (1)$$

рассчитывали величины C_∞ для эпоксиполимеров.

Деформационно-прочностные характеристики получены в испытаниях на одноосное сжатие при температуре испытания 293 К и скорости деформирования 5 мм/мин. Используются цилиндрические образцы диаметром 10 мм. На каждую экспериментальную точку испытывали не менее пяти образцов. Молекулярные характеристики для линейных аморфных стеклообразных полимеров (полистирол, поливинилхлорид, полигидроксизэфир, поликарбонат, полиарилат) и аморфно-кристаллических (полиэтилен высокой плотности, полипропилен, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат) взяты по данным работ [6—8].

Результаты и их обсуждение

Характеристическое отношение C_∞ для бесконечно длинной молекулярной цепи определяется следующим образом [8]

$$C_\infty = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{n \langle l_0^2 \rangle}, \quad (2)$$

где $\langle R_0^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи;

$\langle l_0^2 \rangle$ — среднеквадратичная длина связи основной цепи макромолекулы;

n — число таких связей.

Определенное таким образом характеристическое отношение C_∞ является показателем гибкости макромолекулы [5] и степени компактности макромолекулярного клубка [6], и в силу этого представляет собой важную и широко используемую молекулярную характеристику полимеров [3—8].

Как показано в [10], особенностями ΔC , которые формируются и в полимерах [14], является существование универсальной иерархии пространственных масштабов (структурных уровней), что находит свое отражение и в иерархии линейных размеров структуры. Так, даже в упругоизотропных телах существует не менее трех независимых масштабов длины l_p , l_e , l_i , связанных между собой соотношением [10]:

$$l_p = a; l_e = a\Lambda_0; l_i = l_e\Lambda_0, \tag{3}$$

где a — линейный размер; Λ_0, Λ_1 — коэффициенты автомодельности.

При представлении этих масштабов длины применительно к полимерам следует отбросить уровень атомных размеров, поскольку полимер — это твердое тело, состоящее из длинных макромолекул, "собираемых" из многих групп атомов. Поэтому в качестве минимального масштаба " a " в уравнении (3) для полимеров предлагается принять длину связи в основной цепи макромолекулы l_v , которая варьируется в пределах нескольких ангстрем [6, 8]. Тогда следующий структурный уровень (сегментальный) будет определяться длиной статистического сегмента l_{st} , которая равна [8]:

$$l_{st} = l_v C_\infty. \tag{4}$$

Следовательно при условии $l_p = l_v$ коэффициент автомодельности для $\Lambda_0 = C_\infty$ для этого структурного уровня.

Следующим структурным уровнем в полимерах является топологический, параметры которого определяются характеристиками сетки макромолекулярных зацеплений ("захлестов") в линейных полимерах и сетки узлов химических швов — в сетчатых. Характерным линейным размером l_i для этого уровня является расстояние между зацеплениями или узлами химических швов R , которое можно оценить согласно Флори и Лин [7]:

$$v_c R^3 \cong 18, \tag{5}$$

где v_c — плотность сетки зацеплений или химических швов.

Для оценки величины R мы использовали эффективную v_c^{ef} , а не измеренную v_c , плотность сетки зацеплений или химических швов, которая, согласно Флори [22], учитывает функциональность F узлов сетки. Тогда уравнение (5) принимает вид:

$$v_c^{ef} FR^3 = 36. \tag{6}$$

Для сетки макромолекулярных зацеплений ("захлестов") в линейных полимерах величина F , которая равна числу цепей, выходящих из узла, очевидно равна четырем. Для узлов химических швов с целью упрощения расчетов также была принята эта величина F , поскольку ее вариация не меняет результатов сколь угодно значительно в силу кубической зависимости в уравнениях (5) и (6).

И изложенного выше обсуждения вытекает, что если значение коэффициентов автомодельности ($\Lambda_0 = C_\infty$) сохраняется и для последующих структурных уровней, то уравнение (3) для полимеров можно записать так:

$$l_p = l_v; l_e = l_{st} = l_v C_\infty; l_i = R = l_v C_\infty. \tag{7}$$

На рис. 1 приведена зависимость $R(C_\infty)$, которая оказалась линейной и проходящей через начало координат, хотя она и распадается на две прямые. Мы не будем детально анализировать последнее обстоятельство, хотя укажем, что для него имеется ряд достаточно очевидных причин, к числу которых можно отнести следующие. Во-первых, такой причиной может служить разброс имеющихся в литературных источниках [6—8] необходимых для расчета параметров (l_v, C_∞, v_c). Во-вторых, существуют разные подходы к трактовке величины l_e [6, 8]. И, наконец, существует несколько близких, но все же различных методов оцен-

ки значений l_{st} [6, 8, 23]. Тем не менее, вытекающая из графиков рис. 1 пропорциональность между R и C_∞ является доказательством того, что C_∞ служит коэффициентом автомодельности при переходе масштаба размеров ΔC от l_{st} к R (от сегментального к топологическому).

