

Ю.Ф. ЗАБАШТА, В.І. КОВАЛЬЧУК, О.С. СВЕЄЧНИКОВА, Л.Ю. ВЕРГУН,
Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

УДК 539

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХІД У ГІДРОГЕЛЯХ ЯК ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ПЕРШОГО РОДУ

Розглядаються особливості термодинаміки золь-гель переходу. Встановлено, що золь-гель перехід у гідрогелях є фазовим переходом першого роду. Із використанням класичної теорії фазових перетворень проаналізовано кінетику золь-гель переходу в різних режимах. Показано, що за певних умов золь-гель перехід може набувати рис перколяційного переходу.

Ключові слова: золь-гель перехід, гідрогель, фазовий перехід першого роду, перколяція.

1. Вступ

Полімери та біополімери використовуються у багатьох областях виробництва, причому найбільш застосовними на сьогодні є похідні целюлози [1]. Целюлоза – найбільш поширений природний полімер, структура якого представлена ниткоподібними фрагментами d-глюкопіранози [2]. Целюлоза є гідрофільним матеріалом [3, 4], проте вона нерозчинна у воді та більшості органічних розчинників [5] через наявність міцних внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних водневих зв'язків між її окремими ланцюгами. Для підвищення розчинності целюлоза піддається хімічній модифікації – етерифікації гідроксильних груп целюлозного ланцюга, що відкриває великий клас похідних целюлози з унікальними властивостями [6].

Дослідження гідрогелів, створених на основі водорозчинних похідних целюлози, набули протягом

останніх десятиріч бурхливого розвитку завдяки широкому застосуванню цих матеріалів у промислових технологіях та біомедицині [7–11]. Важливу роль в цих застосуваннях відіграє наявність інформації про фактори, які впливають на утворення гелю, а саме – інформації про механізм золь-гель переходу. Ця обставина засвідчує актуальність проблеми, що розглядається в даній статті.

Нижче ми використовуватимемо термінологію, прийняту в [12].

Термін “гель” має подвійне значення. Цим терміном називають сітку (каркас), утворену полімерними ланцюгами. Цей термін вживають також як назву структури полімерного розчину, в якому ланцюги утворюють каркас. Далі в тексті, вживаючи термін “гель”, матимемо на увазі саме друге із згаданих значень.

Термін “золь” – це назва структури полімерного розчину, в якому ланцюги каркас не утворюють.

Термін “золь-гель перехід” використовують як назву структурного переходу в полімерному розчині, що супроводжується утворенням каркасу.

Схематично золь- та гель-структури зображено на рис. 1.

На цьому рисунку лініями позначено полімерні ланцюги, зафарбованими кружальцями – молеку-

Цитування: Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свечнікова О.С., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А. Золь-гель перехід у гідрогелях як фазовий перехід першого роду. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 6, 409 (2024).

Citation: Zabashta Yu.F., Kovalchuk V.I., Svechnikova O.S., Vergun L.Yu., Bulavin L.A. The sol-gel transition in hydrogels as the first-order phase transition. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 6, 409 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.6.409>.

ISSN 0372-400X. *Укр. фіз. журн.* 2024. Т. 69, № 6

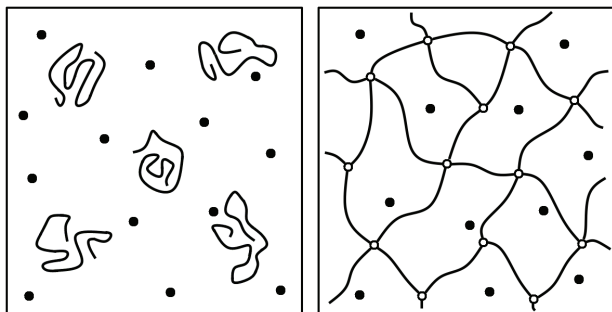


Рис. 1. Структура полімерного розчину: а – золь, б – гель

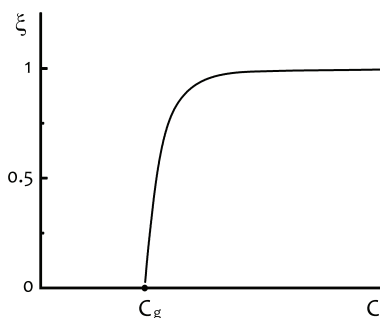


Рис. 2. Залежність відносного об'єму ξ гелю від концентрації C розчину за умови, що золь-гель перехід є перколяційним переходом

ли розчинника, незафарбованими кружальцями – вузли сітки (ділянки простору, де ланцюги з'єднуються один з одним).

