

УДК 541.64:532.73

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИТИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ

© 1997 г. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.08.96 г.  
Принята в печать 24.01.97 г.

В обзоре обобщена литература последних 10–15 лет по золь-гель-переходу, структуре и свойствам критических гелей в полимерных системах. Рассмотрены экспериментальные данные, подтверждающие степенной закон зависимости статических свойств критических гелей (вязкость, равновесный модуль упругости) от степени удаленности от критической точки, и динамических реологических свойств (релаксация напряжения, ползучесть, спектр времен релаксации, модули накопления и потерь) от времени и частоты механического воздействия. Отмечены различия величин критических показателей для упомянутых выше свойств в разных системах и проанализированы особенности реологических свойств при различных значениях критического показателя. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами современных теоретических подходов к критическим гелям, основанных на теории критических явлений, переколяционной модели и фрактальных представлениях. Показано, что поведение критических гелей является универсальным, но значения критических показателей не универсальны, а существенно зависят от строения химической сетки, типа химической реакции, лежащей в основе формирования сетки, и условий ее получения. Высказаны соображения о причинах этих зависимостей.

### ВВЕДЕНИЕ

Гели как особое состояние вещества привлекали к себе внимание исследователей – сначала в области коллоидной, а затем полимерной химии, начиная со второй половины XIX в. [1–3]. Анализ основных результатов, полученных к началу 70-х гг. нашего столетия, обобщен в обзоре авторов данной работы [4]. Именно в это время возник новый всплеск интереса к полимерным гелям со стороны физиков-теоретиков в связи с появлением скейлинговых подходов [5] и применением к полимерам теории критических явлений, переколяции и фрактальных представлений [6–8].

В настоящее время в литературе существует два различных понимания термина “гель”. Классическое определение полимерного геля состоит в том, что он является бинарной (в общем случае многокомпонентной) системой полимер–низкомолекулярная жидкость, в которой полимер, образующий трехмерную сетку, иммобилизует значительно большее количество жидкости<sup>1</sup>. Гель образуется из раствора полимера (который в коллоидной химии называется золем) при изменении термодинамических условий или при проведении химической реакции сшивания. Гель всегда является сильно набухшей системой. Основными ре-

ологическими характеристиками гелей являются твердое агрегатное состояние (отсутствие текучести) и высокоэластические свойства<sup>2</sup> [4].

Начиная с работ de Gennes [5], гелеобразование стали рассматривать как процесс формирования сетки из гибкоцепных полимеров в отсутствие растворителя. Этот процесс трактуется как формирование конечных кластеров в исходно жидкой однородной полимерной системе в отсутствие растворителя (система конечных кластеров называется золем), заканчивающееся образованием бесконечного кластера (пространственной сетки), ММР которого становится бесконечно широким [7]. Этот бесконечный кластер и называется гелем. Обычно гель существует с золем, поскольку конечные кластеры проникают внутрь бесконечного кластера. Сшитая система в среде растворителя называется набухшим гелем.

Независимо от того, какой точки зрения придерживаться, природа золь-гель-перехода (а в широком смысле перехода жидкость–твердое тело)

<sup>1</sup> Заметим, что формально граница между гелем и пластифицированным полимером не существует, однако обычно принято понимать под гелями такие системы, в которых содержание низкомолекулярной жидкости по массе существенно больше, чем содержание полимера.

<sup>2</sup> Существует два больших класса гелей, которые образованы за счет либо химических, либо физических связей. Первые образуются в процессе любой химической реакции формирования сетки, их свойства определяются степенью конверсии функциональных групп. Физические гели образуются как правило в большом количестве растворителя или за счет межмолекулярных взаимодействий между активными функциональными группами, присоединенными к основной полимерной цепи, или за счет образования зон кооперативного связывания (кристаллиты, спиральные участки), или за счет микро- (домены) или макрофазового расслоения [3, 9–12].

является основным вопросом в проблеме гелеобразования. В процессе этого перехода в критической точке (гель-точке или пороговой точке – threshold) образуется критический гель, обладающий многими специфическими свойствами. Ему соответствует критическая конверсия реакции образования сетки и критическое время гелеобразования. Измерить свойства системы в самой пороговой точке практически невозможно, поэтому реально измеряются свойства в непосредственной близости от нее.

Несмотря на то, что в зависимости от скорости химической реакции в случае химического геля (обычно исследуемой при комнатной температуре), или от термодинамических условий (температура, состав растворителя) в случае физического геля, процесс перехода от исходной жидкости к высокоэластичному равновесному гелю может быть весьма длительным, критический гель всегда образуется в узком интервале конверсий и времен.

Три обстоятельства обуславливают большой интерес к критическим гелям. Во-первых, это состояние – переходное между жидкостью и твердым телом. Для него характерны бесконечные значения вязкости и времени релаксации и нулевое значение равновесного модуля упругости. Таким образом, это совершенно особое состояние вещества. Такое состояние было теоретически рассмотрено еще в начале 70-х гг. [13], однако авторы считали, что практическая реализация его невозможна. Во-вторых, именно в состоянии критического геля закладываются структура и свойства будущей сшитой полимерной системы и полимерных материалов, в том числе получаемых путем золь-гель-перехода [14]. В-третьих, именно это состояние является наиболее удобным объектом для количественных расчетов и компьютерного моделирования на основе фрактальной геометрии и теории критических явлений и переколяции.

В данном обзоре мы рассмотрим два широко развивающихся в литературе и тесно связанных друг с другом направления: экспериментальные исследования вязкоупругих (реологических) свойств критических гелей и теоретические подходы к количественному описанию последних.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ (РЕОЛОГИЧЕСКИХ) СВОЙСТВ КРИТИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ

Все механические свойства критических гелей описываются степенными законами, показатели которых, имеющие дробные значения, называются критическими показателями. В критической точке вязкость уходит в бесконечность, а равновесный модуль упругости равен нулю.

Следует различать статические и динамические свойства критических гелей. Статические свойства изменяются с возрастанием конверсии  $P$ , но для каждой данной конверсии они постоянны во времени. К таким свойствам относятся вязкость  $\eta$ , число и размер кластеров  $M_z$ , корреляционная длина кластера  $\xi$  (пропорциональная его диаметру) до гель-точки, и равновесный модуль упругости  $E_e$ , равновесная ползучесть  $J_e$ , гель-фракция  $g$  после гель-точки [7], максимальное время релаксации  $\lambda_{\max}$  до и после гель-точки (в самой гель-точке время релаксации уходит в бесконечность) [15]. Эти свойства связаны степенными (или скейлинговыми) законами с приведенной величиной  $\varepsilon$ , характеризующей относительную удаленность от критической точки. Таким образом, эти свойства изменяются не в самой критической точке, а в непосредственной близости от нее.

До гель-точки  $\varepsilon_- = (P_c - P)/P_c$ , а после нее  $\varepsilon_+ = (P - P_c)/P_c$  ( $P_c$  – критическая конверсия). Эта величина является основным параметром в критических гелях. Например, согласно работам [7, 16, 17], равновесный модуль упругости

$$E \sim \varepsilon^t \quad (1)$$

и вязкость

$$\eta \sim \varepsilon^s \quad (2)$$

Критический характер изменения вязкости и модуля упругости показан на рис. 1. На значениях критических показателей  $t$  и  $s$  мы остановимся при рассмотрении теоретических подходов к критическим гелям.

Динамические (т.е. релаксационные) свойства критических гелей – это такие свойства, которые при каждой степени конверсии изменяются со временем или частотой воздействия. К ним, в частности, относятся временные и частотные<sup>3</sup> зависимости модуля упругости, проявляющиеся в процессах релаксации напряжения, ползучести и т.д.

Основные экспериментальные исследования этих свойств принадлежат Winter [15, 18–32]. Он изучал критические гели на примере сеток на основе силоксановых олигомеров, сшиваемых по концевым виниловым группам, а также на основе полиуретанов и полибутадиенов. Все исследования

<sup>3</sup> Напомним, что в области линейной вязкоупругости комплексный модуль упругости

$$G^* = \frac{1}{J^*} = \sigma/\gamma = G' + iG'' = \\ = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} (\cos \delta + i \sin \delta), \quad (3)$$

где деформация  $\gamma$  отстает от напряжения  $\sigma$  на угол сдвига фаз  $\delta$ , а  $G'$  и  $G''$  – модули накопления и потерь соответственно,  $J^* = J' - iJ''$  – комплексная податливость,  $J'$  и  $J''$  – ее составляющие. Динамическая вязкость  $\eta^*$  выражается как  $\eta^* = \eta' - i\eta''$  ( $\eta' = G'/\omega$ ,  $\eta'' = G''/\omega$ ,  $\omega$  – частота). Отношение  $G''/G'$  представляет собой тангенс угла сдвига фаз  $\delta$ .