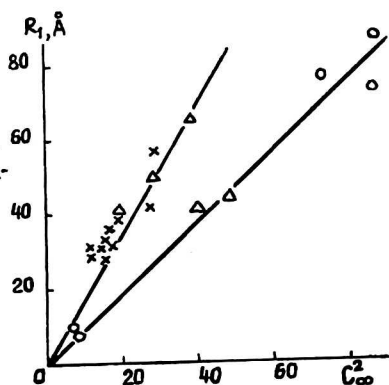


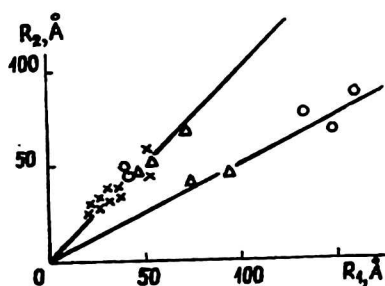
Рис. 1. Зависимость расстояния между зацеплениями (узлами химических шивков) R_1 , рассчитанного по уравнению (6), от квадрата величины характеристического отношения C_∞

для различных полимеров:
 o — аморфных стеклообразных;
 Δ — аморфно-кристаллических;
 x — сетчатых

На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных по уравнениям (6) и (7) величин R (R_1 и R_2). Как следует из рис. 2, для большинства полимеров получено близкое количественное соответствие R_1 и R_2 . Возможные причины появления двух прямых уже рассматривались. Таким образом, величина C_∞ контролируется топологией полимера, изменить которую можно, варьируя ν_c . Увеличение R по мере повышения гибкости цепи (роста C_∞) получил Ахарони для большого числа полимеров, которое аналитически выражается так [6]: $R \approx 10C_\infty$. (8)

Рис. 2. Соотношение расстояний между зацеплениями (узлами химических шивков) R_1 , рассчитанными по уравнению (7):

o — для аморфных стеклообразных полимеров;
 Δ — для аморфно-кристаллических;
 x — для сетчатых



В полимере существует еще один специфический масштаб размеров — длина участка цепи между зацеплениями L_e , соответствующая которой молекулярная масса M_e^{ef} определяется следующим образом [7]:

$$M_e^{ef} = \frac{\rho N_A}{\nu_c^{ef}}, \quad (9)$$

где ρ — плотность полимера; N_A — число Авогадро.

Соотношение L_e и M_e^{ef} имеет вид [7]:

$$L_e = \frac{M_e^{ef} l_v}{m}. \quad (10)$$

На рис. 3 приведена зависимость рассчитанных указанным способом длин "проходных" цепей между зацеплениями (узлами химической шивки) L_e от ве-

личины C_∞^3 вновь оказалась линейной и проходящей через начало координат.

Как и следовало ожидать, наклон прямой линии равен $\approx 1 \text{ \AA}$, т. е. имеет порядок величины l_v [6—8]. Это говорит о том, что и для этого, типичного для полимеров структурного уровня величина C_∞ является коэффициентом автомодельности.

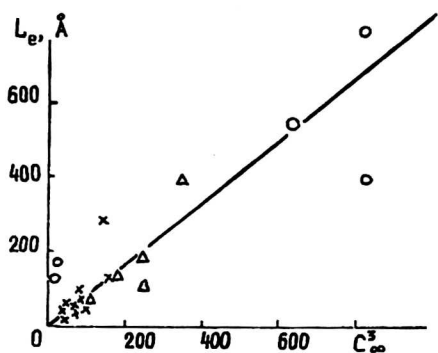


Рис. 3. Зависимость длины участка макромолекулы между зацеплениями (узлами химических сшивок) L_e от куба величины характеристического отношения C_∞^3 :
 o — для аморфных стеклообразных полимеров;
 Δ — для аморфно-кристаллических;
 x — для сетчатых