На цей час загальноприйнято описувати процес гелеутворення, використовуючи підхід, який ґрунтується на теорії перколяції [13–15]. Більшість результатів цієї теорії одержано за допомогою комп'ютерного моделювання з використанням алгоритмів Монте-Карло [16–18].

Застосування перколяційної моделі [12, 13, 19] дозволяє отримати залежність відносного об'єму ξ гелю від концентрації C розчину. Уявлення про загальний вигляд такої залежності дає рис. 2.

Як видно з рис. 2, згідно з теорією перколяції гель утворюється при концентраціях розчину, що відповідають нерівності

$$C \geq C_g, \tag{1}$$

де C_g – так званий поріг перколяції, тобто концентрація, за якої гель утворює кластер нескінченного розміру.

Разом з цим, теорія перколяції не дозволяє описати золь-гель перехід у повній мірі. Справа в

тім, що на зазначений перехід, окрім концентрації C , як і на будь-яке структурне перетворення, має впливати температура T та інші зовнішні параметри (наприклад, тиск p). Крім того, гелеутворення – це процес, що розвивається в часі t . Таким чином, величина ξ має бути функцією багатьох змінних

$$\xi = \xi(p, T, C, t), \tag{2}$$

а не функцією лише однієї змінної C , як передбачено теорією перколяції. Враховуючи те, що в реальності має місце залежність (2), автори для опису гелеутворення пропонують інший підхід, ніж прийнятий в літературі. Засади цього підходу були закладені у попередній роботі [20], де розвинено континуальну модель фазового переходу першого роду, яка базується на уявленнях класичної теорії фазових перетворень [21]. Було одержано загальну формулу, яка пов'язує відносний об'єм початкової фази із температурою, що лінійно змінюється з часом. Дана робота є продовженням [20], її новизна полягає в тому, що в ній показано: золь- та гелеструктури розчину є різними термодинамічними фазами, а золь-гель перехід є, відповідно, фазовим переходом першого роду. Це дозволяє застосовувати для опису гелеутворення класичну теорію [21] та аналізувати кінетику золь-гель переходу у різних режимах.

2. Термодинамічні особливості золь-гель переходу

З топологічної точки зору фігура, утворена ланцюгами гелю, є зв'язною, а фігура, утворена ланцюгами золю, – незв'язною. Тому неможливо перетворити одну фігуру в іншу за допомогою неперервного перетворення. Це означає, що термодинамічні характеристики полімерного розчину, а саме: перші похідні термодинамічного потенціалу при золь-гель переході не змінюються неперервно – згадані похідні при цьому зазнають розриву. Така поведінка, як відомо, свідчить про те, що золь-гель перехід є фазовим переходом першого роду.

Як і в кожній рідині, в золі існують області ближнього порядку. Розмір таких областей позначимо через ℓ' . Порівняно із золем гель є більш впорядкованим, що пов'язано з утворенням вузлів. Дійсно, якщо в золі число найближчих сусідів по ланцюгу

для деякої ланки дорівнює двом, то в гелі це число для даного вузла дорівнює трьом, чотирьом і більше. Це призводить до виникнення в гелі областей ближнього порядку з розміром $\ell'' \gg \ell'$.

Далі при описанні кінетики золь-гель переходу будемо використовувати просторову шкалу з масштабом $\Delta\ell$, що відповідає умові

$$\ell' \ll \Delta\ell \ll \ell'' \quad (3)$$

Такий вибір просторової шкали дозволяє вважати золь повністю неупорядкованою системою.

Позначимо через ξ відносний об'єм, зайнятий гелем. Оскільки до переходу, коли система складається виключно із золю, $\xi = 0$, а після закінчення переходу $\xi = 1$, величина ξ у даному випадку відіграє роль параметра порядку, а гель виступає у ролі повністю впорядкованої системи.

Отже, як це і повинно бути для фаз, між якими відбувається перехід першого роду, значення параметра порядку для золю та гелю відрізняються на скінченну величину, яка у даному випадку дорівнює одиниці.

