

水凝胶中物质扩散过程研究进展

翁丽惠^{1,2}, 徐 坚^{1*}, 梁松苗^{1,2}, 张俐娜², 张小莉¹

(1. 中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080;

2. 武汉大学化学与分子科学学院高分子系, 武汉 430072)

摘要: 主要从模型理论和实验研究方法两个方面综述了国内外聚合物水凝胶中物质扩散行为研究进展。水凝胶中扩散理论模型主要有自由体积模型、流体力学模型、位阻效应模型三大类; 实验研究方法主要分为间接法和实时法两种。

关键词: 水凝胶; 扩散; 扩散系数

生命体系中生物大分子与聚合物水凝胶在物理结构和化学行为上具有一定的相似性, 通过对聚合物凝胶这种简单模型体系的物理和化学特性的研究, 来了解生物体系中的物理化学特性, 有可能逐步认识生物体系中分子间相互作用的本质。在分子水平研究凝胶中分子的扩散过程, 将有助于理解类似的生物体系的某些分子特征行为。

水凝胶中的分子扩散过程对于凝胶-分子相互作用的基础研究, 尤其是在药物传递和释放、研究体系的智能响应方面, 有着前瞻性和重要性。水凝胶中的扩散是一个非常复杂的过程, 其扩散速率介于在液体中的扩散速率(约 8.3×10^{-6} m/s)和固体中的扩散速率(1.7×10^{-9} m/s)之间, 并依赖于聚合物的浓度和交联度。因此, 检测和控制小分子或者大分子在聚合物体系中的扩散仍然是极具挑战性的研究课题。

1 理论

1.1 扩散基本方程

扩散过程的第一个数学方程是由 Fick 提出的, 他假定穿过单位面积的扩散物质的扩散速率与垂直于该面方向上的浓度梯度成正比:

$$F = -Af = -AD \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

式中 F 是流量, f 是通过单位面积的流量, A 是扩散发生的面积, D 是扩散系数, c 是扩散物质的浓度, x 是扩散距离, $\partial c / \partial x$ 是沿着 x 方向上扩散物质的浓度梯度。考虑体系中的物质守恒定律, 假定 D 为一常数, 则得到空间扩散的基本微分方程为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

通常情况下, 若研究某一方向上的扩散, 则方程(2)可以简化为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

上式即为 Fick 第二定律。

1.2 扩散的类型

研究溶剂在聚合物中扩散过程中, 人们已观察到不同的扩散行为。溶剂的扩散与聚合物的性质以及溶剂与聚合物网络之间的相互作用密切相关。Alfrey 等^[1]根据溶剂的扩散速率和聚合物松弛速率将扩散

基金项目: 国家自然科学基金(20174048); 杰出青年基金(徐坚, No. 5045312);

作者简介: 翁丽惠(1977—), 女, 湖北浠水县人, 2004 年 6 月武汉大学博士毕业, 师从武汉大学张俐娜教授和中国科学院化学研究所徐坚研究员, 主要从事聚合物水凝胶的研究。Email: lh-weng@iccas.ac.cn

* 通讯联系人

行为分为两大类:Fickian(Case I)型和 non-Fickian (Case II 型和不规则型)。当扩散时间为 t 时,单位面积的聚合物所吸收的溶剂量 M_t 为:

$$M_t = kt^n \tag{4}$$

式中 k 为常数, n 是与扩散机理有关的一个参数,一般在 $1/2 \sim 1$ 之间。方程(4) 可用来描述任意温度下聚合物体系中的溶剂扩散行为。

Fickian 扩散

Fick 扩散的特征是溶剂的扩散速率 (R_{diff}) 远小于聚合物网络的松弛速率 [R_{relax} ($R_{diff} \ll R_{relax}$)]。体系中存在较大的浓度梯度,从聚合物溶胀区到聚合物核心区溶剂的浓度分布呈指数衰减。扩散距离与时间的平方根成正比^[2]:

$$M_t = kt^{1/2} \tag{5}$$

例如,Zhang 等^[3]研究水在聚丙烯清漆中的传递过程时,发现该过程在起始期本质上符合 Fick 扩散类型。另外,当聚合物中存在增塑剂时,一般也能观察到 Fick 扩散现象。

