

УДК 541.64.532.72

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОНЯТИЯ “ПОЛИМЕРНЫЙ ГЕЛЬ”¹

© 2008 г. Л. З. Роговина*, В. Г. Васильев*, Е. Е. Браудо**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Кратко рассмотрены современные представления о гелях полимеров. Предложено следующее определение понятия гель: гель – это твердое тело, состоящее как минимум из двух компонентов, один из которых (полимер) образует за счет ковалентных связей или нековалентных взаимодействий (соответственно “химические” и “физические” гели) трехмерную сетку, расположенную в среде другого компонента, являющегося жидкостью, причем количество последней как минимум достаточно для обеспечения эластических свойств геля, но может превышать количество полимера в десятки и сотни раз. Отмечено, что при высокой частоте сетки или высокой жесткости цепей полимера возможно образование хрупких гелей. Указано, что общим признаком физических гелей является наличие предела текучести. Приведены полученные ранее результаты работы авторов, в которой на примере гидрогелей желатины в широком диапазоне концентраций установлено существование двух пределов текучести в гелях полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Существует весьма обширная литература, посвященная процессам гелеобразования, структуре и свойствам гелей полимеров, значительная часть которой приведена в работе [1]. Определение понятия “гель” могло бы быть установлено на основе любого из перечисленных аспектов рассматриваемой проблемы, затронутых в этих работах. Тем не менее общепринятого определения данного понятия не существует до сих пор. Цель настоящей работы заключается в формулировании минимального и достаточного числа общих признаков, присущих любым гелям, позволяющих отличать их от каких-либо иных систем. Основному разделу статьи, посвященному указанной задаче, мы предпослали краткое изложение современного состояния знаний в области полимерных гелей.

Понятие “гель” возникло в недрах колloidной химии, когда широко обсуждался вопрос, почему уменьшение количества растворителя в коллоидном золе в одних случаях приводит к образованию осадка, а в других – к формированию колло-

идного геля, т.е. твердой эластической системы, удерживающей в себе большое количество жидкости [2–5].

После того, как в результате работ советской школы исследователей [6, 7] стало ясно, что полимеры образуют истинные, а не коллоидные растворы, гели полимеров стали рассматривать отдельно от коллоидных систем.

Первые исследования в этом направлении обобщены в работах [8–13], а первая монография по полимерным гелям (студням) была написана С.П. Папковым в 1974 г. [14]. Более поздний обзор по гелям принадлежит Т. Tanaka [15].

КРАТКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЗНАНИЙ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Как правило, гели полимеров представляют собой систему полимер–растворитель (в большинстве случаев бинарную, но в принципе возможно наличие в системе нескольких растворителей), в которой существует пространственная сетка из макромолекул или их ассоциатов (агрегатов), способная удерживать большое количество растворителя (в десятки и сотни раз большее, чем количество самого полимера). Такие системы сохраняют свою форму под действием

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32127а).

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

собственного веса, и этим они отличаются от растворов полимеров.

Все существующие полимерные гели подразделяются на два класса: термонеобратимые ("химические") и термообратимые ("физические") [1, 8, 14, 16].

Гели первого типа представляют собой пространственно сплитые ковалентными связями полимеры, набухшие в большом количестве растворителя. Они могут быть получены либо путем набухания предварительно спищего полимера, либо в процессе трехмерной полимеризации или поликонденсации, а также спшиванием олигомеров по концевым реакционноспособным группам в среде растворителя, причем свойства гелей (в частности соотношение между модулем упругости и равновесным набуханием) в этих двух случаях существенно различаются [17, 18]. Химические гели характеризуются равновесным модулем упругости [19, 20].

Большое количество растворителя и гибкость полимерных цепей служат причиной эластичности гелей полимеров, которая тем больше, чем больше гибкость полимерных цепей, чем меньше концентрация полимера в системе и чем больше расстояние между узлами сетки.

В тех случаях, когда макромолекулы характеризуются высокой жесткостью цепей, сетка является очень частой или набухание ее происходит в растворителе очень плохого термодинамического качества по отношению к полимеру, образуются гели, обладающие хрупкостью. Хрупкость характерна для гелей полизоциануратов в анизоле [21], гелей олигоэфиракрилатов [22], а также для сеток, образованных спшиванием по концевым группам даже силоксановых олигомеров, обладающих очень высокой гибкостью цепи, но малой ММ (менее 1000) [23].