проводились при комнатной температуре. Условием получения критических гелей было отсутствие топологических зацеплений в системе (чтобы не осложнить систему дополнительным числом узлов) и использование систем, для которых комнатная температура значительно превышает температуру стеклования (с целью избежать механического стеклования при высоких частотах).

Были использованы два пути измерения вязкоупругих свойств критических гелей. Первый путь – остановка процесса гелеобразования в различные моменты времени формирования сетки путем введения веществ, отравляющих катализатор, и измерение для каждой системы механических свойств во всем интервале частот. Второй путь – измерение вязкоупругих свойств во времени в процессе реакции при одной фиксированной частоте.

#### *Измерение вязкоупругих свойств при остановке реакции при различных конверсиях*

Главный результат этих работ состоит в том, что для критических гелей характерен переход от сложного реологического поведения, свойственного упруговязким (жидким, в простейшем случае максвелловским) телам до гель-точки и вязкоупругим (нетекучим, в простейшем случае кельвиновским) телам – после нее, к простому реологическому поведению, которое выражается степенным законом изменения вязкоупругих свойств в зависимости от времени или частоты механического воздействия. Простота реологического поведения, описываемого степенными законами, состоит в том, что указанные зависимости в логарифмических координатах представляют собой прямые.

В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены данные для релаксации напряжения и частотной зависимости динамической вязкости [21, 24]. Видно, что для всех моментов формирования сетки указанные зависимости в логарифмических координатах имеют различную кривизну, и только для критических гелей характерна линейная зависимость, наклон которой равен  $n$ , что и является динамическим критическим показателем, имеющим дробное значение. Это является одним из способов определения времени образования критических гелей.

Степенной закон релаксации напряжения описывается соотношением

$$G(\tau) = \sigma/\gamma = S\tau^{-n}, \quad (4)$$

где  $G(\tau)$  – релаксирующая часть модуля упругости, а  $S$ , согласно Winter, называется жесткостью (stiffness) или прочностью (strength) критических гелей [15, 19]. Нам кажется, что более правильно определять эту величину как степень твердообразности или показатель консистенции критических гелей. Из выражения (4) следует, что размерность  $S$  содержит дробную размерность времени.

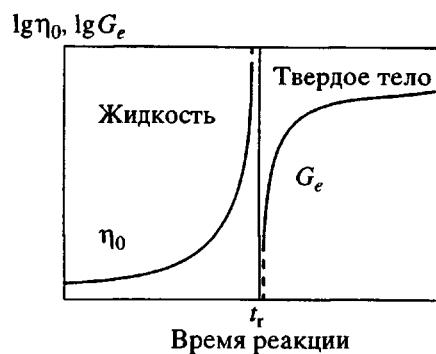


Рис. 1. Реологическая характеристика критического геля. Изменение вязкости и упругости критического геля вблизи критической точки [16].

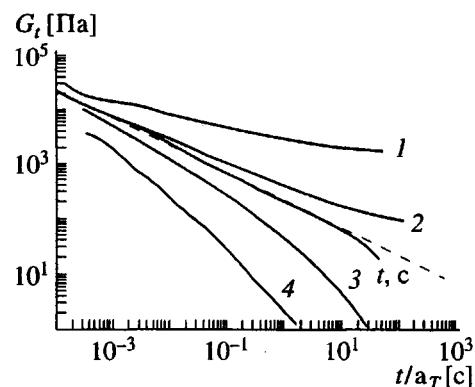


Рис. 2. Зависимость релаксации напряжения в полидиметилсилоксановом критическом геле при различной удаленности от критической точки [20].  $t - t_c = 6$  (1),  $-2$  (2),  $-2$  (3) и  $-6$  мин (4).

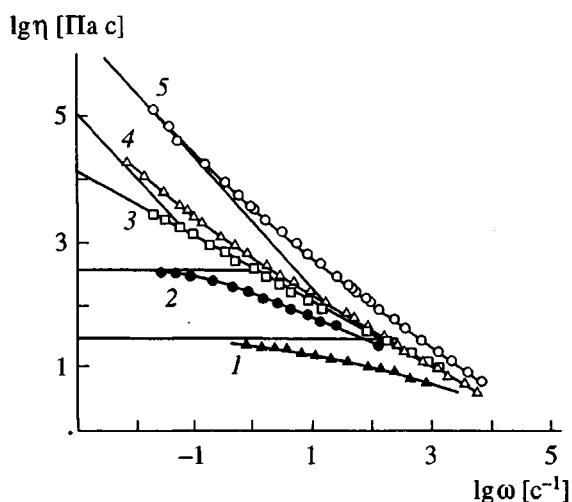


Рис. 3. Частотная зависимость динамической вязкости для ПДМС-гелей. Кривые соответствуют значениям времени до (минус) и после критической точки  $-260$  (1),  $-120$  (2),  $120$  (4) и  $260$  с (5), а также в самой критической точке  $-0$  (3) [24].

Жесткость гелей связана с начальным и конечным свойствами гелеобразующих систем соотношением [29]

$$S = G_e \lambda_n = G_e / (\eta_0 / G_e) \quad (5)$$

Здесь  $\eta_0$  – ньютоновская вязкость исходной жидкости,  $\lambda_n$  – наименьшее время релаксации,  $G_e$  – равновесный модуль упругости на плато полностью сформированного геля.

Спектр времен релаксации критических гелей  $H(\lambda)$ , согласно работам [15, 19], также подчиняется степенному закону

$$H(\lambda) = S / \Gamma(n) \lambda^{-n} \quad (6)$$

для  $\lambda_n < \lambda < \lambda_{\max}$  ( $\Gamma(n)$  – гамма-функция), хотя само максимальное время релаксации  $\lambda_{\max}$  возрастает до бесконечности в критической точке и вблизи нее характеризуется степенной зависимостью от  $\varepsilon$  со своим критическим показателем:  $\lambda_{\max} \sim \varepsilon^\alpha$ . Этот показатель связан с динамическим показателем  $n$  и критическими показателями для равновесного модуля упругости  $t$  и вязкости  $s$  соотношениями  $\alpha = -S/(t - n)$  – до гель-точки и  $\alpha = -t/n$  после нее [15].

Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  подчиняются степенному закону с одним и тем же показателем ( $G' \sim G'' \sim \omega^n$ ) в широком интервале частот  $\omega$ , достигающим пяти порядков и доходящим практически до нулевой частоты (обычно  $\omega$  изменяется в интервале  $10^{-2}$ – $10^2$  с $^{-1}$ ). Поскольку все перечисленные реологические свойства связаны друг с другом (с использованием преобразований Фурье и Лапласа) [33], они имеют одно и то же значение динамического критического показателя  $n$ . В отличие от статических свойств динамические свойства критических гелей характеризуются степенными зависимостями непосредственно в критической точке.

#### *Измерение динамических свойств в процессе реакции при фиксированной частоте [15]*

Оба динамических модуля  $G'$  и  $G''$  возрастают по мере увеличения конверсии  $P$ , причем скорость их роста уменьшается с увеличением фиксированной частоты воздействия по степенному закону [31]

$$(\partial G' / G' \partial P)_\omega \sim (\partial G'' / G'' \partial P)_\omega \sim \omega^k \quad (7)$$

для  $P$  близи  $P_c$ . Критический показатель для нескольких изученных систем равен 0.2 и в отличие от  $n$  не зависит ни от каких параметров реакции.

По мере протекания реакции происходит изменение типа вязкоупругого поведения системы: от ньютоновской жидкости ( $G' = 0, \delta = \pi/2$ ) к упруговязкому телу (elastic liquid), когда возникает упругость, далее к вязкоупругому телу (elastic solid),

затем к высокоэластичному телу с плато высокоеэластичности  $G'$  в широком интервале частот, далее к идеально-упругому гуковскому телу ( $G' = \text{const}, G'' = 0, \delta = 0$ ), если расстояния между узлами сетки достаточно малы. При переходе системы от вязкой жидкости к упругому телу угол сдвига фаз  $\delta$  уменьшается от  $\pi/2$  до нуля. Критический гель является переходным состоянием между elastic liquid и elastic solid [34, 35].