Non-Fick 型扩散

Non-Fick 型扩散可分为以下两种:一种是 Case II 型扩散;这种情况下溶剂的扩散速率大于聚合物网络的松弛速率 ($R_{diff} \gg R_{relax}$)。其特征为:(1)聚合物溶胀区的溶剂浓度迅速增加导致在聚合物溶胀区到聚合物核心区之间形成尖锐的溶剂扩散前沿;(2)在溶剂扩散前沿后的聚合物溶胀区内,溶剂的浓度基本维持一个常量;(3)溶剂扩散前沿很尖锐,并且以恒速向前推进。扩散距离与时间成正比; $M_t = kt$;(4)溶剂向聚合物核心扩散存在一段呈现 Fick 扩散浓度特征的诱导时间^[4,5]。这种类型报道较多,例如,甲醇在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的扩散^[6]、丙酮在聚碳酸酯(PC)中的扩散^[2]均遵循 Case II 型扩散行为机理。另一种是非常规扩散,介于 Fick 扩散和 Case II 型扩散两种极限过程之间,这时溶剂的扩散速率与聚合物网络的松弛速率基本上在同一个数量级 ($R_{diff} \sim R_{relax}$)^[1],扩散距离与时间的关系为:

$$M_t = kt^n \quad \frac{1}{2} < n < 1 \tag{6}$$

1.3 扩散机理和理论模型

水凝胶许多应用都与它能够控制溶质分子在其中的扩散运动行为密切相关,水凝胶通常是含有大量溶剂的三维交联聚合物网络溶胀体。这种三维交联结构可描绘为“筛子”,也就是聚合物链间有含水的空隙^[7],交联可以是共价键、离子键、范德华力、氢键或物理缠结。水凝胶的结构就从聚合物链有较大的活动性均相凝胶,变到聚合物链间存在强链间相互作用而使得聚合物链在分子水平上实际成为不可动的非均相凝胶^[8]。均相凝胶的典型例子是聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酰胺(PAAm)、聚乙烯醇(PVA)凝胶等。非均相凝胶主要有海藻酸钙凝胶、琼脂糖(Agarose)凝胶、角叉菜胶(κ -carrageenan)等。

溶质的传递过程发生在由聚合物链围成的含水微区里,任何减小这一空间的因素都会影响溶质的扩散。一般,扩散理论模型都在不同程度上着重考虑溶质分子(流体力学模型)、凝胶网络(位阻模型)、溶剂分子(自由体积模型)三者的性质。图 1 示出一般模型的出发点和在扩散过程中起着重要作用的一些重要参数:(1)溶质分子性质(流体力学半径、柔顺性、与溶剂和凝胶网络的相互作用、水化);(2)凝胶网络结构(聚合物浓度、筛孔半径 ζ 、链半径、聚合物体积分数);(3)溶剂(粘度、摩尔体积、自由体积、凝胶溶胀性质)^[9]。

自由体积理论

自由体积模型的基础是 Cohen 和Turnbull 为解释溶质在纯液体中的扩散行为而提出的一种理论^[10]。该理论认为,溶质是通过跃迁进入由液体内部自由体积再分配而形成的空穴中扩散,并假定自由体积可以无能量损耗的再分配。这些空穴是由周围液体分子的无规热运动后退而形成,接着由反向过程被再填充^[11]。溶质的扩散依赖于跃迁距离、热速率以及邻近存在自由体积空穴的几率。溶质在无限稀的液体里的扩散系数 D_0 表达为

China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cn>

$$D_0 \propto V \lambda \exp \left(- \frac{\gamma v^*}{v_f} \right) \tag{7}$$

式中, V 是热速率; λ 是跃迁距离, 约等于溶质的直径; ν^* 是溶质跃迁进入新的空穴所需的临界局部自由体积; γ 是一个用来校正可以容纳多于一个分子的自由体积的重叠率的数学因子; ν_f 是液体中单位分子的平均空洞自由体积。Yasuda 等^[12] 首次将这一理论应用于水凝胶中的溶质扩散。他们假定凝胶中只含痕量溶质, 那么 ν_f 就可以近似认为是等于水分子的单位分子的自由体积 $\nu_{f,w}$ 和聚合物的单位分子的自由体积 $\nu_{f,p}$ 之和, 聚合物链的再分配贡献是很小的, 可以忽略。溶质得以扩散除了要在液体内部有一定的自由体积空间外, 还要找到聚合物链间的空隙, 于是溶质在水凝胶中的扩散系数 D_g 为:

$$\frac{D_g}{D_0} = P_0 \exp \left[- \frac{Ba^*}{\nu_{f,w}} \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right) \right] \quad (8)$$