Большой интерес представляют гели набухшего сверхспищего ПС, в котором в спивку дивинилбензолом вовлечена каждая фенильная группа ПС [24]. Такие гели способны поглощать много растворителя (до 500% от массы полимера). В зависимости от количества растворителя они могут быть хрупкими (однако не находятся в стеклообразном состоянии) или даже обладать некоторой эластичностью [25].

В то же время существуют гели, характеризующиеся высокоэластичностью (способностью к обратимой деформации, составляющей сотни процентов). Это свойство определяется в ряде случаев термодинамическим качеством растворителя по отношению к полимеру (как наблюдалось для желатины в ДМСО [26] и ПВС в N-метилпирролидоне и в формамиде при определенных условиях приготовления геля [27]).

Поскольку узлы сетки в химических гелях образованы ковалентными связями между макромолекулами и спищающими агентами, такие гели способны разрушаться только вследствие химического течения (течения, вызываемого напряжением, способным привести к разрыву ковалентных связей с их последующей рекомбинацией в равновесном состоянии) [28] или термической деструкции полимера. Отнесение системы полимер–рассорвитель к классу гелей в случае химических гелей не вызывает поэтому никаких сложностей.

Сложности определения понятия "гель" относятся к физическим полимерным гелям. Поэтому прежде, чем перейти к формулировке определения, нам представлялось целесообразным кратко остановиться на природе и свойствах таких гелей.

ФИЗИЧЕСКИЕ ГЕЛИ

Природа пространственного каркаса физических гелей и характер его изменения в процессе деформирования могут быть весьма разнообразны. Как правило, узлы физической сетки образуются в растворах полимеров дифильного строения, макромолекулы которых содержат группы двух типов: сильно взаимодействующие с растворителем и взаимодействующие в большей степени друг с другом; последние и образуют узлы сетки на молекулярном уровне [8, 13]. Однако в большинстве синтетических и природных полимеров узлы сетки образуются не отдельными макромолекулами, а их агрегатами, состоящими из плохо растворимых участков различных макромолекул [1, 29, 30].

Строение узлов физической сетки варьирует в широких пределах. Так, узлы сетки могут быть результатом зацеплений между макромолекулами [30], могут быть образованы водородными связями между боковыми группами макромолекул [31–34], ионными и ионо-координационными

связями [19], взаимодействием одиночных, двойных или тройных спиралей [35–37], кристаллитами самого разного строения [1, 38–41], ассоциатами участков макромолекул, вообще не растворяющихся в используемых растворителях (как, например, в водных растворах гидрофобно-модифицированных полимеров) [42–44]. Следует отметить, что в некоторых случаях, когда узлы образованы крупными и жесткими кристаллитами, они не могут обратимо разрушаться, и гели с узлами такой природы ведут себя как химические гели [13].

Термодинамика образования физических гелей также может быть различной: гели могут представлять собой однофазные или двухфазные системы, с верхней или нижней критической температурой растворения [8, 14, 45], а также системы с незавершенным расслоением [14]. Подробно данная проблема рассматривалась в течение ряда лет С.П. Папковым, а с конца 70-х гг. Н. Bergmans [46, 47] и другими авторами. Это относится, в частности, к гелеобразованию атактического ПС (в макромолекуле которого отсутствуют какие-либо группы, способные к предпочтительным взаимодействиям или к кристаллизации), обнаруженному в 1979 г. в декалине и в CS_2 , а позднее и в других растворителях. Было установлено, что данный процесс происходит вследствие фазового расслоения раствора, и область гелеобразования определяется пересечением кривой, ограничивающей область фазового расслоения, и концентрационной зависимостью температуры стеклования [48–51].

Общим и основным свойством любых физических гелей является то, что узлы сетки обратимо возникают и разрушаются при изменении температуры, т.е. физические гели всегда термообратимы. Как правило, они образуются при охлаждении растворов и плавятся при нагревании. Однако в растворах полимеров с НКТР полимерная фаза, лежащая в основе узлов сетки, выделяется при повышении температуры, соответственно гели образуются при нагревании и плавятся при охлаждении.

Такое же свойство обнаружено нами у физических гелей, имеющих совсем другую природу, а именно у гелей полидиметилкарбосилоксанов в силоксановой жидкости, образующихся за счет водородных связей между боковыми группами

COOH , число которых в цепи весьма мало (0.5–2.5 мол. %) [33, 52]. При комнатной температуре система полидиметилкарбосилоксан–силоксановая жидкость представляет собой раствор, который с повышением температуры в области 80–160°C переходит в гель. Можно полагать, что это является результатом разворачивания макромолекулы ПДМС, приводящего к образованию более вытянутой конформации при повышении температуры. При разворачивании макромолекул происходит перестройка внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные, которые и лежат в основе сетки геля.