Общее реологическое уравнение такого релаксирующего тела обычно пишут в форме [33]

$$\sigma(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} G(\tau - \tau') \dot{\gamma}(\tau') d\tau' \quad (8)$$

Здесь  $\sigma(\tau)$  – напряжение,  $G(\tau - \tau')$  – релаксационный модуль упругости,  $\tau$  – длительность релаксационного процесса,  $\dot{\gamma}$  – скорость деформации. Это уравнение является достаточно общим, но все же частным случаем. Так, оно не может описывать процессы, в которых зависимость деформации или напряжения имеет скачки, например, релаксацию напряжения или ползучесть. Наиболее общим линейным выражением, описывающим связь напряжения и деформации, является соотношение, предложенное Boltzmann [36], имеющее для одноосной деформации растяжения или сдвига вид

$$\sigma(\tau) = G_0 \gamma(\tau) - \int_{-\infty}^{\tau} f(\tau - \tau') d\tau', \quad (9)$$

где  $f(\tau - \tau')$  – функция памяти,  $G_0$  – мгновенный модуль упругости,  $\gamma(\tau)$  – деформация.

В работе [18] отмечено, что уравнение (8), содержащее только один материальный параметр, описывает все перечисленные состояния перехода структурирующейся системы. Если подставить в него  $G = St^{-n}$ , то получим для критического геля так называемое уравнение геля, или уравнение Винтера–Шамбона

$$\sigma(\tau) = S \int_{-\infty}^{\tau} (\tau - \tau')^{-n} \dot{\gamma}(\tau') d\tau' \quad (10)$$

при  $P = P_c$ . Это уравнение предсказывает все реологические свойства критических гелей: бесконечную вязкость, нулевое значение равновесного модуля упругости, а также степенную зависимость динамических свойств

$$G^*(\omega, P) = \Gamma(1 - n) S(i\omega) \quad (11)$$

$$G'(\omega) = G''(\omega) / \operatorname{tg}(n\pi/2) = \\ = \Gamma(1 - n) \cos(n\pi/2) S\omega \quad (12)$$

( $\delta = n\pi/2$ , т.е. фазовый угол  $\delta$  пропорционален критическому показателю  $n$ ). При  $n = 0.5$   $G'(\omega) = G''(\omega) = (\pi/2)^{1/2} S\omega^{1/2}$ .

Переход от тела с  $G'' > G'$  к телу с  $G' < G''$ , естественно, связан с пересечением (crossover) зависимостей  $G'$  и  $G''$  от продолжительности реакции. Кроссовер в точке гелеобразования в процессе отверждения полимеров (эпоксидов, сульфонов и т.д.) был впервые установлен в работе [37]. Авторы считали, что время достижения кроссовера, т.е. критическое время гелеобразования  $t_c$  зависит от частоты: оно тем меньше, чем выше  $\omega$ . Однако это утверждение было опровергнуто Winter, поскольку по его представлениям  $t_c$  является материальной константой, наряду с величинами  $S$  и  $n$ .

Действительно, в работах [19, 22] показано, что при стехиометрическом соотношении компонентов реакции в полидиметилсилоксановых и полиуретановых сетках при  $n = 0.5$  время пересечения графиков  $G'$  и  $G''$  одно и то же при различных частотах внешнего воздействия. Аналогичный результат получен в работе [38] для сетки, образующейся путем сшивания полиэтиленоксида ( $M = 1500$ ) полизицианатом при их стехиометрическом соотношении. Полученные данные приведены на рис. 4. В работе [38] подтверждено также, что критическая конверсия в гель-точке соответствует предсказанию теории ветвящихся процессов [39] ( $rP_c = 1/(f-1)(g-1)$ , где  $r$  – отношение числа молей сивающего агента к числу молей сшиваемого объекта,  $f$  и  $g$  – функциональности сшиваемого олигомера и сивающего агента соответственно). Однако при нестехиометрическом соотношении, т.е. недостатке сивающего агента ( $r < 1$ ), в той же реакции  $n \neq 0.5$  ( $n$  возрастает с уменьшением  $r$ ), и в этом случае точка пересечения зависит от частоты: время, ей соответствующее, тем больше, чем меньше частота [34, 38].

#### О значениях критических показателей

Значение критического показателя характеризует динамику, т.е. все релаксационные свойства критических гелей (относительную быстроту релаксации напряжения, темп роста  $G'$  и  $G''$  с частотой), поэтому знание указанной величины и умение оценить ее являются принципиально важными для описания реологических свойств критических гелей [40]. Согласно современным теоретическим представлениям,  $n$  должно быть универсальным для всех критических гелей. Однако в литературе приводятся разные экспериментальные значения  $n$  для различных систем.

В первых своих работах Winter считал, что показатель степенной зависимости для сеток, получаемых сшиванием олигомеров по концам, а также для полиуретанов, при стехиометрическом соотношении компонентов реакции составляет 0.5, а при недостатке сивающего агента (когда  $r < 1$ )  $n$  превышает это значение и достигает 0.66 [19–22]. Аналогичный результат получен им и для сеток на основе полибутадиенов [32].

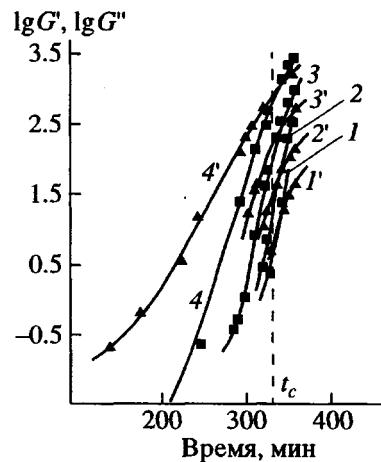


Рис. 4. Независимость критической точки от частоты  $\omega$  механического воздействия при стехиометрическом соотношении компонентов реакции в системе полиэтиленоксид–полизицианат [38]:  $G'$  (1–4),  $G''$  (1'–4');  $\omega = 0.1$  (1, 1'), 1 (2, 2'), 10 (3, 3') и 100 рад/с (4, 4').

В то же время, согласно последней работе Durand [41],  $n$  не зависит от стехиометрии. Для исследуемых им полиуретанов  $n = 0.69$  в интервале  $r = 0.65–0.99$ . В этой же работе изучено реологическое поведение гелей во всем интервале конверсий и впервые показано, что намного выше критической точки, когда  $G'$  перестает зависеть от  $\omega$ ,  $G''$  продолжает изменяться по степенному закону с показателем  $n = 0.54$ . Причина этих различий свойств критических гелей одного и того же полимера, изучаемого в различных лабораториях, до сих пор не ясна. При  $n = 0.5$  критические гели обладают особыми свойствами. Так, линейные частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  в логарифмических координатах накладываются друг на друга (т.е. оба модуля одинаковы при всех частотах), а при всех других значениях  $n$  эти зависимости параллельны друг другу. Параллельные частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  получены и другими авторами для различных полимеров – полиуретанов [42], полиэфиров [43, 44], полиеопоксидов [40, 45–48], тетраэтоксисилана [49, 50]. Весьма существенно, что для всех этих систем  $n$  ни при каких условиях не равно 0.5, а меняется в пределах 0.66–0.72.

Анализ литературных данных показывает, что если до точки кроссовера всегда  $G'' > G'$ , а после нее  $G' > G''$ , то в состоянии самого критического геля соотношения между зависимостями  $\lg G' - \lg \omega$  и  $\lg G'' - \lg \omega$  могут быть различны. При  $n > 0.5$  зависимость  $\lg G' - \lg \omega$  расположена ниже, чем зависимость  $\lg G'' - \lg \omega$ , а при  $n < 0.5$  – выше, и расстояние между ними (отношение  $G''/G'$ ) тем больше, чем больше  $n$ .