Позначимо через p тиск, а через T температуру системи. За визначенням, рівноважні термодинамічні потенціали золю Φ_s та гелю Φ_g мають бути функціями змінних p , T і C :

$$\Phi_s = \Phi_s(p, T, C), \quad (4)$$

$$\Phi_g = \Phi_g(p, T, C). \quad (5)$$

Далі розглянемо випадок, коли золь-гель перехід відбувається при $p = \text{const}$.

В [22] запропоновано фазову діаграму системи “полімер-розчинник”, що відповідає такому випадку. На рис. 3 наведено фрагмент цієї діаграми.

На діаграмі область площини TC , яка обмежена лінією $OABH$, відповідає золю, а область, що обмежена лінією DEF , відповідає гелю. Іншими словами, функція (4) визначена в першій, а функція (5) – в другій області. В області $HBED$ обидві фази – золь і гель – співіснують.

Кожне значення $\xi < 1$ характеризує певний нерівноважний стан розчину. За визначенням [23,24], термодинамічний потенціал Φ такого стану є функцією змінних p , T , C і ξ

$$\Phi = \Phi(p, T, C, \xi). \quad (6)$$

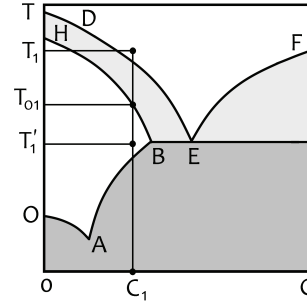


Рис. 3. Фрагмент фазової діаграми системи “полімер-розчинник”

Як відомо, термодинамічний потенціал – це термодинамічна функція, яка характеризує рівноважний стан. Приписати нерівноважному стану певне значення термодинамічного потенціалу стає можливим, коли такий стан є відносно стійким – метастабільним станом, тобто станом неповної рівноваги.

Аналогічні міркування стосуються і температури – адже температура визначається для рівноважного стану. Тож коли йдеться про температуру системи (у даному випадку полімерного розчину) – системи, яка знаходиться в нерівноважному стані, то очевидно, що такий стан має бути станом неповної рівноваги.

Далі шукатимемо відповідь на запитання: що є станом неповної рівноваги на молекулярному структурному рівні.

У пошуках відповіді на поставлене вище питання використовуватимемо молекулярну модель, яка відповідає адиабатичному наближенню квантової механіки [25] – модель, згідно з якою молекули розчинника та ланки полімерного ланцюга розглядаються як безструктурні частинки (точкові силові центри).

Згадана модель передбачає існування в кожний момент часу рівноваги в електронній підсистемі. Цією тезою визначається часова шкала, в якій “працює” вказана модель, – це шкала t' з масштабом $\Delta t'$, що задовольняє умову

$$\Delta t' \approx \tau', \quad (7)$$

де τ' – час встановлення стаціонарного стану (час релаксації) в електронній підсистемі.

Позначимо через N число частинок в полімерному розчині, через $X \equiv \{x_j\}$ – $3N$ -вимірний вектор,

складовими якого є декартові координати частинок x_j .

Внаслідок теплового руху вектор X зазнає з часом випадкових змін. Як відомо, існує два види теплового руху частинок у вказаній моделі: коливальний та дифузійний. Відповідно вектор X представимо у вигляді суми

$$X = X_0 + U, \quad (8)$$

в якій доданок X_0 зумовлений дифузійним, а доданок U – коливальним рухом.

Відомо також [21], що дифузія є послідовністю елементарних актів руху частинок. Механізм такого акту полягає в тому, що частинка (або група частинок – кінетична одиниця), долаючи за допомогою теплових флуктуацій енергетичний бар'єр, зміщується на певну відстань, яку називають елементарним переміщенням. Середня тривалість елементарного акту τ визначається формулою

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{-\frac{\Delta F}{k_B T}\right\}, \quad (9)$$

де k_B – стала Больцмана, T – температура, ΔF – вільна енергія активації, τ_0 – характерний час, який за порядком величини вважають таким, що дорівнює періоду теплових коливань.

Очевидно, що протягом часу τ вектор X_0 залишається незмінним. Поведінку цього вектора з часом логічно описувати, розглядаючи цей вектор як функцію

$$X_0 = X_0(t), \quad (10)$$

і використовуючи при цьому часову шкалу t з масштабом Δt , що задовольняє умову

$$\Delta t \approx \tau. \quad (11)$$

Формулу (9) виведено за умови, що

$$\frac{\Delta F}{k_B T} \gg 1, \quad (12)$$

з чого випливає нерівність

$$\tau \gg \tau_0. \quad (13)$$

Нерівність (13) означає, що за час τ відбувається значна кількість коливань. Отже, залишаючись незмінним протягом часу τ , вектор X_0 фактично визначає рівноважні положення частинок, відносно яких здійснюються коливальне зміщення U .