В зависимости от природы пространственного каркаса свойства физических гелей, а также области их применения существенно различаются. Наиболее широко исследуются в литературе процессы набухания и реологические свойства гелей. К последним относятся как статические упругие свойства, главным образом податливость [53–55], так и вязкоупругие свойства, в первую очередь частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' [1, 56–58].

Приведенный краткий обзор лишь в небольшой степени показывает, сколь многогранны природа, строение и свойства гелей полимеров, особенно физических гелей. Тем более важно иметь общее определение понятия "гель полимеров".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ "ГЕЛЬ"

Вопрос об определении понятия "гель" в той или иной степени рассматривался во многих работах, начиная с работ [2–5]. Специально вопрос о том, что есть гель, обсужден в работе [59]. В ней рассмотрены различные ранее приведенные определения геля и предложено собственное определение, основанное на феноменологических характеристиках. Это определение сформулировано следующим образом:

"Гель – это мягкий, твердый или твердообразный материал, состоящий из двух или более компонентов, один из которых является жидкостью, присутствующей в существенном количестве. Твердообразные гели характеризуются отсутствием равновесного модуля упругости, причем модуль накопления $G'(\omega)$ имеет отчетливо выраженное плато протяженностью по крайней мере

один порядок по времени в секундах, а модуль потерь $G''(\omega)$ в области плато значительно ниже модуля накопления”.

Это определение, в целом правильное, имеет, на наш взгляд, следующие недостатки.

1. Термины “мягкий” и “существенное количество” не определены.

Правильнее говорить о количестве жидкости, достаточном для обеспечения эластичности гелей (которая зависит также от гибкости полимерных цепей). Максимальное же количество жидкости, удерживаемое сеткой полимерных цепей, может быть очень велико и превышать в десятки и сотни раз количество полимера.

2. Утверждение о том, что твердообразные гели характеризуются отсутствием равновесного модуля упругости, как указывалось выше, справедливо лишь для физических гелей, а в химических гелях равновесный модуль упругости достигается всегда [19, 20]. Следует также отметить, что и в физических гелях при напряжениях лишь немного ниже первого предела текучести (см. ниже) наблюдается равновесный модуль упругости [55].

Наконец, постоянство модуля накопления $G'(\omega)$ в широком диапазоне частот или же отсутствие заметных релаксационных процессов в значительном диапазоне времен наблюдения. Это утверждение, как нам представляется, не следует абсолютизировать. В физических гелях, действительно, существует область частот, которой соответствует плато модуля накопления, однако для различных систем плато может проявляться в разном интервале частот [1, 16].

Мы предлагаем определение, согласно которому гель – это твердое эластическое тело (материал), состоящее как минимум из двух компонентов, один из которых (полимер) образует трехмерную сетку физических или химических связей, находящуюся в среде другого компонента, являющегося жидкостью, причем количество последней как минимум достаточно для обеспечения эластических свойств геля (хотя может в десятки и сотни раз превосходить количество полимерного компонента). Физический гель характеризуется также наличием одного или двух пределов текучести при напряжениях, превышение которых

приводит к разрушению сетки и переходу геля из твердого состояния в текучее.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ “ТВЕРДОЕ ТЕЛО”

В предложенном определении, как и в ряде предыдущих, наиболее плохо определенным является, как ни странно, понятие “твёрдое тело”. Применение его к гелям на первый взгляд кажется даже удивительным, поскольку гели с невысокой концентрацией полимера органолептически часто являются очень мягкими.

Одно из наиболее точных, как нам представляется, определений твердого тела приведено в отечественном “Физическом энциклопедическом словаре” [60]:

“Твердое тело – агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером движения атомов, которые совершают малые колебания около положений равновесия”. Это определение, однако, не охватывает эластичные тела.

Твердые тела подразделяются на два типа: хрупкие, не изменяющие своей формы ни при каких условиях, и пластичные (или бингамовские), не подвергающиеся течению при напряжениях, находящихся ниже предела текучести, и способные к течению при напряжениях выше этого предела [60]. Ко второй группе твердых тел относятся и гели.