Далее рассмотрим эволюцию диссипативных структур сетчатых полимеров в процессе их деформирования, применяя для этого кластерную модель структуры аморфного состояния полимеров [15, 16]. Указанная модель предполагает, что аморфное состояние полимеров представляет собой области локального порядка (кластеры), окруженные рыхлоупакованной матрицей. В свою очередь, кластеры состоят из нескольких коллинеарных плотно упакованных сегментов разных макромолекул. Длина сегмента в них предполагается равной длине статистического сегмента l_{sp} и каждый кластер рассматривается как многофункциональный узел флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений. Как было показано в работе [13], пластическая деформация в аморфных полимерах реализуется именно в кластерах, а величина предела текучести для них является функцией только плотности кластерной сетки зацеплений (V_c), т. е. числа плотно упакованных сегментов на единицу объема полимера [24]. В свете этих данных текучесть можно рассматривать как потерю кластерами устойчивости в поле механических напряжений; холодное течение полимера, как деформирование расстеклованной матрицы, где роль сетки химических сшивок играет кластерная сетка зацеплений [24]. Такая трактовка позволяет представлять эволюцию структуры при деформировании сетчатых полимеров в рамках модели, разрабатываемой Баланкиным и др. [10—13].

Как отмечалось выше, особенностью ДС, формируемых (или имеющих) в деформируемом твердом теле, является существование универсальной иерархии структурных уровней [10]. В основе иерархического строения ДС лежат фундаментальные свойства твердого тела — его сдвиговая устойчивость, обуславливающая различие характеристик пространственных масштабов областей локализации и диссипации энергии, "закачиваемой" в деформируемое тело при внешнем воздействии. Характерный масштаб областей l_s , в которых рассеивается избыточная энергия, пропорционален модулю сдвига G . Поскольку эти области в рамках кластерной модели можно ассоциировать с кластерами, то в качестве этого характерного масштаба l_s целесообразно использовать характеристический размер l_{sp} . На рис. 4 показано соотношение между величинами G и l_{sp} ко-

торое аппроксимируется прямой линией, проходящей через начало координат; что подтверждает корректность применения l_{st} в качестве l_s

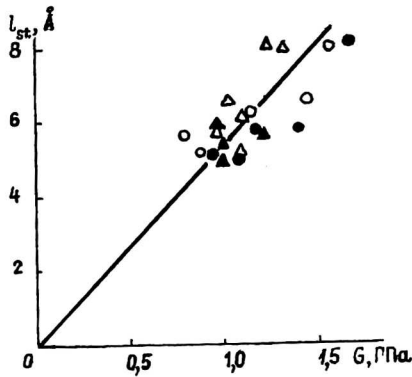


Рис. 4. Соотношение длины статистического сегмента l_{st} и модуля сдвига G для эпоксидных систем:

● — ES-1-0,1; ○ — ES-1-200;
△ — ES-2-0,1; ▲ — ES-2-200

Что касается следующего шага в иерархии структурных уровней, то, учитывая приведенную выше трактовку процесса холодного течения и уравнение (7), в качестве такового следует принять расстояние между кластерами. Характерный размер областей локализации закачиваемой энергии l_e пропорционален $(B+4/3G)$, где B — модуль всестороннего сжатия [10]. Проверку возможности ассоциировать R_{cl} и l_e можно выполнить следующим образом. Как известно [10], отношение пространственных масштабов ДС соседних структурных уровней L_ℓ^{ds} и L_{i+1}^{ds} , можно выразить так:

$$\frac{L_{i+1}^{ds}}{L_\ell^{ds}} \equiv \frac{\ell_e}{\ell_s} \equiv \frac{(B + [4/3]G)}{G} = \Lambda_i, \quad (11)$$

где Λ_i — коэффициент автомодельности.

Очевидно, умножив отношение $(B+4/3G)/G$ на величину l_s равную l_{st} можно получить l_e . Величина R_{cl} может быть оценена из уравнения (6).

Соотношение между l_e и $(B+4/3G)$, приведенное на рис. 5, также оказалось линейным, что подтверждает принципиальную возможность использования параметра l_e в качестве характерного размера областей локализации закачиваемой энергии. Однако окончательное подтверждение на структурном уровне можно получить сравнением величин l_e и R_{cl} , которое показало наличие соответствия между этими параметрами и обнаружило, что величина R_{cl} систематически превышает l_e примерно на 8 \AA .