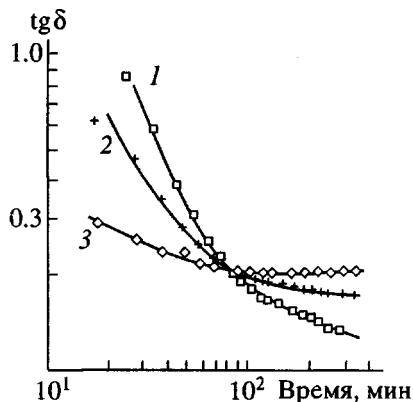


Рис. 5. Независимость  $\tan \delta$  от частоты в критическом геле на основе сшитого полибутадиена [32]:  $\omega = 0.0316$  (1), 1.00 (2) и 31.6 рад/с (3).

Согласно работе [23], только при  $n = 0.5$  кроссовер точно соответствует гель-точке, а при  $n \neq 0.5$  они не совпадают. Так, при  $n < 0.5$  кроссовер предшествует гель-точке, а при  $n > 0.5$  происходит после нее. При получении весьма слабых гелей желатины (1.5, 2.1 мас. %) пересечение вообще не наблюдается, а в случае тетраэтоксисилана оно происходит после гель-точки [47]. Возможны случаи, в особенности при вулканизации высокомолекулярных полимеров или при получении физических гелей на основе высокомолекулярных соединений в растворе (как, например, в разбавленных гелях желатины [50]), когда  $G' > G''$  уже в исходном состоянии. Тогда  $G''$  проходит через максимум в критической точке, и пересечение по ходу процесса вообще не наблюдается. Поэтому кроссовер не является универсальным методом определения гель-точки, т.е. времени гелеобразования, знание которого принципиально важно для всех процессов, связанных с получением гелей.

На основании рассмотренных выше динамических свойств критических гелей в работе [19] предложен другой способ определения гель-точки. Поскольку  $G'$  и  $G''$  пропорциональны  $\omega$  в одной и той же степени, равной критическому показателю  $n$ ,  $\tan \delta$  в критической точке не зависит от частоты. В случае  $n = 0.5$ , когда  $G'$  и  $G''$  равны друг другу,  $\tan \delta = 1$ . Во все другие моменты реакции  $\tan \delta$  зависит от частоты, а сам фазовый угол  $\delta$  уменьшается с течением реакции сшивания [26]. Зависимости  $\tan \delta$  от времени реакции при различных частотах, которые пересекаются в гель-точке, получены для критических гелей на основе ПВХ, ПЭО, ПДМС, поликапролактона и некоторых других гелей. Пример такого определения гель-точки приведен на рис. 5. Winter считает этот метод определения гель-точки значительно более точным, чем общепринятый метод измере-

ния вязкости во времени и фиксирования момента достижения ею бесконечного значения. Он связывает это с тем, что вязкость структурирующейся жидкости зависит от приложенного напряжения, которое к тому же разрушает очень рыхлую структуру только что образовавшегося геля. Однако некоторые литературные данные указывают на близость величин критического времени гелеобразования, полученных двумя названными методами [51].

Подводя итог обсуждению литературных данных по величине критического показателя для полимерных систем различного химического строения и получаемых по различным химическим процессам сшивания, следует отметить, что для большинства полимеров  $n = 0.66 - 0.72$ , для некоторых систем  $n = 0.5$ , и в небольшом числе случаев  $n < 0.5$ . Так, для различных типов микрогелей, синтезированных путем радикальной сополимеризации стирола с дивинилбензолом, получены значения  $n = 0.2 - 0.5$  и 0.72 [52-55]. Низкие значения  $n$  (равные 0.2-0.4) получены также для физических критических гелей на основе ПЭ [56], ПП [57], термоэластопластов [58], а также химического критического геля на основе полиуретана [59]. В последнем случае процесс получения сетки происходил при недостатке сшивющего агента, и низкое значение критического показателя противоречит рассмотренной выше связи между величинами  $n$  и  $r$ . На возможных причинах этих различий мы остановимся ниже.

#### Сопоставление частотных зависимостей $G'$ и $G''$ с теориями Рауза и Цимма для разбавленных растворов

Весьма интересно отметить, что наиболее распространенные значения показателей частотных зависимостей  $G'$  и  $G''$  для критических гелей (0.5 и 0.66) соответствуют реологическим свойствам разбавленных растворов полимеров, вытекающим из моделей Рауза<sup>4</sup> [60] и Цимма [63-65]. Модель Рауза рассматривает макромолекулу в разбавленном растворе в отсутствие гидродинамического взаимодействия между движущимися узлами субмолекул. Это приводит к следующим частотным зависимостям  $G'$  и  $G''$  [33]:

$$G' = \frac{(\lambda\omega)^2}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad \text{и} \quad G'' = \frac{\lambda\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (13)$$

В работе [40] приведены результатирующие соотношения для релаксационного модуля упругости полимеров в разбавленном растворе, вытекающие из модели Рауза: в  $\theta$ -растворителе  $G_m(t) \sim m/t^{1/2}$ , а в хорошем растворителе  $G_m(t) \sim m/t^{5/11}$ .

<sup>4</sup> Следует заметить, что модель, идентичная модели Рауза, была ранее предложена одним из авторов [61, 62].

Модель Цимма учитывает гидродинамические взаимодействия, и это приводит к релаксационным зависимостям  $G_m(\tau) \sim m\tau^{2/3}$  в  $\theta$ -растворителе и  $G_m(\tau) \sim m/\tau^{5/9}$  в хорошем растворителе.

Как видно из рис. 6, в области низких частот для разбавленных растворов обе модели дают одинаковые частотные зависимости  $G'$  и  $G''$ , а в области высоких частот, согласно модели Рауза,  $G' = G'' \sim \omega^{1/2}$ , согласно модели Цимма,  $G' \sim G'' \sim \omega^{2/3}$ .

Как отмечено в работе [40], расплав линейного полимера в отсутствие зацеплений является физической реализацией модели Рауза, поскольку межмолекулярные взаимодействия (перекрывание клубков) экранируют как исключенный объем, так и гидродинамические взаимодействия. По мнению авторов работы [38], по мере сшивания границы между двумя частотными областями постепенно смещаются к более низким частотам, и в состоянии критического геля наблюдается именно вторая область, где частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  различаются. Тенденция к перекрыванию клубков, т.е. к возрастанию роли исключенного объема, уменьшается при отходе от стехиометрии при уменьшении  $r$ . В критической точке оказывается все больше несвязанных частей макромолекул, между которыми возможны гидродинамические взаимодействия, и система приближается к модели Цимма.

Дальнейшие исследования Винтера показали, что значение критического показателя  $n$  зависит не только от перечисленных выше факторов, но и от многих других параметров. В работах [26, 29, 31] рассмотрено влияние двух параметров на свойства критических гелей на основе ПДМС: молекулярной массы исходных компонентов и степени разбавления при сшивании. Полученные результаты показали, что  $n$  может принимать значения от 0 до 1 во всем интервале. С возрастанием ММ силоксанового олигомера от  $1.05 \times 10^4$  до  $5 \times 10^4$   $n$  уменьшается от 0.92 до 0.19, а жесткость критических гелей увеличивается на 5 порядков. Последнее обстоятельство, на первый взгляд, вызывает удивление, поскольку известно, что модуль упругости убывает с увеличением ММ сшиваемого полимера. Однако, согласно [30],  $S = G\lambda$ , а время релаксации  $\lambda$  существенно возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Критические показатели для других реологических свойств (ползучести, наибольшего времени релаксации в спектре времен релаксации) также зависят от ММ сшиваемого полимера [28, 31]. В отличие от них, показатель  $k$  в уравнении (7) не зависит от ММ и других параметров получения критического геля. С уменьшением концентрации с полимера при сшивании в растворе ( $c = 100-20\%$ )  $n$  возрастает от 0.42 до 0.9, а жесткость геля падает.

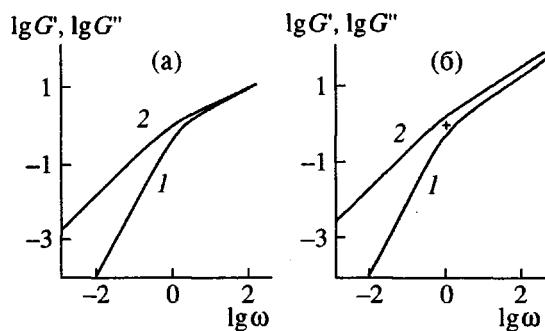


Рис. 6. Частотная зависимость  $G'$  (1) и  $G''$  (2) в соответствии с моделями Рауза (а) и Цимма (б) [33]. Наклон 0.5 (а) и 0.66 (б).