式中 P_0 是扩散溶质分子找到邻近聚合物链间空隙的几率, a^* 是溶质分子的有效截面积, B 是一个未定义的比例常数, P_0 代表了聚合物链对溶质的筛分作用。

Lustig 和 Peppas^[13] 引入了一个交联点之间定量相关长度 ξ , 并假定溶质要想穿过聚合物链间空隙, 那么溶质的有效尺寸就必须小于 ξ 。他们将筛分因子定义为 $[1 - (r_s/\xi)^2]$ 。因此得到:

$$\frac{D_g}{D_0} = \left[1 - \frac{r_s}{\xi} \right] \exp \left[- Y \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right) \right] \quad (9)$$

式中 $Y = \gamma \pi \lambda r_s^2 / \nu_{f,w}$ 。Y 是溶质分子发生连续旋转运动所需要的临界体积和液体的单位分子平均自由体积的比率。相关长度与聚合物的体积分数有关, 这种相关性随着聚合物体积分数和聚合物溶剂体系的不同而不同。

流体力学理论

流体力学理论描述溶质在水凝胶中的扩散行为是基于 Stokes-Einstein 方程所定义的溶质扩散系数。Stokes-Einstein 方程假定溶质分子是一个硬球, 而且相对它所运动的溶剂分子而言很大^[14], 并且认为溶质是在由溶剂组成的连续相中作匀速运动, 受到摩擦拉力的阻碍。在无限稀溶液中溶质的扩散系数表达为:

$$D_0 = \frac{k_B T}{f} \quad (10)$$

式中 k_B 为玻耳兹曼常数, T 是温度, f 是摩擦拉力系数。摩擦拉力系数可由每条聚合物链的摩擦贡献进行加和得到。Altenberger 等^[15] 由此推导出以下表达式:

$$\frac{D_g}{D_0} = 1 - \alpha_1 \varphi^{1/2} - \alpha_2 \varphi \Delta$$

$$\alpha_1 \propto r_s \sqrt{r_f}$$

式中 D_g 为溶质在聚合物中的有效扩散系数, α_2 为由聚合物链与溶质分子之间的相互作用力的波动决定的常数, r_f 为聚合物链束的半径。Phillips 等^[16] 假定溶质表面不存在滑动而且在远离溶质表面处流体速度为一常数, 并且用 Brinkman 方程来计算多孔物质中的流动摩擦系数。认为扩散介质是由直的三维无规取向的刚性链束组成, 由此得到:

$$\frac{D_g}{D_0} = \left[1 + \left(\frac{r_s^2}{k} \right)^{1/2} + \frac{1}{3} \frac{r_s^2}{k} \right]^{-1} \quad (12)$$

式中 k 为扩散介质的水压渗透率, 可以由 Jackson 和 James^[17] 提出的关系式得到:

$$k = 0.31 r_f^2 \varphi^{-1.17} \quad (13)$$

位阻效应理论

位阻效应理论认为聚合物链是不可穿透的, 因此聚合链的存在相当于增加了溶质扩散传递的路程长度。聚合链就像筛子, 仅允许可以穿过聚合物链间空隙的溶质分子通过。Mackies 和 Meares^[18] 最早将位

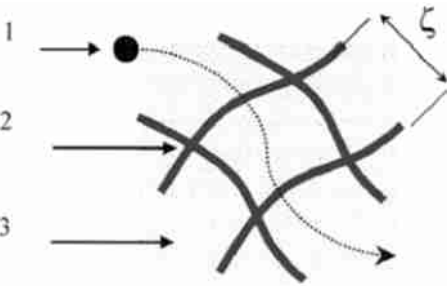


图 1 溶质分子穿过凝胶网络简图^[9]

Figure 1 A schematic picture for penetrating of solute through gel network^[9]