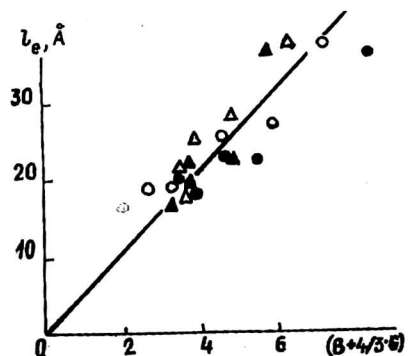
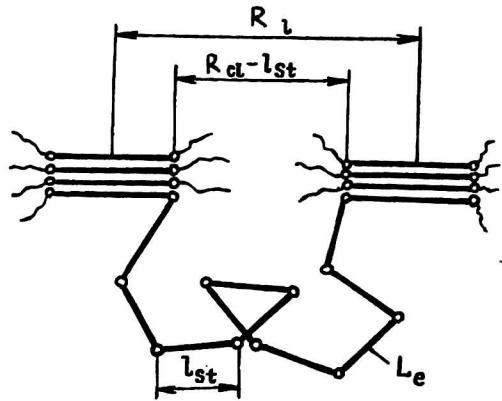


Рис. 5. Соотношение характерного размера областей локализации закачиваемой энергии l_e и параметра $(B+4/3G)$ для эпоксидных систем:

● — ES-1-0,1; ○ — ES-1-200;
△ — ES-2-0,1; ▲ — ES-2-200

Объяснение наблюдаемому соотношению l_e и R_{cl} можно получить из приведенного на рис. 6 схематического изображения кластерной структуры аморфного полимера.

Рис. 6. Схематическое изображение кластерной структуры аморфного полимера



Очевидно, что указанное уменьшение R_{cl} на величину 8 \AA , примерно равную l_{st} , для получения l_e означает, что локализация закачиваемой энергии происходит не во всем объеме полимера, а только в рыхлоупакованной матрице, поскольку из рассмотрения исключается кластер с характерным размером l_{st} . Сравнение величин l_e и $R_{cl} - l_{st}$, приведенное на рис. 7, подтверждает этот вывод. Следовательно, оцененные в рамках кластерной модели структурные характеристики l_{st} и $R_{cl} - l_{st}$ рассматриваемые как пространственные масштабы ДС соседних уровней, позволяют оценить коэффициент автомодельности процесса механического деформирования сетчатого полимера λ_f из уравнения (11), который равен размерности D_f областей локализации избыточной энергии в пластически деформируемой среде [11]. В первом приближении величину D_f можно выразить через эффективный коэффициент Пуассона μ [11]:

$$D_f = \frac{2(1 - \mu_{ef})}{1 - 2\mu_{ef}} \quad (12)$$

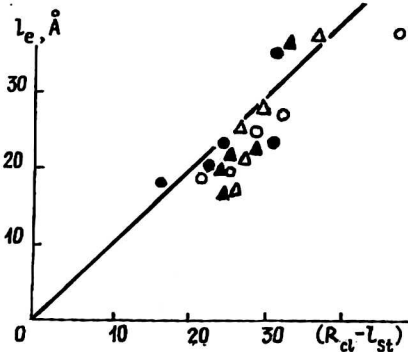


Рис. 7. Соотношение характерного размера областей локализации закачиваемой энергии l_e и величины $R_{cl} - l_{st}$ для эпоксидных систем:

- — ES-1-0,1; ○ — ES-1-200;
- △ — ES-2-0,1; ▲ — ES-2-200

Величина μ_{ef} определяется по результатам механических испытаний из соотношения [25]:

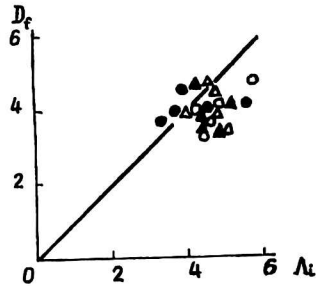
$$\frac{\sigma_y}{E} = \frac{2(1 - \mu_{ef})}{6(1 - \mu_{ef})} \quad (13)$$

где σ_y — предел текучести; E — модуль упругости.

Из сравнения величин размерности D_f и коэффициента автомодельности Λ_i для исследуемых полимеров (рис. 8) можно видеть, что и абсолютные величины, и тенденции изменения этих параметров согласуются.