При приложении напряжения к твердым телам последние подвергаются упругим деформациям, которые полностью исчезают после снятия напряжения. При возрастании напряжения и превышении его значения, соответствующего пределу текучести, становится возможным пластическое течение. Отличие пластического течения от вязкого состоит в том, что вязкое течение проявляется при любых напряжениях, а пластическое – лишь при напряжениях, превышающих предел текучести.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Рассматривая этот аспект определения понятия “гель”, мы возвращаемся к общности полимерных гелей и коллоидных гелей и в целом дис-

персных коллоидных систем. На существование предела текучести как критерия отличия твердообразных тел от жидкобобразных впервые указали применительно к объектам коллоидной химии А.А. Трапезников (олеогели нафтенатов алюминия) и П.А. Ребиндер (сuspензии бентонитовых глин) в Советском Союзе в 50–60-х гг. XX века [61–64].

При исследовании связи между напряжением и скоростью деформации в олеогелях были найдены пределы, т.е. установлены значения напряжений и скоростей сдвига, при которых система переходит от состояния хрупкого тела к неильтоновской жидкости [61, 62].

При исследовании предельно упрочненных супензий бентонитовых глин обнаружены два предельных напряжения сдвига (рис. 1) [64]. При первом критическом напряжении происходит переход от практически полного отсутствия течения к шведовской области течения, т.е. к режиму, при котором в широком интервале напряжений наблюдаются весьма малые, но необратимые (пластические) деформации исследуемых систем, а соответствующая им вязкость является постоянной, т.е. не зависящей от напряжения. При дальнейшем росте напряжения достигается второе, бингамовское, критическое напряжение, после которого в узком интервале напряжений происходит лавинообразное разрушение структуры и соответственно резкое падение вязкости. Эта область представляет собой вторую область пластического течения.

В работах школы Г.В. Виноградова, исследовавшей другие дисперсные системы – консистентные смазки, была установлена обобщенная реологическая характеристика, связывающая напряжение и скорость деформации, и указывающая, в частности, на наличие предела текучести на криевых течения [65].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ТЕКУЧЕСТИ В ГИДРОГЕЛЯХ ЖЕЛАТИНЫ

Поскольку физические полимерные гели имеют много общего с коллоидными дисперсными структурами, в первую очередь наличие пространственного каркаса в жидкой среде, авторы настоящей статьи поставили в свое время (1973 г.) задачу определить реологическую характеристику физических полимерных гелей и главным об-

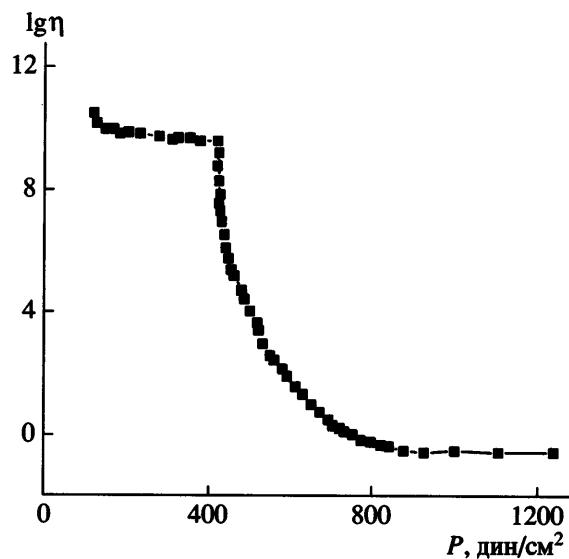


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости супензии бентонитовых глин от напряжения сдвига [64].

разом установить для них пределы текучести (предельные напряжения сдвига).

Выполненная тогда работа была опубликована лишь в материалах реологической конференции [66], вследствие чего она стала известна лишь немногим специалистам. Поэтому нам представляется целесообразным подробно остановиться в данной статье на полученных результатах.

Отметим, что в процессе написания статьи мы ознакомились с большим обзором Barnes [67], опубликованным в 1999 г. и посвященным наличию предельного напряжения сдвига в твердых и структурированных жидких телах. В обзоре рассматриваются различные системы, в том числе коллоидные растворы, но ничего не говорится об упоминавшемся нами цикле работ русских ученых по коллоидным системам и вообще не рассматриваются гели. Это подтверждает, что тема нашей обзорной статьи может представлять значительный интерес.

В качестве объекта исследования своей работы мы использовали гидрогели желатины в интервале концентраций 0.5–50% масс. Измерения проводили как в режиме постоянного напряжения сдвига τ (в интервале $3 - (2 \times 10^3)$ Па), так и в режиме постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (в интервале $10^{-4} - 10^3$ с⁻¹).