阻效应引入非均相介质中的扩散过程的研究。他们设想聚合物水凝胶体系为格子模型, 聚合物占据格子的分数为 φ 的节点。溶质分子和聚合物链段的尺寸相当, 溶质传递仅在自由节点之间发生。他们的表达式为:

$$\frac{D_e}{D_0} = \left(\frac{1-\varphi}{1+\varphi} \right)^2 \tag{14}$$

尽管这一表达式也用来分析水凝胶中的溶质的传递过程^[19], 但由于它完全不考虑水凝胶和溶质的性质而存在着局限性。Ogston 等^[20]假定溶质扩散是由一些连续的直接的无规单元步行组成, 当碰到聚合物链时单元步行就停止。交联聚合物链被认为是由长而直并且宽度可以忽略的链束组成的无规网络, 溶质看作是硬球。一个单元步行距离等于聚合物网络间的球形空间平均直径均方根。由此, 溶质在凝胶中的扩散系数和在无限稀的水溶液中的扩散系数之间的关系表达为:

$$\frac{D_a}{D_0} = \exp \left[- \frac{r_s + r_f}{r_f} \sqrt{\varphi} \right] \tag{15}$$

方程(15)仅仅定性的符合某些实验结果。Johansson 等^[21]假定凝胶是由一些圆柱形池子组成, 提出了另一种位阻模型。每一个圆柱形池子包括处于由溶剂组成的半径一定的圆柱中心的无限长聚合物棒组成。圆柱形池子中溶质的平均扩散系数可以由 Fick 第一定律扩散方程得到。溶质在水凝胶中的扩散系数等于圆柱形池子的数目和乘以在圆柱形池子内的平均扩散系数。池子的半径可由计算直形链束组成的无规网络中球形空间分布而得到。他们的表达式为:

$$\frac{D_a}{D_0} = e^{-\alpha} + \alpha^2 e^{\alpha} E_1(2\alpha) \tag{16}$$

$$\alpha = \varphi \left(\frac{r_s + r_f}{r_f} \right)^2 \tag{17}$$

式中 E_1 为指数积分。这一模型对于聚合物分数低于 0.01 时能较好的解释聚合物水溶液或者水凝胶中的溶质扩散; 但高于 0.01 时, 预测值偏大^[22]。此外, Amsden^[23]还提出了另外一种位阻模型。在这一模型里, 溶质的扩散被认为完全是无规的过程, 是由溶质在聚合物链间找到一系列的空间足以容纳其流体力学体积而进行的。同样采用了 Ogston 的关于计算直型无规取向的聚合物链间空间分布的方法。这一模型表达式为:

$$\frac{D_a}{D_0} = \exp \left[- \pi \left[\frac{r_s + r_f}{k_s \varphi^{1/2} + 2r_f} \right]^2 \right] \tag{18}$$

此处 k_s 对于给定的聚合物-溶剂体系为与聚合物链柔顺性有关的常数^[24]。这一模型由于假定聚合物链为直型链而适用于非均相, 同时应用标度概念, 所以也适合均相凝胶体系。

位阻效应和流体力学效应综合模型

Brady 等^[25]提出位阻效应和流体力学效应对应于溶质在水凝胶中的扩散过程密切相关。Johnson 等^[26]考虑这一观点, 将位阻模型和流体力学模型综合起来得到:

$$\frac{D_a}{D_0} = \frac{\exp \left[- \frac{0.84 \alpha^{1.09}}{\left(\frac{r_s}{k} \right)^{1/2} + \frac{1}{3} \frac{r_s}{k}} \right]}{1 + \left(\frac{r_s}{k} \right)^{1/2} + \frac{1}{3} \frac{r_s}{k}} \tag{19}$$

方程(19)能较好的预计 φ 和 r_s 对琼脂糖凝胶中溶质扩散系数影响。但这一模型低估了尺寸较小的溶质的扩散系数, 能够定性的解释当水凝胶中聚合物浓度较高时的溶质的扩散系数的下降趋势。此外, Clague 和 Phillips 将 Tsai 和 Streider 的位阻表达式^[27]结合起来, 得到

$$\frac{D_a}{D_0} = \left(1 + \frac{2}{3} \alpha \right)^{-1} \exp \left[- \pi \varphi^{0.174(59.6 r_f / r_s)} \right] \tag{20}$$

这一模型由于受在推导时所作假设条件的限制, 仅适用于由极为刚性链组成的非均相水凝胶中溶质扩散过程^[27a]。

2 扩散过程研究方法

水凝胶中物质扩散过程研究无论对聚合物凝胶的基础性研究还是其应用(例如药物的传递和释放)