Рис. 8. Соотношение между размерностью d_f областей локализации избыточной энергии и коэффициента автомодельности Λ_i

для оксидных систем:
 ● — ES-1-0,1; ○ — ES-1-200;
 ▲ — ES-2-0,1; △ — ES-2-200



Следовательно, процессы текучести и холодного течения сетчатых полимеров хорошо описываются в рамках термодинамики неравновесных процессов, а кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров дает корректное описание структуры сетчатых полимеров. Совершенно очевидно также, что кластеры идентифицируются как диссипативные структуры.

Исходя из вышеизложенных результатов, можно предположить, что величина Λ_i в уравнении (11) также равна C_∞ . Тогда это уравнение можно записать так

$$\frac{B}{G} + \frac{A}{3} = C_\infty. \quad (14)$$

Величины B и G можно выразить через модуль Юнга E и фрактальную размерность d_f структуры (надсегментальный уровень) полимера следующим образом [26]:

$$B = E / [d(d - d_f)]; \quad (15)$$

$$G = [(d - 1)E] / 2d_f, \quad (16)$$

где d — размерность евклидова пространства, в которое погружен фрактал. Очевидно, в рассматриваемом случае $d = 3$.

Сочетание уравнений (14) — (16) позволяет получить количественную взаимосвязь между молекулярным параметром полимера C_∞ и характеристикой его надсегментальной (надмолекулярной) структуры d_f :

$$2d_f / [d(d - 1)(d - d_f)] + 4/3 = C_\infty. \quad (17)$$

Сделать независимую оценку величины d_f позволяет уравнение [12]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu_{ef}). \quad (18)$$

Сравнение величин d_f рассчитанных согласно уравнениям (17) и (18), приведено на рис. 9, откуда следует хорошее соответствие между ними — максимальное расхождение не превышает 4%. Эти данные еще раз подтверждают корректность использования параметра C_∞ в качестве коэффициента автомодельности, по крайней мере для исследуемых сетчатых полимеров.

В заключение отметим, что сетчатые полимеры имеют еще один структурный уровень — глобулярный [27]. Изучение работы [28] показало, что при значительной вариации размеров и формы элементов глобулярной структуры величина предела текучести остается практически неизменной. Это предполагает, что глобулярный уровень структуры не оказывает влияния на процессы текучести и холодного течения сетчатых полимеров. Как показывают данные работы [29, 30],

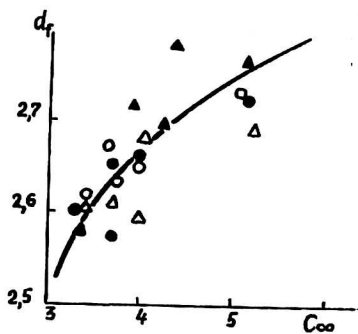


Рис. 9. Сравнение зависимостей фрактальной размерности структуры D_f от характеристического отношения C_∞ , рассчитанных по уравнениям (17) [сплошная линия] и (18) [точки] для эпоксидных систем:

• — ES-1-0,1; ○ — ES-1-200;
 △ — ES-2-0,1; ▲ — ES-2-200

размер элементов глобулярного уровня структуры эпоксиполимеров контролирует размер критического структурного дефекта, который сильно влияет на тип и параметры процесса разрушения. Этот вид структурных элементов следует отнести к так называемым несоразмерным ДС (их размеры превышают величину l_{st} на 3—4 порядка) и для описания их поведения, вероятно, требуется применение мультифрактального анализа [32].

З а к л ю ч е н и е

1. Фундаментальный физический смысл параметра C_∞ заключается в том, что он является коэффициентом автомодельности диссипативных структур для полимеров трех основных классов — линейных аморфных, аморфно-кристаллических и сетчатых.

2. Величина C_∞ , являющаяся показателем гибкости макромолекулы, контролируется не только ее химическим строением, но и топологией полимера, которая характеризуется величиной ν_c . Следовательно, применение принципов неравновесной термодинамики и рассмотрение сетчатых полимеров как структурно-неоднородных твердых тел позволяет глубже понять процессы, протекающие при их деформировании.

3. Прикладываемая к полимеру механическая энергия "закачивается" только в рыхлоупакованную матрицу, а диссипируется в плотно упакованных областях (кластерах). Диссипация механической энергии вызывает сдвиговые напряжения в кластерах, вследствие чего они теряют свою устойчивость, и реализуется процесс текучести полимера.