Згідно з нерівністю (13) часова шкала з масштабом Δt не може бути використана, коли йдеться про коливання. У даному випадку в зв'язку з очевидною нерівністю

$$\tau' \ll \tau_0, \quad (14)$$

слід застосувати часову шкалу з масштабом $\Delta t'$ і відповідно представити U у вигляді функції

$$U = U(t'). \quad (15)$$

Як відомо [26], про температуру можна говорити тоді, коли в системі існує максвелівський розподіл частинок по швидкостях. Позначимо через τ_M час встановлення цього розподілу.

Згідно з [27], для рідин τ_M – це час встановлення рівноваги по відношенню до коливальних ступенів свободи, тобто час, за якого випадкова функція $U(t')$ стає фактично стаціонарною.

Згідно з формулою (9) елементарний акт дифузії може здійснитися лише у випадку, коли в системі встановиться певне значення температури. Іншими словами, для цього повинна виконуватись нерівність

$$\tau_M \ll \tau. \quad (16)$$

Ця нерівність дає відповідь на поставлене вище питання щодо стану неповної рівноваги, який виникає в процесі золь-гель переходу. Згідно з формулою (16), стан неповної рівноваги – це стан рівноваги стосовно змінної U , тобто стан рівноваги коливальної підсистеми. Відповідно, температура розчину в процесі золь-переходу – це температура, яка характеризує згаданий стан коливальної підсистеми, а нерівноважний термодинамічний потенціал Φ – це термодинамічний потенціал вказаного стану.

Кожному з рівноважних станів коливальної підсистеми відповідає певне значення вектора X_0 .

У свою чергу, останньому відповідає “своє” значення параметра ξ . Отже для потенціалу Φ маємо вираз

$$\Phi = E(p, T, \xi) + F(p, T, \xi) + pV(p, T, \xi), \quad (17)$$

де E – енергія частинок в положеннях рівноваги, V – об'єм системи, F – вільна коливальна енергія, яка визначається відомою [28] формулою

$$F = k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln\left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_j}{2k_B T}\right), \quad (18)$$

де k_B – стала Больцмана, \hbar – стала Планка, ω_j – j -та власна частота коливань системи.

3. Кінетика золь-гель переходу при сталих температурі та концентрації розчину

Твердження про те, що золь та гель – це різні термодинамічні фази, дозволяє використати при описанні кінетики золь-гель переходу класичну теорію фазових переходів першого роду [21].

У згаданій теорії йдеться про фази А та В, які мають однаковий хімічний склад. Позначимо літерою А золь, а літерою В – гель. Вимога однакового хімічного складу обох фаз означає, що концентрація полімеру в них має бути однаковою. Нехай ця концентрація дорівнює C_1 (див. рис. 3). При цій концентрації, як видно з рис. 3, фазовий перехід $A \rightarrow B$ відбувається за температур, що перевищують T_{01} (наприклад, при температурі T_1). У [21] розглядається випадок, коли температура залишається незмінною під час фазового переходу. Вочевидь, при цьому концентрація залишається весь час такою, що дорівнює C_1 .

Згідно з [21] механізм згаданого переходу полягає в такому. Внаслідок теплових флуктуацій у фазі А утворюються зародки фази В. Їх утворення призводить до зміни термодинамічного потенціалу розчину на деяку величину $\Delta\Phi$. У [21] цим зародкам приписується сферична форма, що призводить до формули

$$\Delta\Phi = -(\phi' - \phi'') 4\pi R^3/3 + \sigma 4\pi R^2, \quad (19)$$

де R – радіус зародка, σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі згаданих фаз, ϕ' та ϕ'' – густини термодинамічних потенціалів фаз А та В; їхня різниця визначається рівністю

$$\phi' - \phi'' = \lambda \frac{T_1 - T_{01}}{T_{01}}, \quad (20)$$

де λ – теплота фазового переходу, що припадає на одиницю об'єму.