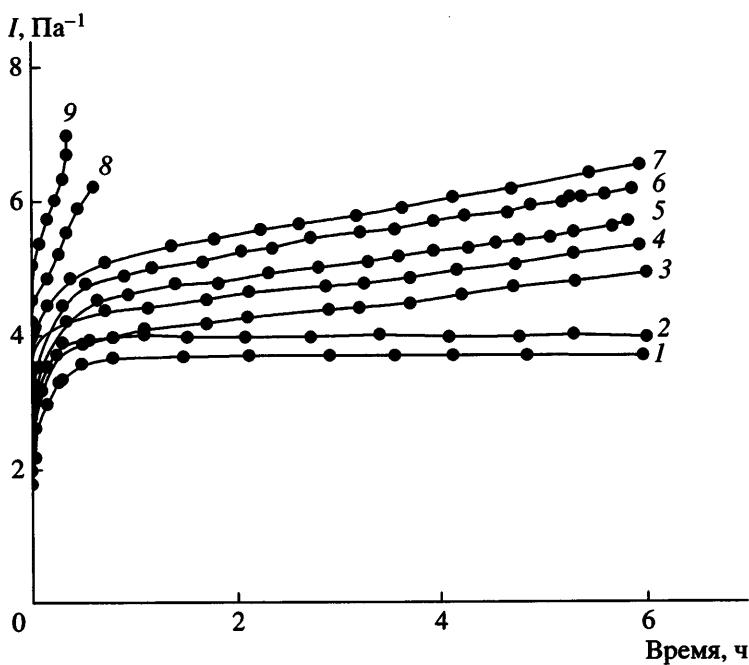


Рис. 2. Податливость 5%-ного геля желатины при 20°C и напряжении сдвига $\tau = 3.2$ (1), 6.5 (2), 13 (3), 32 (4), 130 (5), 980 (6), 1080 (7), 1180 (8) и 1110 Па (9).

На рис. 2 видно, что в режиме $\tau = \text{const}$ в геле с концентрацией полимера 5% при малых напряжениях (3.2 и 6.5 Па) развиваются лишь упругие деформации, а начиная с $\tau = 13$ Па возникают необратимые деформации. Таким образом, напряжение 6.5 Па является первым пределом текучести. Именно в области указанных малых напряжений физический гель характеризуется равновесным модулем упругости E .

При незначительном возрастании напряжений выше этого предела развивается ньютоновское течение гелей с неразрушенной структурой, при котором скорость деформации очень мала и не зависит от напряжения (разрушающиеся узлы сетки успевают восстановиться в процессе приложения напряжения) [68]. При дальнейшем повышении напряжения достигается второй предел текучести, после которого скорость деформации резко возрастает (соответственно вязкость системы падает) вплоть до полного разрушения структуры геля.

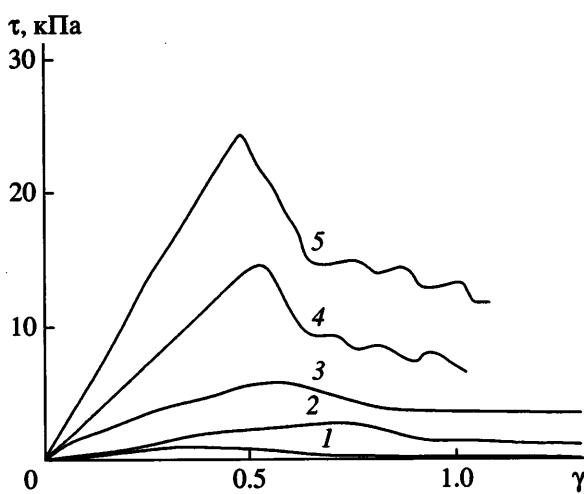


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации при $\dot{\gamma} = 0.57 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для гелей желатины с концентрацией 2 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30% (5).

Определение зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости сдвига (в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$) показало, как видно на рис. 3, что для гелей сравнительно невысоких концентраций (до 10%) данная зависимость выражается типичными кривыми с максимумом, высота которого характеризует прочность структуры геля, а при более высоких деформациях происходит стационарное течение [68]. Начиная с определенной концентрации геля, стационарное течение в нем не реализуется, а после максимального напряжения измеряемая система переходит в режим автоколебаний.