### Критические свойства физических гелей

Свойства критических гелей на основе физических сеток (желатины, ПВХ, полиэтилена, полипропилена, некоторых термоэластопластов) в принципе аналогичны рассмотренным выше свойствам химических гелей [25, 34, 56-58], несмотря на то, что весь процесс гелеобразования в этом случае протекает очень длительно, и во многих системах не достигается равновесное значение модуля упругости. Однако отмечены и некоторые отличия. Так, критическое время гелеобразования всегда зависит от частоты [34], а в разбавленных гелях желатины (1.5-2%)  $n$  оказалось независящим от концентрации, тогда как время гелеобразования заметно уменьшается с ростом  $n$  [49]. Низкие значения  $n$  в большинстве физических гелей связывают с большим размером структурных элементов (кристаллиты, зоны кооперативного связывания), лежащих в основе узлов сетки [31].

Таким образом, экспериментальные данные однозначно указывают на зависимость критических показателей от условий получения критических гелей. Варьируя ряд параметров, можно получать весьма различные по свойствам системы – от очень мягких (при больших  $n$ ) до жестких (при малых  $n$ ) [31].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ КРИТИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ

Критические гели и гелеобразование естественно рассматриваются в тесной связи с теорией критических явлений, широко развиваемой в физике применительно к низкомолекулярным соединениям, в которых происходят непрерывные переходы от одной фазы к другой. К числу таких переходов относятся, например, переходы парамагнетик–ферромагнетик и жидкость–пар (в критической точке). Существует обширная литература, касающаяся теории критических явлений,

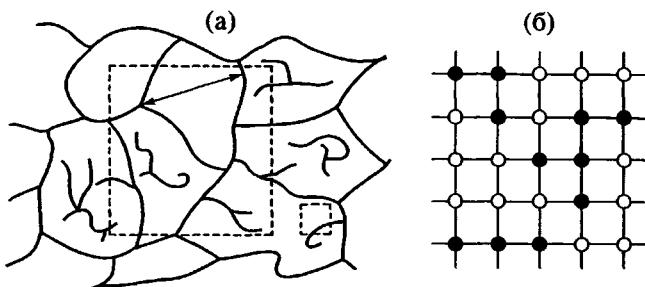


Рис. 7. Схематическое изображение бесконечного и конечных кластеров (а) и задача узлов на переколяционной квадратной решетке (б) [69].

равно как и других разделов физики и математики, используемых для моделирования свойств критических гелей. Она обобщена в ряде монографий и обзоров [6, 7, 66–70]. Здесь же мы рассмотрим только самые общие положения, необходимые для сопоставления имеющихся теоретических и экспериментальных данных по критическим гелям.

Критические явления в физике известны для фазовых переходов, при которых в точке перехода теряются различия между фазами и основное значение приобретают флуктуационные явления. Они наблюдаются как в точке фазовых переходов второго рода, так и в критической точке, являющейся конечным состоянием на линии фазовых переходов (например, переход жидкость–пар). В последнем случае выше критической точки нет различия между жидкостью и паром, поэтому возможен непрерывный переход от жидкой фазы к газовой [6].

Основной параметр в указанных системах – параметр упорядочения, не равный нулю только в упорядоченной фазе. Такими параметрами являются основные свойства критических систем: разность плотностей жидкости и пара ( $\rho_x - \rho_n$ ) в критической жидкости или намагниченность  $M_0$  в ферромагнетике, которые аналогичны модулю упругости в критических гелях. Они связаны степенной зависимостью с безразмерной величиной  $\varepsilon$ , характеризующей степень удаленности от критической точки (например,  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ , где  $T_c$  – критическая температура, а  $T$  – текущая температура) или  $(P - P_c)/P_c$ . Подобная аналогия существует между степенными зависимостями свойств упомянутых систем до критической точки: вязкости в критическом геле изотермической сжимаемости в критических жидкостях и магнитной восприимчивости в парамагнетиках. Показатели этих зависимостей, имеющие определенное значение для каждого свойства, называются критическими показателями. Соотношения между критическими показателями выводятся из общих термодинамических и статистических соображений, поэтому они справедливы для любой системы независимо от деталей ее строения.

Наиболее удобной математической моделью для количественной характеристики критических явлений служит переколяционная модель, которая характеризуется наличием порога переколяции (threshold), что адекватно наличию критической точки. Теория переколяции (протекания) впервые была предложена в 1957 г. Broadbent и Hammersley [71] в связи с введенным ими новым классом математических задач, в частности протекания жидкости по случайному лабиринту. Эти задачи решаются на бесконечной пространственной или плоской решетке, которая рассматривается как совокупность узлов и связей. Существуют задачи переколяции связей (в них рассматриваются целые связи, соединяющие узлы, и разорванные связи) и задачи переколяции узлов. В обоих случаях задачи формулируются на языке статистики кластеров. Пример переколяционного кластера в задаче переколяции узлов на квадратной решетке приведен на рис. 7 [69]. Пусть случайным образом долю узлов  $\alpha$  выкрасили в черный цвет, а оставшиеся узлы – в белый. Совокупность черных узлов, связанных друг с другом как непосредственно, так и посредством цепочек из этих узлов, представляет собой конечный кластер. Порогом протекания называют вероятность того, что все черные узлы связаны в один бесконечный кластер, в котором нет незанятых мест. Другими словами, бесконечный кластер простирается от одной стороны решетки к другой и аналогичен макросетке [8].

Теория переколяции имеет самостоятельное значение и широко применяется к различным проблемам статистической физики. Она адекватно описывает системы, в которых имеется описанный выше непрерывный геометрический фазовый переход [40, 66], и получаемые результаты не зависят от характеристик решетки. Соответственно и при применении теории переколяции к критическим явлениям критические показатели должны быть универсальными. Принцип универсальности утверждает, что критические показатели независимы от многих деталей материалов и моделей [7, 66].

Переколяционная система характеризуется числом кластеров, их средним размером, распределением по размерам и корреляционной длиной кластера (пропорциональной его диаметру). Все эти величины являются аналогами различных упомянутых физических свойств в фазовых переходах.

De Gennes [5] и Stauffer [7, 71] впервые предложили аналогию между переколяцией и гелеобразованием. При этом переход золь (набор конечных кластеров)–гель (бесконечный кластер) является порогом переколяции. Многолетние исследования подтвердили справедливость данного предположения [72–76]. Одной из важнейших величин, определяющих динамику гелеобразующих

кластеров, является степень их перекрывания, которая связана с проявлением гидродинамического взаимодействия [77]. Сущность этого критического состояния заключается не в неограниченном росте флуктуаций и не в изменении фазового состояния, а в изменении структуры и связанного с ней агрегатного состояния (переход от жидкого к твердому телу), что, собственно и соответствует указанной выше сущности переколяционного перехода. В этой связи следует отметить, что еще в 1974 г. мы указывали, что гелеобразование полимеров представляет собой не термодинамический фазовый, а структурный переход [4]. То, что золь-гель-переход является переходом связности (connectivity), а не термодинамическим переходом, подчеркивают и многие авторы в последующие годы (см., например, работу [40]).

Как отмечает Adam в своем последнем обзоре, посвященном золь-гель-переходу в полимерных системах [78], этот переход (или состояние критического геля) является уникальным явлением в физике полимеров, имеющем переколяционную природу. Поэтому все системы, в которых образуются критические гели, можно отнести к одному классу универсальности. Однако вопреки утверждениям теории переколяции, значения критических показателей в критических гелях не являются универсальными.

Как известно, существует также аналогия между упругими свойствами полимеров и электрическими свойствами систем диэлектрик–проводник. Эта аналогия была вновь подчеркнута de Gennes [5]. В электрических системах критическая точка соответствует переходу от диэлектрика к электропроводнику, который экспериментально наблюдается при изучении смесей соединений, обладающих различной проводимостью [79–83]. Для этих систем удается точно вычислить значение критического показателя для проводимости  $t = 1.6\text{--}1.8$ . Частотные зависимости для компонент диэлектрической проницаемости характеризуются критическим показателем  $n = 0.66$ .

Поскольку оба указанных типа систем характеризуются геометрическим фазовым переходом, и, следовательно, адекватно описываются теорией переколяции, значения критических показателей в них должны быть одинаковы. В связи с этим один из теоретических путей определения критических показателей в критических гелях основан на аналогии с электрическими явлениями. Другой теоретический путь определения показателей в критических гелях исходит из модели Рауда.