都有很重要的理论和现实意义。在过去的研究中,人们已经陆续建立起来很多研究水凝胶中扩散过程的方法。这些方法主要分为两大类:实时法和间接法。

2.1 NMR 法

应用核磁法研究分子扩散于 20 世纪 50 年代兴起,这一方法能实时地给出聚合物凝胶结构和动力学的信息。主要有核磁镜像法(NMR imaging)^[28,29]和脉冲场梯度自旋回波核磁技术(Pulsed field gradient spin echo NMR, PGSE NMR)^[30~33]两种。核磁镜像法多半用于医疗领域,自 1993 年 Balcom 等^[29]首次将其应用于交联聚合物中扩散过程研究以来,才广泛地用于研究水凝胶中的分子扩散^[34,35]。核磁镜像法能够给出材料中高度活动组分的密度的二维或者三维图像,其最大优点是能够直观的观察扩散特征以及扩散物质在水凝胶中的位置和浓度,从而可以获得凝胶中分子扩散系数。例如, Kowalczyk 等^[36]用 NMR 镜像法研究了填充盐酸四环素的羟丙基甲基纤维素中盐酸水溶液的扩散过程。他们发现这一过程符合 Case II 型扩散机理,也就是溶剂的扩散速率远大于聚合物网络的松弛速率。

PGSE NMR 技术不仅可以研究凝胶中的扩散还可以研究液体、聚合物溶液以及乳液中的扩散^[37,38]。该方法可以获得痕量扩散系数。Yamane 等^[38]通过用 PGSE 法研究了苯乙烯和丙烯酸乙氧酯的 DMF 凝胶中探针氨基酸-3-丁氧羰基-苯丙氨酸的扩散行为。他们发现当扩散时间比较短时,由于受网络尺寸分布的影响,该氨基酸在扩散过程有两种组分,而当扩散时间比较长时,网络尺寸分布的影响被平均抵销,该氨基酸只含有一种组分。由此表现出凝胶网络的不均匀性。Veith 等^[39]为了建立完全填充的多孔硅胶自扩散模型,利用 PGSE 法测量了水在多孔硅胶中的受限扩散系数与填充量的依赖关系,结果表明,多孔硅胶粒子间和粒子内部的水分子的扩散呈现双指数回波衰减特征。粒子内的扩散系数随填充量的减少而下降,并且遵循由 Einstein 方程和 Archie(孔隙率和传导率的关系)定律结合而推导出的扩散系数与填充度的关系规律。PGSE NMR 技术具有快速、无损、用样量小的优点,但这一方法要求先进的技术和设备,并且有合适的自旋回波,不受其它自旋回波的干扰。

2.2 动态光散射

动态光散射可以提供分子动力学信息。这种方法对于研究液体和凝胶中的大分子的扩散系数^[40,41]非常有效。该法的基本思路是研究单色相干的激光被分子或者粒子散射的情况,通过分析散射光的频率可以得到散射粒子或者分子的扩散系数^[42~44]。尽管检测小分子扩散在理论上是可行的^[45],但动态光散射主要用来研究大分子的扩散。

2.3 红外光谱法

在过去的 20 年里,很多红外光谱技术被用来研究聚合物内的扩散,包括:红外透射光谱法^[46]、外反射光谱法^[47]、衰减全反射光谱法^[48]以及红外显微法^[49,50]。High 等^[46]提出了一种用红外透射光谱预测扩散系数的详细方法。将聚乙二醇和甲基丙烯酸共聚物和聚甲基乙烯基醚的膜分别涂布在溴化钾盐窗上,相互紧贴的放在一个可以拆卸的透射池中。升高温度至聚合物的 T_g 以上时,记录不同时间间隔时的红外光谱。通过跟踪该共聚物中与醚键形成氢键的羰基峰强度就可以获得扩散系数。Sahlin 等^[50]则用近场红外镜像显微技术研究了聚丙烯酸凝胶中聚乙二醇分子的扩散过程。这一技术的基本特征是将摄像光圈拉近到试样表面一个波长范围内。

2.4 浓度梯度法

这一类方法是通过建立浓度梯度测定扩散系数的间接方法,主要有稳态和非稳态两种模式。稳态模式是利用凝胶横隔膜分开两个液体池,恒定给样池(donor cell)的扩散质的浓度,建立起稳态流量模式。由于这一方法历史悠久,是一种常用来研究凝胶中扩散过程的方法^[51~54],可以获得有效扩散系数 D_e 。例如, Peppas 等用这种方法研究了聚甲基丙烯酸和乙二醇接枝共聚物[poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol)]水凝胶中一系列不同半径的扩散物质的扩散行为,结果表明扩散系数随着扩散物质分子的半径增加而下降^[54]。此外他们还研究了 PVA、PAA 以及 PVA 和 PAA 的互穿网络凝胶中蛋白质和药物的扩散行为,并发现随着扩散物质与凝胶网络的相互作用的增加,其扩散行为受到的阻碍作用力也增加^[55]。非稳态模式下给样池的浓度有变化。