Як видно з формули (19), при значенні радіуса

$$R^* = \frac{2\sigma T_{01}}{\lambda(T_1 - T_{01})}, \quad (21)$$

функція $\Delta\Phi(R)$ має максимальне значення

$$\Delta\Phi^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_{01}^3}{\lambda^2 (T_1 - T_{01})^2}. \quad (22)$$

Згідно з термодинамікою незворотних процесів [23] при $R < R^*$ розмір зародка повинен спонтанно зменшуватись, а при $R > R^*$ – спонтанно зростати, де R^* є радіусом критичного зародка.

Згідно з [21] кінетика фазового переходу першого роду визначається двома процесами: флуктуаційним утворенням критичних зародків та їх наступним ростом. Далі позначатимемо через v лінійну швидкість росту зародка, а через n – кількість зародків критичного розміру, які утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу. Остання величина визначається формулою [21]

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{\Delta\Phi^*}{k_B T}\right\}, \quad (23)$$

де n_0 – величина, незалежна від температури.

Для подальших перетворень використаємо теоретичну модель кінетики фазового переходу першого роду, запропоновану в [20]. Основу цієї моделі становить припущення про те, що ймовірність утворення зародка в деякому об'ємі ΔV за проміжок часу Δt пропорційна добутку $\Delta V \Delta t$.

У рамках згаданої моделі залежність відносної кількості ξ утвореної фази В від часу t при сталих температурі та концентрації розчину має визначатись формулою

$$\xi = 1 - \exp\left\{-\frac{\pi n v^3 t^4}{3}\right\}. \quad (24)$$

4. Кінетика золь-гель переходу при змінній температурі та сталій концентрації розчину

Перевірку гіпотези про те, що золь-гель перехід є фазовим переходом першого роду, проведено в [20, 29]. У [20] із використанням підходу, прийнятому в [21, 28], розглядалась кінетика фазового переходу за умов лінійного зростання температури $T = T_{01} + \mu t$. Залежність об'єму V' зародку від часу записувалась у вигляді

$$V'(t) = at^\alpha, \quad (25)$$

де a , α – певні параметри.

Для температурної залежності ξ отримано формулу

$$\xi = 1 - \exp\left\{-D(T - T_{01})^{3(1+\alpha)} \exp\left[-\frac{M}{(T - T_{01})^2}\right]\right\}, \quad (26)$$

де прийнято позначення

$$D = 2an_0e^{-\alpha} \sqrt{1 - 2^{-1/\alpha}} \left[\frac{\alpha}{2\mu M} \right]^{1+\alpha}, \quad (27)$$

$$M = \frac{16\pi\sigma^3 T_{01}}{3k_B\lambda^2}. \quad (28)$$

На основі експерименту, виконаного в [29], встановлено, що залежність $\xi(T)$ для золь-гель переходу у гідрогелях на основі гідроксипропілцелюлози описується формулою (26). Цей факт підтверджує тезу про те, що золь-гель перехід є фазовим переходом першого роду.

5. Кінетика золь-гель переходу за сталої температури та змінної концентрації розчину

Нехай температура розчину дорівнює T_1 , а концентрація в процесі золь-гель переходу змінюється від 0 до C_1 (див. рис. 3). Для залежності концентрації від часу введемо позначення

$$C = C(t). \quad (29)$$

Швидкість утворення зародків в одиниці об'єму n , і швидкість лінійного росту зародка v залежать від концентрації, тому теж мають бути функціями від часу:

$$n(t) = n(C(t)), \quad v(t) = v(C(t)). \quad (30)$$

Слідуючи моделі [20], запишемо

$$\xi(t) = 1 - \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} \int_0^t n(p) [v(p)p]^3 dp\right\}. \quad (31)$$

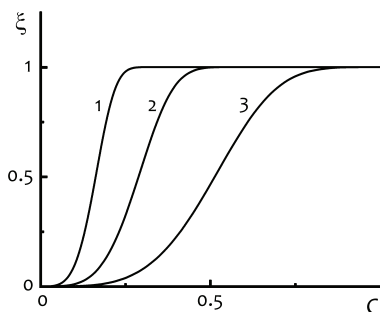


Рис. 4. Залежності відносного об'єму гелю ξ від концентрації C розчину при умові, що золь-гель перехід є фазовим переходом першого роду і значеннях параметра β : 1 – 10^3 , 2 – 10^2 , 3 – 10