В полимерных гелях критический показатель  $t$  степени зависимости модуля упругости от степени удаленности от критической точки (уравнение (1)) в большинстве случаев также составляет 1.7–1.8, однако для систем, полученных в различных химических процессах формирования сетки

(трехмерная и ступенчатая полимеризация, полифункциональная поликонденсация, полициклогомеризация, сшивание по концам, вулканизация готовых цепей), он варьирует в широких пределах, вплоть до 3.2 [84–93]. Критический показатель  $z$  для вязкости (уравнение (2)) не имеет теоретического обоснования, но для большинства систем он составляет 0.7–0.8, однако в некоторых случаях равен 1.4 [44].

Возможно несколько причин отклонения критических показателей от универсальных значений. Оно может быть связано с различным проявлением гидродинамического взаимодействия в разных системах, что уже было отмечено выше. С точки зрения переколяционной модели структура кластеров зависит от правил их роста, т.е. от пути реакции [40]. Уже это должно приводить к зависимости количественных параметров, описывающих рост кластеров, от типа химического процесса формирования сетки. Еще одной причиной несоблюдения предсказаний теории переколяции является то, что реальные связи в гибкоцепных макромолекулах являются далеко не такими жесткими, как связи на решетке [5]. В частности, топология сетки существенно изменяется при направлении реакции в сторону внутри- или межмолекулярных узлов. Например, известно, что при трехмерной radicalной полимеризации на первых стадиях происходит внутримолекулярное сшивание клубков [94–96]. Эксперимент показывает, что именно в этих реакциях критические показатели  $t$  и  $n$  в наибольшей степени отклоняются от теоретических значений.

В работах [97, 98] рассматривается векторная переколяционная модель, которая исходит из того, что упругие элементы сетки могут быть либо растянуты, либо изогнуты при деформации. Соответственно следует учитывать изменение внутренней энергии вследствие деформации химических связей или валентных углов. Преобладание того или другого типа деформации в зависимости от строения сетки вносит свой вклад в различие величин критических показателей.

Рассмотренные факторы находятся в рамках переколяционной модели. Однако значительно более существенны различия критических показателей, получаемых на основе этой модели и теории среднего поля, выражением которой является широко известная теория Флори [99]. В теории среднего поля влияние ближайшего соседа каждого звена заменяется средней концентрацией звеньев по всей среде [78], тогда как в теории критических явлений основную роль играют флуктуации.

Применимость той или другой теории определяется критерием (или числом) Гинзбурга [100]. Число Гинзбурга  $G_i$  – это безразмерная постоянная, характеризующая интенсивность тепловых

Сопоставление критических показателей для критических гелей, полученных на основании теорий переколяции и среднего поля, а также для аналогичных свойств критических гелей и низкомолекулярных жидкостей

Свойство	Значения критического показателя		Критическая жидкость
	по переколяционной теории	по теории среднего поля	
Гель-фракция $g \sim (P - P_c)^\beta$	$\beta = 0.45$	1	$u \sim (T_c - T)^\beta$ $\beta = 0.3$
Степень полимеризации $\sim (P - P_c)^\gamma$	$\gamma = 1.7$	1	$\kappa (T_c - T)^\gamma$ $\gamma = 1.24$
Вязкость $\eta \sim (P_c - P)^{-s}$	$s = 0.8$		
Модуль упругости $E \sim (P - P_c)^t$	$t = 1.7$	3	
Корреляционная длина $\zeta \sim (P_c - P)^\nu$	$\nu = 0.88$	0.5	$\zeta \sim (T_c - T)^\nu$ $\nu = 0.63$

Примечание.  $u = \rho_x - \rho_n$ ,  $\kappa$  – изотермическая сжимаемость.

флуктуаций параметра порядка при фазовом переходе второго рода [101]. Малость этой величины ( $G_i \ll |(T - T_c)/T_c| \ll 1$ , где  $T$  – температура, а  $T_c$  – критическая температура) определяет область применимости теории фазовых переходов второго рода по Ландау [102]. Поэтому теория критических явлений и соответственно переколяционная модель должны соблюдаться в непосредственной близости от критической точки в максимально узком интервале температур или конверсий, а вне этой области более справедлива теория среднего поля [103]. В частности, чем больше ММ сшиваемого объекта, тем уже ширина критической области [78].

Сопоставление экспериментальных данных, полученных в различных диапазонах применимости обеих теорий, указывает на очень большое различие величин критических показателей [103–105]. Некоторые результаты для разных физических свойств, получаемых из обеих теорий, приведены в таблице, где также показана аналогия критических показателей в критических гелях и в низкомолекулярных соединениях [67, 77, 78]. В реальных критических гелях критические показатели часто имеют значения, промежуточные между предсказываемыми обеими теориями [5]. Следует отметить, что, согласно экспериментальным данным, в ряде критических гелей степенные законы действуют в весьма широком интервале конверсий вокруг критической точки. В работе [48] это интерпретируется как указание на то, что в широком интервале конверсий образующаяся сетка весьма несовершенна.

Предложено несколько теорий, позволяющих вычислить значения критических показателей для гелей и соотношение между ними, исходя из переколяционной модели [44] или на основе общих релаксационных представлений [40]. Как правило они приводят к значению  $n = 0.66–0.72$ . Связь

статических и динамического показателей дается соотношением  $n = t/(t + s)$ . Очевидное, что если  $t$  и  $s$  зависят от строения и условий получения сетки, то и  $n$  должно зависеть от тех же факторов. Кроме того, динамический показатель может быть оценен из фрактальных представлений.

В большинстве случаев кластеры имеют фрактальную природу. Понятие о фракталях было введено в науку Mandelbrot [106]. Основной особенностью фракталов является самоподобие, т.е. точное повторение в более крупных структурах более мелких элементов. Выражением самоподобия является степенная зависимость свойств системы, и наоборот, наличие степенного закона изменения свойств указывает на возможность фрактального характера системы. Однако степенные зависимости свойств могут проявляться и в системах, не имеющих фрактального строения. В реальных системах самоподобие проявляется безусловно в окрестностях критической точки. Считается, что степенные зависимости временных и частотных свойств критических гелей указывают на фрактальную природу последних. Системы, обладающие самоподобием, характеризуются скейлинговыми (или степенными) законами, связывающими друг с другом критические показатели, описывающие различные свойства.

Фракталы характеризуются фрактальной размерностью, а также рядом других размерностей. Характеристикой самоподобия являются дробные значения размерностей [70]. Фрактальная размерность  $d_f$  связывает массу  $M$  и пространственный размер (радиус  $R$ ) фрактала ( $R \sim M^{1/d_f}$ ). Он описывает геометрическую природу и пространственное расположение внутри фрактала, т.е. его структуру. Существенную роль играет также спектральная размерность  $d_s$ , характеризующая топологию фрактала.

В работе [107] было впервые показано, что для переколяционного кластера  $d_f = 2/(d + 2)$ , где  $d$  – размерность пространства. При  $d = 3$   $d_f = 2.5$ , и этот размер типичен для фрактала, имеющего переколяционную природу. Для набухшего фрактала  $d_f = 2$  [108, 109].

Muthukumar [110] и Cates [111, 112] впервые применили представления о фракталах для интерпретации экспериментальных данных по динамическим свойствам растворов и гелей полимеров. В работе [110] предложена теория, предсказывающая зависимость вязкости разбавленных растворов от ММ полимера, концентрации и частоты, различающуюся в области высоких и низких частот. Автор считает, что  $d_f$  может изменяться в различных интервалах концентраций и частот, что приводит к разным значениям показателя в частотной зависимости вязкости.

Значение показателя степенной зависимости  $G'$  и  $G''$  также может быть выражено через  $d_f$ ; в частности, для полидисперсных образцов

$$n = d/(d_f + 2) \quad (13)$$

В этой теории рассмотрено различие  $d_f$  в разбавленных растворах в случае свободно протекаемых и непротекаемых клубков, т.е. учитывается влияние гидродинамического взаимодействия, и получается соотношение для выражения фрактального размера при полном экранировании такого взаимодействия, что соответствует модели Рауза. В данном случае  $n = 0.5$  и, следовательно,  $d_f = 2$ , т.е. кластер не является переколяционным. При  $d_f = 2.5$  и  $d = 3$  соотношение (14) дает  $n = 0.66$ , т.е. это значение показателя частотной зависимости является наиболее общим с точки зрения переколяционной теории. Все отклонения от указанного значения для реальных систем свидетельствуют об отклонениях  $d_f$  от значения 2.5, т.е. о переходе системы к другому классу универсальности.