2.5 荧光光谱法

荧光光谱法通常以一定波长的激光如 Ar^+ (488nm 或 514nm)、He-Ne 激光(545nm)作为激发光源,激发荧光分子(如染料分子等)发出荧光。由于荧光强度与荧光团的平移扩散系数相关,因此测定荧光强度就可以得到荧光团的扩散系数。这一方法对于测定有荧光的分子在水凝胶中的扩散有着明显简单、直观的优势,因而近年来得到广泛应用^[56~59]。Russell^[60]用荧光光谱法研究了 PEG 水凝胶中荧光染料四甲基诺丹明的吸入过程,得到其扩散系数在 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间。而且,Pluen 等^[61]用荧光法研究了经过荧光标记的蛋白质、葡聚糖、DNA 等大分子在 2% 的琼脂糖溶液和凝胶的扩散过程。他们发现随着扩散物质分子链的柔顺性的增加这些分子在水凝胶中的活动性明显增加,这一点可以用来探测凝胶链束间的可供运动的空间。但需要指出的是这一方法只适用于荧光分子或者经过荧光标记的分子在水凝胶中的扩散过程研究。

2.6 电化学分析法

该方法基本原理是用电化学方法研究水凝胶中具有电活性分子的扩散过程。它常用于研究溶液中和水凝胶中的物质传递过程的有稳态伏安法和计时安培分析法。对于稳态伏安法,电活性物质的扩散系数与微片型电极稳态电流强度相关,通过测定稳态电流即可得到扩散系数^[62]。计时安培分析法常用来研究扩散物质溶液的浓度未知情况下的扩散。尤其当凝胶发生收缩时,水相和凝胶相发生分离,扩散物质分子在水凝胶相的浓度未知时,可通过归一化电流与扩散物质分子的扩散系数的关系来获得扩散系数。Ciszowska 等^[63,64]用电化学方法研究了异丙基丙烯酰胺(NIPA)以及它与丙烯酸共聚物(NIPA-co-Aac)等凝胶中电活性探针分子 1,1-二茂铁二甲醇和 2,2,6,6-四甲基-氧化哌啶自由基的扩散行为。他们发现这些探针在收缩 NIPA 凝胶中的扩散系数比在溶胀态的 NIPA 凝胶中的低一到两个数量级^[63],而在 NIPA-co-AAc 凝胶中的扩散系数大约比在相应的水溶液中低 20%~50%^[64]。此外,通过测电导率的方法也可以研究扩散过程,Beddo 等^[65]通过监控包埋在琼脂糖凝胶中双层油脂膜的电导率的变化研究了缬氨霉素在琼脂糖水凝胶中的扩散过程,发现这一过程基本上符合 Fick 扩散机理。

2.7 干涉法

干涉法最早出现的是全息干涉法,这是一种可以无损的监测凝胶条中扩散物质浓度变化的方法^[66]。最初这种方法用来研究液体中的扩散过程,其特征与经典光干涉法很相似^[67],但是经典光散射法由于通常要求待分析物均一透明,所以难于应用研究凝胶体系。全息激光干涉法则利用一个参比体系,可成功地用于研究凝胶或固体膜中扩散行为^[68,69]。其基本要点是获得扩散凝胶体系的全息图,然后将其转化为浓度特征图。当将扩散发生时的凝胶的全息图与没有扩散发生时的凝胶全息图叠加,就可以得到干涉图像。后来,Osada 等用监控摄像机(CCD)代替全息干涉盘,提出了另外一种实时检测法-电子光斑法^[70],并且成功的用这一方法研究了电荷/纵横比对蛋白质在水凝胶中扩散行为的影响^[71]。然而,由于这一方法是基于光的干涉原理,所以设备较为复杂而昂贵。