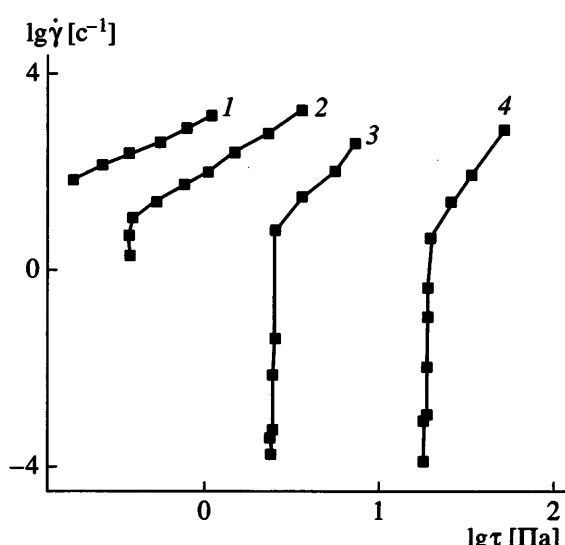


Рис. 4. Кривые течения гелей желатины с концентрацией 0.3 (1), 0.5 (2), 1 (3) и 2% (4) при 20°C в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$.

В области концентраций, соответствующих стационарному течению, были построены кривые течения $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau_{\text{стаци}}$. При этом оказалось, что, как видно на рис. 4, только при весьма малой концентрации (0.3%) кривая имеет вид, типичный для растворов полимеров. Начиная с концентрации 0.5%, на кривых течения возникает вертикальный прямой участок в области малых $\dot{\gamma}$, соответствующий пределу текучести, т.е. напряжению, ниже которого ни при каких скоростях необратимые деформации не наблюдаются.

Представляет интерес тот факт, что пределы текучести, определенные в различных режимах, существенно (до двух порядков величины) различаются. Это отчетливо видно на рис. 5. Здесь показан рост вязкости η 2%-ного геля (определенной как отношение $\tau_{\text{стаци}}/\dot{\gamma}$) с уменьшением скорости сдвига в той области $\dot{\gamma}$, в которой реализуется течение, и экстраполяция η к тем значениям, которые экспериментально реализуются в режиме $\tau = \text{const}$, когда скорость деформирования очень мала.

Таким образом, при $\dot{\gamma} = \text{const}$ возможно течение только гелей с достаточно редкой и подвижной сеткой, разрушение которой приводит к ньютоновскому течению, а при $\tau = \text{const}$ возможно течение значительно более концентрированных

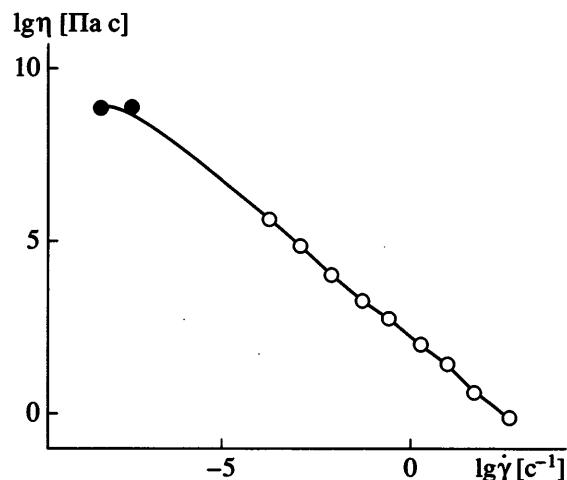


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига, измеренная в режимах $\dot{\gamma} = \text{const}$ (светлые точки) и $\tau = \text{const}$ (темные).

гелей, в которых при приложении напряжения в процессе ползучести разрывается часть узлов, а после снятия напряжения узлы восстанавливаются в новом равновесном положении, и система остается в состоянии геля.

Приведенные данные показывают, что по крайней мере для гидрогелей желатины характерно наличие двух пределов текучести в режиме $\tau = \text{const}$ и одного предела текучести в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$. Следует отметить, что пределы текучести физических гелей полимеров были обнаружены нами впервые.

Если гель весьма слабый и он имеет очень низкий предел текучести, то приложенное напряжение может соответствовать области текучести системы и, как следствие, возможны случаи, когда не удается установить гелеобразное состояние системы.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Говоря о предельных напряжениях сдвига, нужно иметь в виду, что абсолютных предельных характеристик не бывает. С.Н. Журковым и его школой показано, что как обычные твердые низкомолекулярные тела, так и твердые полимеры при длительном воздействии напряжений разрушаются при напряжениях значительно меньше

пределных, т.е. они характеризуются долговечностью (временем от момента приложения напряжения до момента разрушения материала) [69, 70].

В работе [71] при изучении кинетики развития обратимых и необратимых деформаций битума с большим содержанием асфальтенов (близкого по строению к полимерным гелям) было показано, что необратимые деформации (ползучесть) начинают медленно развиваться при напряжениях ниже предельного напряжения сдвига. Таким образом, была обнаружена долговечность и в системах типа полимерных гелей.