Формула (31) є записом функції ξ у часовому представленні. Аби перейти до ξ у представленні концентрацій, введемо функцію, обернену до (29): $t = \varphi(C)$. Нехай також існує похідна функції (29): $C'_t = f(t)$, отже $dC = f(\varphi(C))dt$. Виконавши у (31) заміну змінних $p = \varphi(q)$, одержимо

$$\xi(C) = 1 - \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} \int_0^C v(q) [w(q)\varphi(q)]^3 \frac{dq}{f(\varphi(q))}\right\}. \quad (32)$$

Оцінимо поведінку функції $\xi(C)$. Оскільки йдеться про якісний аналіз, спростимо вираз (32), вважаючи, що залежність концентрації від часу t є лінійною, тобто

$$C(t) = \eta t, \quad (33)$$

де швидкість збільшення концентрації η є сталою величиною і величини n та v також є сталими: $n = n_1$, $v = v_1$. За таких припущень формула (32) набуває вигляду

$$\xi(C) = 1 - \exp\{-\beta C^4\}, \quad (34)$$

де позначено

$$\beta = \frac{\pi n_1 v_1^3}{3\eta^4}. \quad (35)$$

На рис. 4 зображено залежності (34) для різних β .

Як видно з цього рисунка, при значенні $\beta = 10^3$ (крива 1) залежність (34) за своїм виглядом якісно узгоджується з залежністю, наведеною на рис. 2. Згідно з формулою (35) цей збіг має спостерігатись, коли має місце нерівність

$$\eta^4 \ll n_1 v_1^3, \quad (36)$$

тобто за умови повільного зростання концентрації полімеру в процесі золь-гель переходу, що можна реалізувати шляхом, наприклад, повільного випаровування розчинника [30].

Отже, обидва на перший погляд несумісні твердження: одне – про те, що золь-гель перехід є перколяційним переходом, а інше – про те, що золь-гель перехід є фазовим переходом першого роду, не суперечать один одному. Дійсно, за умови (36) залежність $\xi(C)$, властива фазовому переходу першого роду, набуває вигляду, який притаманний перколяційному переходу, тобто останній є частковим випадком фазового переходу першого роду.

6. Висновки

Золь та гель – це різні термодинамічні фази полімерного розчину. Ця різниця є наслідком топологічної нееквівалентності. Завдяки згаданій нееквівалентності в точці золь-гель переходу порушується неперервність перших похідних термодинамічного потенціалу. Це означає, що золь-гель перехід є фазовим переходом першого роду. Таке визначення відкриває можливості використовувати класичну теорію фазових перетворень при описанні особливостей золь-гель переходу за різних умов, як це зроблено, наприклад, у даній статті.

Таке визначення не суперечить загальноприйнятій тезі про те, що перехід “золь-гель” є перколяційним. Дійсно, золь-гель перехід, залишаючись фазовим переходом першого роду, набуває рис, властивих перколяційному переходові, у випадку, коли в процесі золь-гель переходу тиск та температура залишаються сталими, а швидкість, з якою змінюється концентрація розчину, є порівняно невеликою.

Отже, перколяційний перехід є однією з можливих форм – різних за різних умов – фазового переходу першого роду.

Робота була підтримана Міністерством освіти і науки України в рамках проекту “Молекулярні механізми фізичних процесів, які визначають застосування гідрогелів у військово-медичних технологіях” (№ 0123U101955).