2.8 折射法

基于光的折射原理,作者提出以三角池为基础而设计的研究水凝胶中物质扩散的新方法。当光通过三角池时会发生偏转,而偏转的角度随着三角池中介质的折光指数变化而变化。扩散溶液扩散进凝胶体中则会导致凝胶体的折光指数发生变化。若以光学方法记录不同扩散距离上光束的偏折情况,就可以获得凝胶中扩散质的扩散信息。作者利用这一方法研究了蔗糖、头孢唑啉钠等分子在聚丙烯酸、琼脂糖等凝胶中的扩散行为,得到这些分子在凝胶中的浓度分布和扩散系数^[72,73]。这一方法不仅设备简单价格低廉,而且可以准确并实时无损的检测水凝胶中物质扩散过程。

除以上方法外,还有重力测定(不能测出扩散质的浓度分布数据)法^[74]、激光共聚焦显微镜法^[75]等。

3 总结及展望

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
 本文综述了水凝胶中溶质扩散的理论模型和研究方法。水凝胶中物质扩散理论模型经过不断的修正、改进和完善,在解释和预测溶质在水凝胶中的扩散行为是取得了相当的成功。流体力学理论模型能

够较好的揭示均相水凝胶中溶质扩散,而位阻效应理论模型则较适合非均相水凝胶中溶质扩散,这些理论对实践重要的指导意义。同时,水凝胶中扩散行为研究方法也很多,每种方法都有一定的优越性和局限性。其中付立叶变换脉冲梯度旋转回波核磁法是目前最精确的方法,而折光指数法则是最简单廉价的方法。随着科技的日益发展,更加精确简便的方法会不断涌现,随之新的扩散实验数据的报道,也为扩散理论模型的进一步完善和发展提供了基础。

参考文献:

- [1] Alfrey J T, Gurnee E F, Lloyd W G. J Polym Sci, Part C, 1966, 12,249.
- [2] Qin W, Shen Y, Fei L. Chin J Polym Sci, 1993, 11,358.
- [3] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, Cao C N. Progress in Organic Coating, 2004, 49,293.
- [4] Masaro L, Zhu X X. Prog Polym Sci, 1999, 24, 731.
- [5] Thomas N L, Windle A H. Polymer, 1981, 22,627.
- [6] Chou K F, Lee S. Polym Eng Sci, 2004, 40,1025.
- [7] Amsden B. Macromolecules, 1998, 31,8382.
- [8] Muhr A H, Blanshard J M V. Polymer, 1982, 23,1012.
- [9] Favre E, Leonard M, Laurent A, et al. Colloids and Surfaces A, 2001, 194,197.
- [10] Cohen M H, Turnbull D. J Chem Phys, 1959, 31,1164.
- [11] Vrentas J S, Duha J L. J Polym Sci, 1977, 15,403.
- [12] Yasuda H, Petrelin A, Colton C K, et al. Makromol Chem, 1969, 126,177.
- [13] Schaefer D W. Polymer, 1984, 25,387.
- [14] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. Transport phenomenon. John Wiley and Sons, Toronto, 1960
- [15] Altenberger A R, Tirrel M, Dahler J S. J Chem Phys, 1986, 84,5122.
- [16] Phillips R J, Deem W M, Brady J F. AIChE J, 1989, 35, 5(11),1761.
- [17] Jackson G W, James D F. Can J Chem Eng, 1986, 64,362.
- [18] Mackies J S, Meares P. Proc R Soc London, 1955, A232,498.
- [19] Gao P, Fagerness P E. Pharm Res, 1995, 12,955.
- [20] Ogston A G, Preston B N, Wells J D, Proc R. Soc London Ser A, 1973, 333,297.
- [21] Johansson L, Elvingston C, Lofroth J E. Macromolecules, 1991, 24,6024.
- [22] Johansson L, Lofroth J E. J Chem Phys, 1993, 98,7471.
- [23] Amsden B. Polym Gels Networks, 1998, 6,13.
- [24] Amsden B. Macromolecules, 2001, 34,1430.
- [25] Brady J. AIChE Ann Meet, 1994, 320.
- [26] Johnson E M, Berk D A, Jain R K, Deen W M. Biophys J, 1996, 70,1017.
- [27] (a)Clague D S, Phillips R T. Phys Fluids, 1996, 8(7), 1720;(b)Tsai D S, Strieder W. Chem Eng Commun, 1985, 40,207.
- [28] Knorrgen M, Andt K F, Richter S, Kuckling D, Schneider H. J Molecular Structure, 2000, 554,69.
- [29] Ghi G Y, Hill D J T, Maillat D, et al. Polymer, 1997, 38,3985.
- [30] Morris K F, Cutak B J, Dixon A M, et al. Anal Chem, 1999, 71,5315.
- [31] Saito Y, Kataoka H, Stephan A M. Macromolecules, 2001, 34,6955.
- [32] Zhao C, Kuroki S, Ando I. Macromolecules, 2000, 33,4486.
- [33] Rondeau-Mouro C, Zykwinska A, Durand S, et al. Carbohydrate Polymer, 2004, 57,459.
- [34] Baille W E, Malveau C, Zhu X. X, et al. Biomacromolecules, 2002, 3,214.
- [35] Kwak S, Viet M T P, Lafleur M. J Magnetic Resonance, 2003, 162,198.
- [36] Kowalczyk J, Tritt-Goc J, Pislewski N. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2004, 25,35.
- [37] Westrin B A, Axelsson A, Zacchi G. J controlled release, 1994, 30,189.
- [38] Yamane Y, Kobayashi M, Kuroki S, et al. Macromolecules, 2001, 34,5961.
- [39] Veith S R, Hughes E, Vuataz G, et al. J Colloid and Interface Science, 2004, 274,216.
- [40] Bica C I D, Borsali R, Geissler E, Rochas C. Macromolecules, 2001, 34,5275.
- [41] Meehan N J, Jones D A, M. Blackwell J. J Colloid and Interface Science, 1999, 218,167.
- [42] Routh A F, Zimmerman W B. J Colloid and Interface Science, 2003, 261,547.
- [43] Bremmell K E, Dunstan D E, Scales P J, et al. J Colloid and Interface Science, 2002, 247,303.