О ТИКСОТРОПИИ ГЕЛЕЙ

В связи с проблемой разрушения или неразрушения структуры геля в процессе течения следует отметить, что возможно тиксотропное и нетиксотропное течение гелей. Подробно проблеме тиксотропии различных физических систем, к числу которых относятся и гели, посвящен сравнительно недавний весьма интересный обзор [72]. При тиксотропном разрушении геля при напряжениях намного выше первого предела текучести и последующем снятии этого напряжения структура геля полностью восстанавливается во времени. При отсутствии тиксотропии при высоких напряжениях сдвига происходит разрушение геля, и целостность структуры не восстанавливается. Гели желатины относятся ко второму типу гелей, а, например, гели гидрофобно-модифицированных полимеров в воде, узлы которых образованы мицеллами, состоящими из большого числа гидрофобных боковых групп, являются тиксотропными [73].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткое рассмотрение основных направлений, в которых развиваются исследования полимерных гелей, показывает, сколь различны эти гели по процессам образования, структуре и свойствам. Предложено определение понятия "гель", объединяющее гели независимо от перечисленных характеристик.

Авторами впервые экспериментально определены пределы текучести (пределные напряжения сдвига) физических гелей (гидрогелей желатины) при постоянном напряжении и постоянной

скорости сдвига в интервале концентраций 0,5–50%. При этом обнаружено существенное различие указанных пределов (до двух порядков величины) при измерении в режимах $\tau = \text{const}$ и $\dot{\gamma} = \text{const}$, обусловленное, по-видимому, различием скоростей деформирования, реализуемых в этих названных режимах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. te Nijenhuis K. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 130. P. 1436.
2. Крайт Г.Р. // Успехи химии. 1940. Т. 9. № 6. С. 682.
3. Graham T. // Phyl. Trans. Roy. Soc. 1861. V. 151. P. 682.
4. Lloid D.J. // Colloid. Chemistry / Ed. by J. Alexander. New York: Chem. Catalog. Co., 1926. P. 767.
5. Hermans P.H. // Colloid Science / Ed. by H.P. Kruyt. Amsterdam: Elsevier, 1949. V. II. P. 483.
6. Папков С.П., Роговин З.А., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 1. С. 156.
7. Папков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 5–6. С. 607.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
9. Ferry J.D. Advances Prot. Chem. / Ed. by M.L. Amson and J.T. Edsal. New York: Acad. Press Inc., 1948. V. 4. P. 1.
10. Гликман С.А. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1959.
11. Flory P.J. // Farad. Disc. Chem. Soc. 1974. № 57. P. 7.
12. Липатов Ю.С., Прошлякова Н.Ф. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 517.
13. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
14. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
15. Tanaka T. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by A. Klinsberg, P. Piccinini. New York: Wiley, 1985. V. 7. P. 514.
16. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