В работах [112–115] упомянутые представления применимы к критическим гелям. Только при  $n = 0.66$  кластеры в критических гелях имеют переколяционную природу; при всех других значениях  $n$ , которые реализуются в эксперименте, природа кластеров, лежащих в основе пространственной сетки, отклоняется от переколяционной модели, хотя фрактальная их природа сохраняется [115]. Например,  $n$  возрастает во всех случаях, когда образуются более открытые кластеры: с уменьшением ММ (что приводит к негауссовой статистике и, следовательно, менее совершенным кластерам), с уменьшением концентрации, с отходом от стехиометрии. Во всех этих случаях образуются более мягкие критические гели.

Различие величин критических показателей, получаемых на основе различных теоретических подходов, и их расхождение в ряде случаев с экс-

периментом позволяет ожидать, что возможно возникновение новых теоретических подходов, которые приведут в дальнейшем к более глубокому пониманию связи величин критических показателей с типом химической сетки и условиями ее получения.

Заканчивая общее рассмотрение существующих представлений в области критических гелей, считаем необходимым подчеркнуть, в соответствии с работой [116], что степенные законы с дробными показателями действуют не только в критических гелях, но и в ряде других полимерных системах: смесях, блок-сополимерах, расплавах полимеров с узким ММР [117]. Очевидно, это связано в значительной степени с гетерогенной надмолекулярной структурой полимерных систем, являющейся проявлением их фрактальной природы. Однако имеется существенное различие, состоящее в том, что в указанных системах степенные законы действуют лишь в узком интервале частот, а в критических гелях – в очень широком интервале, доходящем практически до нулевой частоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в обзоре анализ литературы показывает, что, в соответствии с предсказанием de Gennes и Stauffer, существует аналогия между гелеобразованием полимеров и переколяцией. Критические гели представляют собой фрактальные системы. Как следствие, критические гели, образующиеся в точке золь-гель-перехода в результате непрерывного структурного перехода, характеризуются простым реологическим поведением, т.е. их динамические свойства (релаксация напряжения, ползучесть, спектр времен релаксации, частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  в широком интервале частот) описываются степенными законами с дробными критическими показателями. Значение критического показателя определяет все релаксационные свойства критических гелей. Это поведение является универсальным, однако в отличие от теории, согласно которой  $n = 0.66\text{--}0.72$  для всех систем, значения критических показателей не являются универсальными, а зависят от условий получения критических гелей (баланс или дисбаланс компонентов реакции образования сетки, ММ сшиваемого полимера, концентрация его в растворе, в котором происходит сшивание), а также от типа химической реакции, лежащей в основе получения сетки. При  $n = 0.5$  критические гели характеризуются особыми свойствами: время, соответствующее пересечению графиков возрастания  $G'$  и  $G''$  по ходу реакции, не зависит от частоты механического воздействия  $\omega$ ; это время точно совпадает с критической гель-точкой; зависимости  $\lg G' - \lg \omega$  и  $\lg G'' - \lg \omega$  совпадают, т.е.  $G' = G''$  во всем интервале частот. При всех других

значениях  $n$  время пересечения зависит от частоты; это пересечение происходит либо до гельточки ( $n < 0.5$ ), либо после нее ( $n > 0.5$ ); компоненты комплексного модуля упругости пропорциональны частоте с одним и тем же показателем, т.е. зависимости  $\lg G' - \lg \omega$  и  $\lg G'' - \lg \omega$  параллельны друг другу. В соответствии с этим критические гели характеризуются независимостью  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты.

Установление природы связи критических показателей с типом сетки, лежащей в основе критических гелей, и условиями их получения является предметом дальнейших исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lloyd D.J.* // The Problem of Gel Structure in Coll. Chemistry / Ed. by Alexander J. New York: Chem Catalog Co. 1926. V. 1. P. 767.
2. *Hermans P.H.* // Gels in Colloid Science / Ed. by Krugt H.R. New. York: Elsevier, 1949. V. 11. Ch. 12. P. 483.
3. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
4. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 10. С. 1102.
5. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. *Стэнли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
7. *Stauffer D., Coniglio A., Adam M.* // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 44. P. 74.
8. *Ельяшевич А.М.* Препринт Совещ. "Проблемы теории полимеров в твердой фазе". Черноголовка, 1985.
9. *Flory P.* // Disc. Faraday Chem. Soc. 1974. V. 57. P. 7.
10. *Clark A.H., Ross-Murphy S.B.* // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 83. P. 57.
11. *Rogovina L.Z.* // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 299.
12. *Tanaka F.* // Macromolecules. 1989. V. 24. № 5. P. 1988.
13. *Heindl W., Giesekus H.* // Rheol. Acta. 1972. V. 11. № 7. P. 1522.
14. *Luo S., Tian K.J.* // Non Cryst. Solids. 1988. V. 100. № 1–3. P. 254.
15. *Winter H.H.* // Encyclopedia Polym. Sci. Eng. 2th Ed. New York: Wiley, 1989.
16. *Gauthier-Manuel B.* // Physics of Finally Divided Matter / Ed. by Boccardo N., Daoud M. Berlin: Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
17. *Gauthier-Manuel B., Guyon E., Roux S., Gits S., Lefaucheur P.* // J. Phys. 1987. V. 48. № 5. P. 869.
18. *Chambon F., Winter H.H.* // Polym. Bull. 1985. V. 13. № 6. P. 499.
19. *Winter H.H., Chambon F.* // J. Rheol. 1986. V. 30. № 2. P. 367.
20. *Chambon F., Winter H.H.* // J. Rheol. 1987. V. 31. № 4. P. 683.
21. *Chambon F., Petrovic F., MacKnight W.J., Winter H.H.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2146.
22. *Winter H.H., Morganelli P., Chambon F.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 532.
23. *Winter H.H.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1698.
24. *Winter H.H.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1987. V. 75. P. 104.
25. *K. te Nijenhuis, Winter H.H.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 411.
26. *Scanlan J.C., Winter H.H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 47.
27. *Scanlan J.C., Winter H.H.* // Macromol. Chem. 1991. V. 192. № 1. P. 11.
28. *Winter H.H.* // MRS Bull. 1991. V. 16. № 8. P. 44.
29. *Izuka A., Winter H.H., Hashimoto T.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2422.
30. *Izuka A., Winter H.H., Hashimoto T.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6883.
31. *Winter H.H., Izuka A., De Rosa M.E.* // Polym. Gels Networks. 1994. V. 2. № 2. P. 239.
32. *De Rosa M.E., Winter H.H.* // Rheol. Acta. 1994. V. 33. № 2. P. 220.
33. *Ferry J.D.* // Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
34. *Djabourov M., Leblond J., Papon P.* // J. phys. France. 1988. V. 49. № 2. P. 333.
35. *Almdal K., Dyre J., Hvilsted S., Kramer O.* // Polym. Gels Networks. 1993. V. 1. № 1. P. 5.
36. *Boltzmann L.* // Pogg. Ann., Erg. Bd. 1876. V. 7. P. 624.
37. *Tung Ch.Y.M., Dynes P.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 2. P. 569.
38. *Muller R., Gerard E., Dugand P., Rempp P., Gnanou I.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 6. P. 1321.
39. *Macosko C.W., Miller D.R.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 1. P. 199.
40. *Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P.* // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. № 3. P. 1325.
41. *Prochazka F., Nicolai T., Durand D.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 6. P. 2260.
42. *Durand D., Delsanti M., Adam M., Lick J.M.* // Europhys. Lett. 1987. V. 3. № 3. P. 297.
43. *Rubinstein M., Colby R.H., Gillmore J.R.* // 197th Am. Chem. Soc. Nat. Meet. Washington, 1989. P. 839.
44. *Rubinstein M., Colby R.H., Gillmore J.R.* // Space-Time Organization in Macromolecular Fluids / Ed. by Tanaka F., Doi M., Ohta T., Berlin: Springer, 1989. P. 66.
45. *Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 22. P. 2620.
46. *Martin J.T., Odinek J.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3362.
47. *Adolf D., Martin J.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3700.
48. *Adolf D., Hance B., Martin J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2754.
49. *Hodgson D.F., Amis E.J.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2512.