Л и т е р а т у р а

1. Иванова В. С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. — М.: Наука, 1992. — 160 с.
2. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. — М.: Наука, 1994. — 383 с.
3. Воег R. F. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 20. P. 5326—5330.
4. Wu S. // *Polymer Engng. Sci.*, 1990. V. 30. № 13. P. 753—761.
5. Воег R. F., Viller R. L. // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 10. P. 1167—1169.
6. Агаони S. M. // *Ibid.* 1983. V. 16. № 39. P. 1722—1728.
7. Lin Y. -H. // *Ibid.* 1987. V. 20. № 312. P. 3080—3083.
8. Wu S. // *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.*, 1989. V. 27. № 4. P. 723—741.
9. Козлов Г. В., Белошенко В. А., Кузнецов Э. И., Липатов Ю. С.: Докл. НАН Украины, 1994. № 12. С. 126—128.
10. Баланкин А. С. // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т. 16. № 7. С. 14—20.

11. Баланкин А. С. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 6. С. 84—90.
12. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. Ч. I. — М.: МО СССР, 1991. — 404 с.
13. Баланкин А. С., Бугримов А. Л., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Сандитов Д. С.: Докл. РАН. 1992. Т. 326. № 3. С. 463—466.
14. Перепечко И. И., Максимов А. В. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 54057.
15. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Липатов Ю. С.: Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. С. 630—633.
16. Sanditov D. S., Kozlov G. V., Belousov V. N., Lipatov Yu. S. // Ukrain. Polymer J. 1992. V. 1. № 3—4. P. 241—258.
17. Белошенко И. Н., Козлов Г. В., Варюхин В. Н. // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4. № 2. С. 23—28.
18. Белошенко В. А., Козлов Г. В., Липатов Ю. С. // Там же. Т. 36. № 10. С. 2903—2906.
19. Белошенко В. А., Козлов Г. В. // Механика композитных материалов. 1994. Т. 30. № 4. С. 452—454.
20. Белошенко В. А., Борисенко Г. В., Евтушенко Г. Т., Свиридов Г. И. // Физика и техника высоких давлений. 1993. Т. 3. № 4. С. 24—33.
21. Miller R. L., Boyer R. F. // Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 1984. V. 22. № 12. P. 2043—2050.
22. Flory P. J. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 1—12.
23. Mikos A. G., Perras N. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1337—1342.
24. Шогенов В. А., Белоусов В. Н., Потапов В. В., Козлов Г. В., Прут Э. В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 155—169.
25. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физическо-механические свойства полимеров. — Новосибирск: Наука, 1994. — 261 с.
26. Баланкин А. С. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 11. — 248 с.
27. Иржак В. И., Розенбург Б. А., Ениколопан Н. С. Сестчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. — М.: Наука, 1979. — 248 с.
28. Белошенко В. А., Пактер М. К., Заика Т. П., Борисенко Г. В. // Физика и техника высоких давлений. 1992. Т. 2. № 1. С. 16—23.
29. Kim S. L., Skibo M. D., Manson J. A., Hertzberg R. W., Janiszewski J. // Polymer Engng., Sci. 1978. V. 18. № 4. P. 1093—1100.
30. Самсония Ш. А., Козлов Г. В., Балкаров А. М., Микитаев А. К. // Изв. АН ГССР. Сер. Химическая, 1988. Т. 14. № 4. С. 259—262.
31. Олемской А. И., Флат А. Я. // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1—50.

HIERARCHY AND EVOLUTION OF DISSIPATIVE STRUCTURES IN DEFORMED NETWORK POLYMERS

V. U. Novikov, G. V. Kozlov

Moscow State Open University, Moscow, Russia

In frameworks of thermodynamics and statistical physics of nonequilibrium processes on example of experimental data about mechanical behaviour network and liner polymer is shown fundamental of the characteristic relation C_∞ polymer of a circuit being not only parameter of flexibility, but also factor automodelity of dissipative of structures. The results of research are discussed in frameworks cluster of model a network polymer. Mechanical energy is established, that at deforming roll only in loose a matrix, and dissipate in parking areas local clusters. Dissipating of mechanical energy causes displacement tension in clusters with loss of stability, that is fluidity the polymer will be realized. Characteristic for network polymer globular the type of structure does not render influence to processes of fluidity and cold current, but supervise a type and parameters of destruction. The type of structure is referred to, so-called, disproportionate dissipative the structure and for its description need application of concept multifractal.