18. *Vasil'ev V.G., Rogovina L.Z., Slonimsky G.L.* // *Polymer*. 1985. V. 26. № 10. C. 1667.
19. *Braudo E.E., Plashchina I.G.* // *Food Macromolecules and Colloids*/Ed. by E. Dickinson, D. Lorient. Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 1995.
20. *Picot D.R., Ross-Murphy S.B.* // *Polymer Gels and Networks* / Ed. by Y. Osada, A.R. Khokhlov. New York: Marcel Dekker, 2002.
21. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Френкель Ц.М., Панкратов В.А., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 182.
22. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 231.
23. *Роговина Л.З.* // Шестая Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1997. С. 30.
24. *Davankov V.A., Tsyrupa M.P.* // *React. Polym.* 1990. V. 13. P. 27.
25. *Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsyrupa M.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 6. P. 1553.
26. *Григорьева В.А., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 143.
27. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Гембцик Л.С., Серова Е.А., Григорьева В.А., Губенкова Е.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1256.
28. *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
29. *Clark A.H., Ross-Murphy S.B.* // *Adv. Polym. Sci.* 1987. V. 83. P. 57.
30. *Ross-Murphy S.B.* // *Polymer Gels* / Ed. by De Rossi et al. New York: Plenum Press 1991.
31. *Stadler R., de Lucca Freitas* // *Colloid Polym. Sci.* 1986. V. 264. № 3. P. 773.
32. *Stadler R.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 1. P. 121.
33. *Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2370.
34. *Suresh S., Painter P.C., Coleman M.M.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 17. P. 4853.
35. *Smidsroed O., Grasdalen H.* // *Carbohydr. Polym.* 1982. V. 2. P. 270.
36. *Morris F.R., Norton I.I.* // *Aggregation Processes in Solutions* / Ed. by E. Wyn-Jones, J. Gormally. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 549.
37. *Harrington W.F., von Hippel P.N.* // *Adv. Prot. Chem.* 1961. V. 16. № 1. P. 1.
38. *Keller A.* // *Faraday Discuss.* 1995. V. 101. P. 3.
39. *Keller A.* // *Structure-Property Relationships of Polymer Solids*/Ed. by A. Hiltner. New York: Plenum Press, 1983. P. 25.
40. *Callister S., Keller A., Hikmet R.M.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990. V. 39. P. 19.
41. *Tan H.M., Chang B.H., Baer E., Hiltner A.* // *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. № 10–11. P. 1021.
42. *Potemkin I.I., Khokhlov A.R.* // *Polymer Gels and Networks* / Ed. by Y. Osada, A.R. Khokhlov. New York: Marcel Dekker, 2002.
43. *Yang Y., Schulz D., Steiner C.A.* // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 1. P. 173.
44. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
45. *Панков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
46. *Arnauts J., Bergmans H.* // *Polymer Commun.* 1987. V. 28. P. 66.
47. *Stoks W., Bergmans H., Molderaers P., Mewis J.* // *British Polym. J.* 1988. V. 20. № 4. P. 361.
48. *Wellinghoff S., Shaw J., Baer E.* // *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 335.
49. *Tan H.M., Moet A., Hiltner A., Baer E.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 1. P. 28.
50. *Hikmet R.M., Callister S., Keller A.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 8. P. 1378.
51. *Arnauts J., Bergmans H.* // *Physical Networks; Polymers and Gels* / Ed. by W. Burhard, S.B. Ross-Murphy. New York: Elsevier, 1990. Ch. 3. P. 35.
52. *Rogovina L.Z., Tchegolikhina O.A., Vasiliev V.G., Levin V.Yu., Zhdanov A.A.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 45. P. 53.
53. *Иванова-Чумакова Л.В., Ребиндер П.А., Крус Г.И.* // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 6. С. 682.
54. *Браудо Е.Е., Плащина И.Г., Кузьмина Н. С., Толстогузов В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2240.
55. *Григорьева В.А., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2045.
56. *te Nijenhuis K.* // *Physical Networks; Polymers and Gels* / Ed. by W. Burhard, S.B. Ross-Murphy. Amsterdam: Elsevier, 1990. Ch. 2. P. 15.

57. te Nijenhuis K., Winter H.H. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 2. P. 411.
58. te Nijenhuis K. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 171. P. 186.
59. Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O. // *Polymer Gels Networks*. 1993. V. 1. № 1. P. 5.
60. Большой энциклопедический словарь, М.: Большая советская энциклопедия, 1998.
61. Трапезников А.А., Федотова В.А. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 1. С. 97.
62. Федотова В.А., Трапезников А.А. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 130.
63. Ребиндер П.А. // Изв. АН СССР. 1957. № 11. С. 1284.
64. Федотова В.А., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 5. С. 644.
65. Павлов В.П., Виноградов Г.В. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 3. С. 424.
66. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Григорьева В.А., Васильев В.Г. // *Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика*. Минск, 1973. Ч. I. С. 146.
67. Barnes H.A. // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999. V. 81. № 1. P. 133.
68. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. *Реология полимеров*. М.: Химия, 1977.
69. Журков С.Н., Нарзулайев Б.Н. // *Журн. техн. физики*. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677.
70. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974.
71. Малкин А.Я., Сабсай О.Ю., Веребская Е.А., Золотарев В.А., Виноградов Г.В. // *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38. № 1. С. 181.
72. Barnes N.A. // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1997. № 1. P. 1.
73. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Churochkina N.A., Pryakhina T.I. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 171. P. 225.

Definition of the Concept of Polymer Gel

L. Z. Rogovina^a, V. G. Vasil'ev^a, and E. E. Braudo^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygin 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rogovina@ineos.ac.ru

Abstract—The current ideas concerning polymer gels are outlined. The following definition of gel is proposed: a gel is a solid composed of at least two components, one of which (polymer) forms a three-dimensional network by virtue of covalent or noncovalent bonding (chemical and physical gels, respectively) in the medium of the other component (liquid), wherein the minimum amount of the liquid is sufficient for ensuring the elastic properties of the gel, although it may exceed tens to hundreds of times the amount of the polymer. It is noted that, at a high network density or high polymer-chain rigidity, the formation of fragile gels is possible. A general feature of physical gels is the existence of the yield point. Earlier results, which suggest the existence of two yield points in polymer gels, as found in studies of gelatin hydrogels over a wide concentration range, are surveyed.