50. Hodgson D.F., Amis E.J. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 131–133. Pt. 1. P. 913.
51. Ross-Murphy S.B. // *Polymer.* 1992. V. 33. № 12. P. 2622.
52. Antonietti M., Sillescu H., Schmidt M., Schuch. H. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 4. P. 736.
53. Antonietti M., Folsch K.J., Sillescu H., Pakova T. // *Macromolecules.* 1988. V. 22. № 9. P. 2812.
54. Antonietti M., Bremser W., Folsch K., Sillescu H. // *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1989. V. 30. P. 81.
55. Antonietti M., Rosenauer Ch. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 11. P. 3434.
56. Valles E.M., Carella J.M., Winter H.H., Baumgärtel M. // *Rheol. Acta.* 1990. V. 29. № 6. P. 535.
57. Lin L.G., Mallin D.T., Chien J.C.W., Winter H.H. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 4. P. 850.
58. Richtering H.W., Gagnon K.D., Lenz R.W., Fuller R.C., Winter H.H. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 9. P. 2429.
59. Havranec A., Ilavsky M., Nebdal J., Bohm M., von Soden W., Stoll B. // *Coll. Polym. Sci.* 1987. V. 265. № 1. P. 8.
60. Rouse P. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
61. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // *Докл. АН ССРР.* 1948. Т. 62. № 1. С. 239.
62. Гомлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. // *Физическая кинетика макромолекул.* Л.: Химия, 1986.
63. Zimm B. // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. № 2. P. 269.
64. De Mallie R.B., Birnboim M.H., Frederic J.E., Tschoegl N.V., Ferry J.D. // *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. № 4. P. 536.
65. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. *Структура макромолекул в растворах.* М.: Наука, 1964.
66. Stauffer D. // *Introduction to Percolation Theory.* London: Taylor, Francis, 1985.
67. Coniglio A., Stanley H.E., Klein W. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 42. № 8. P. 518.
68. Mannenville P., de Seze L. // *Numerical Methods in Study of Critical Phenomena* / Ed. by Della Dora J., Demangeot J. Berlin: Springer, 1981.
69. Шкловский Б.И., Эфрос Л.Л. // *Электронные свойства полупроводников.* М.: Наука, 1979. Гл. 5. С. 127.
70. Соколов И.М. // *Успехи физ. наук.* 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
71. Broadbent S.R., Hammersley J.M. // *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1957. V. 53. № 3. P. 629.
72. Stauffer D. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* 1976. V. 72. Pt 8. P. 1354.
73. Stauffer D. // *Pore Appl. Chem.* 1981. V. 53. № 8. P. 1479.
74. Coniglio A., Daoud M. // *J. phys. Lett.* 1979. V. 40. № 2. P. L259.
75. Coniglio A., Stanley H.E. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. № 13. P. 1068.
76. Daoud M., Coniglio A. // *J. Phys. A.* 1981. V. 14. № 8. P. L301.
77. Rubinstein M., Zurek S., Leish T.C.B., Ball R.C. // *J. Phys.* 1992. V. 51. № 4. P. 757.
78. Adam M., Laires D. // *The Physical Properties of Polymeric Gels* / Ed. by Cohen-Addad J.P. Chichester: Wiley, 1996. Ch. 4. P. 88.
79. Efros L.L., Shklovskii B. // *Phys. Stat. Solid. B.* 1976. V. 76. № 2. P. 475.
80. Webmen I., Jortner J., Cohen M.H. // *Phys. Rev. B.* 1975. V. 11. № 8. P. 2885.
81. Kirkpatrick S. // *AIP Conf Proceed. New York,* 1979. V. 40. P. 99.
82. Clerc J.P., Giroud G., Laugier J.M., Lune J.M. // *J. Phys. A.* 1985. V. 18. № 13. P. 2565.
83. Gefen Yu., Ahorony A., Mandelbrot B., Kirkpatrick S. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. № 25. P. 1771.
84. Kajiwara K., Burchard W., Kowalski M., Nerger D., Dusek K., Matejka L., Tuzar Z. // *Makromol. Chem.* 1984. B. 185. № 12. S. 2543.
85. Adam M., Delsanti M., Durand D. // *Macromolecules.* 1985. V. 18. № 11. P. 2285.
86. Collette C., Lafuma F., Audebert R.; Leibler L. // *Biological and Synthetic Networks* / Ed. by Kramer O. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 277.
87. Patton E.V., Wesson J.A., Rubinstein M., Wilson J.C., Oppenheimer L.C. // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 3. P. 1946.
88. Bauer J., Lang P., Burchard W., Bauer M. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 9. P. 2634.
89. Trappe V., Richtering W., Burchard W. // *J. Phys. II. France.* 1992. V. 2. № 7. P. 1453.
90. Axelos M., Kolb M. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. № 12. P. 1457.
91. Laires D., Adam M., Raspaud E., Emery J.R., Durand D. // *Progr. Coll. Polym. Sci.* 1992. V. 42. P. 37.
92. Colby R.H., Rubinstein M., Gillmor J.R., Mourey T.H. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 26. P. 7180.
93. Lapp A., Leibler L., Schosseler F., Strazielle C. // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 6. P. 2871.
94. Берлин А.А. // *Высокомолек. соед.* А. 1978. Т. 20. № 3. С. 483.
95. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. *Сетчатые полимеры.* М.: Наука, 1979.
96. Королев Г.В., Берлин А.А., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе.* М.: Химия, 1983.
97. Sahimi M. // *Modern Phys. Lett. B.* 1992. V. 6. № 9. P. 507.
98. Arbab S., Sahimi M. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. № 7. P. 4975.
99. Flory P. *Principles of Polymer Chemistry.* New York; Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
100. Кучанов С.И., Королев С.В. Препринт Междунар. конф. "Rubber-84". М., 1984. Ч. 3. А84.
101. Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 474.
102. Ландau Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика.* М.: Наука, 1964.
103. Gordon M., Torkington J.A. // *Pure Appl. Chem.* 1981. V. 53. № 8. P. 1461.

104. Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J.P. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. № 8. P. 1489.
105. Gordon M., Robertson K.R. // Polymer. 1979. V. 20. № 6. P. 681.
106. Mandelbrot B.B. *The Fractal Geometry of Nature*. New York: Freeman, 1983.
107. Isaacson J., Lubensky T.C. // J. Phys. Lett. 1980. V. 41. № 19. P. L469.
108. Vilgis T.A. // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. № 3. P. 1506.
109. Bouchaud E., Delsanti M., Adam M., Daoud M., Durand D. // J. Phys. 1986. V. 47. № 8. P. 1273.
110. Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 6. P. 3161.
111. Cates M.E. // J. Phys. 1985. V. 46. № 7. P. 1059.
112. Cates M.E., McLeish T.C.B., Rubinstein M. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 3. P. 749.
113. Vilgis T.A., Winter H.H. // Coll. Polym. Sci. 1988. V. 266. № 6. P. 494.
114. Hess W., Vilgis T.A., Winter H.H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2536.
115. Muthukumar M., Winter H.H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1284.
116. Winter H.H. // J. Non-Cryst. 1994. V. 172–174. Pt 2. P. 1158.
117. Larson R.G. // Rheol. Acta. 1985. V. 24. № 4. P. 327.

## Structure and Properties of Critical Gels

L. Z. Rogovina and G. L. Slonimskii

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

The paper summarizes data reported during the last 10–15 years on the sol–gel transition, structure, and the properties of critical gels in polymer systems. Experimental data are considered that confirm validity of a power law for the dependence of the static properties of critical gels (viscosity, equilibrium modulus of elasticity) on the distance from the critical point on the temperature scale and the dependence of dynamic rheological properties (stress relaxation, creep, spectrum of relaxation times, moduli of accumulation and losses) on the duration and frequency of the mechanical action. A difference between the critical characteristics for the above properties in different systems are established, and some special features of the rheological properties at various values of the critical index are considered. Experimental data are compared with the results obtained by using modern theoretical descriptions of the critical gels, based on the theory of critical phenomena, percolation model, and fractal concepts. It is shown that the behavior of critical gels exhibits a universal character, while the values of critical indices are not universal and depend significantly on the structure of chemical network, type of the chemical reaction involved in the network formation, and the conditions of cross-linking. Factors determining these dependences are considered.