1. *Handbook of Biopolymers*. Edited by T. Sabu, A.R. Ajitha, J.C. Cintil, T. Bejoy (Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2023) [ISBN: 978-9811907098].
2. H. Kalász, M. Báthori, K.L. Valkó. Basis and pharmaceutical applications of thin-layer chromatography. *Handb. Anal. Sep.* **8**, 523 (2020).
3. D.W. Wei, H. Wei, A.C. Gauthier, J. Song, Y. Jin, H. Xiao. Superhydrophobic modification of cellulose and cotton textiles: Methodologies and applications. *J. Bioresour. Bioprod.* **5**, 1 (2020).
4. M. Lazarenko, A. Alekseev, Yu. Zabashta, S. Tkachev, V. Kovalchuk, D. Andrusenko, Yu. Grabovsky, L. Bulavin. Estimation of water content in cellulose materials. *Cellul. Chem. Technol.* **54**, 199 (2020).
5. B. Lindman, G. Karlström, L. Stigsson. On the mechanism of dissolution of cellulose. *J. Mol. Liq.* **156**, 76 (2010).
6. T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties* (Springer Cham, 2018) [ISBN: 978-3319731674].
7. K. Kamide. *Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and its Applications* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 978-0080454443].
8. S.M.F. Kabir, P.P. Sikdar, B. Haque, M.A.R. Bhuiyan, A. Ali, M.N. Islam. Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. *Prog. Biomater.* **7**, 153 (2018).
9. M. Karg, A. Pich, T. Hellweg, T. Hoare, L.A. Lyon, J.J. Crassous, D. Suzuki, R.A. Gumerov, S. Schneider, I.I. Potemkin, W. Richtering. Nanogels and microgels: From model colloids to applications, recent developments, and future trends. *Langmuir* **35**, 6231 (2019).
10. E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252 (2014).
11. V.F. Korolovych, O.A. Grishina, O.A. Inozemtseva, A.V. Selifonov, D.N. Bratashov, S.G. Suchkov, L.A. Bulavin, O.E. Glukhova, G.B. Sukhorukov, D.A. Gorin. Impact of high-frequency ultrasound on nanocomposite microcapsules: In silico and in situ visualization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2389 (2015).
12. P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
13. S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
14. M. Tokita. Gelation mechanism and percolation. *Food Hydrocoll.* **3**, 263 (1989).
15. D. Stauffer, A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed. (UK: Taylor & Francis, 1992).
16. N.I. Lebovka, L.A. Bulavin, I.A. Melnyk, K.F. Replin, V.I. Kovalchuk. Impact of aggregation on the percolation anisotropy on a square lattice in an elongated geometry. *Ukr. J. Phys.* **60**, 910 (2015).
17. N. Lebovka, L. Bulavin, V. Kovalchuk, I. Melnyk, K. Replin. Two step percolation in aggregating systems. *Cond. Matt. Phys.* **20**, 13602 (2017).
18. N.I. Lebovka, Yu.Yu. Tarasevich, L.A. Bulavin, V.I. Kovalchuk, N.V. Vygornitskii. Sedimentation of a suspension of rods: Monte Carlo simulation of a continuous two-dimensional problem. *Phys. Rev. E* **99**, 052135 (2019).
19. J.M. Ziman. *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge University Press, 1979) [ISBN: 978-0521292801].
20. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, L.A. Bulavin. Kinetics of the first-order phase transition in a varying temperature field. *Ukr. J. Phys.* **66**, 978 (2021).
21. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, 1955) [ASIN: B000ELFWHG].
22. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, M.M. Lazarenko, O.M. Alekseev, A.V. Brytan, L.Yu. Vergun, L.A. Bulavin. Clusterization in solutions as a process of mesophase formation. *J. Phys. Stud.* **28**, 1602(2024).
23. B.H. Lavenda. *Thermodynamics of Irreversible Processes* (Dover Publications, 1993) [ISBN: 978-0486675763].
24. S.R. De Groot, P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, 2011) [ISBN: 978-0486647418].
25. J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, 1972) [ISBN: 978-0521297332].

26. E.M. Lifshits, L.P. Pitaevskii. *Physical Kinetics* (Butterworth-Heinemann, 1981) [ISBN: 978-0750626354].
27. L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta. Local Maxwellian Distribution in Fluids. *Ukr. J. Phys.* **57**, 1156 (2012).
28. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics: Course of Theoretical Physics, Vol. 5* (Butterworth-Heinemann, 1980).
29. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Determination of the surface tension coefficient of polymer gel. *Ukr. J. Phys.* **67**, 365 (2022).
30. T. Okuzono, N. Aoki, T. Kajiyu, M. Doi. Effects of Gelation on the Evaporation Rate of Polymer Solutions. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 094801 (2010).

Received 25.03.24

Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk,
O.S. Svechnikova, L. Yu. Vergun, L.A. Bulavin

THE SOL-GEL TRANSITION
IN HYDROGELS AS THE FIRST-ORDER
PHASE TRANSITION

Thermodynamic features of the sol-gel transition have been considered. It is found that the sol-gel transition in hydrogels is the first-order phase transition. Using the classical theory of phase transformations, the kinetics of sol-gel transition in various regimes is analyzed. It is shown that, under certain conditions, the sol-gel transition can acquire features characteristic of the percolation transition.

Keywords: sol-gel transition, hydrogel, first-order phase transition, percolation.