- [44] Svanberg C, Bergman R, Björsson L, et al. *Electrochimica Acta*, 2001, 46,1447.
- [45] Bloomfield V A, Lim T K. *Quasi-elastic laser light scattering*, Ch.19, Academic press, new york, 1978.
- [46] High M S, Painter P C, Coleman M M. *Macromolecules*, 1992, 25,797.
- [47] Lin X, Zhang H. *Electrochimica Acta*, 1996, 41,2019
- [48] Shen Y, Wu P. *J Phys Chem B*, 2003, 107,4224.
- [49] Costa L, Bracco P, Brand del Prever E, et al. *Biomaterials*, 2001,22,307.
- [50] Sahlin J J, Peppas N A. *Macromolecules*, 1996, 29,7124.
- [51] Zhang K, Wu X Y. *Biomaterials*, 2004, 25,5281.
- [52] Baker J P, Siegel R A. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17,409.
- [53] Grassi M, Colombo I, Lapasin R. *J Controlled Release*, 2001,76,93.
- [54] Bell C L, Peppas N A. *J Controlled Release*, 1996, 39,201.
- [55] Peppas N A, Wright S L. *Eur J Pharm biopharm*, 1998, 46,15.
- [56] Ye X, Farinha J P S, Oh J K, et al. *Macromolecules*, 2003, 36,8749.
- [57] McCain K S, Schluesche P, Harris J M. *Anal Chem*, 2004, 76,939.
- [58] Lead J R, Starchev K, Wilkinson K J. *Environ Sci Technol*, 2003, 37,482.
- [59] Ramanujan S, Pluen A, McKee T D, et al. *Biophys J*, 2002, 83,1650.
- [60] Russell R J, Axel A C, Shields K L, et al. *Polymer*, 2001, 42,4893.
- [61] Pluen A, Netti P A, Jain R K, et al. *Biophys J*, 1999, 77,542.
- [62] Cleary J, Bromberg L E, Magner E. *Langmuir*, 2003, 19,9162.
- [63] Hyk W, Karbacz M, Stojek Z, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108,864.
- [64] Ma C, Zhang W, Ciszewska M. *J Phys Chem B*, 2001, 105,10446.
- [65] Beddow J A, Peterson I R, Heptinstall J, et al. *J Electroanal Chem*, 2003, 544,107.
- [66] Ruiz-Bevia F, Fernandez-Sempere J, Colom-Valiente J. *AIChE J*, 1989, 35,1895.
- [67] Tyrell H T V, Harris K R. *Diffusion in liquids*. Butterworths, London, 1984.
- [68] Mattisson C, Roger P, Jonsson B, et al. *J Chromatogr B*, 2000,743,151.
- [69] Ragulskis M, Palevicius A, Ragulskis L. *Intern J Num Meth Eng*, 2003, 56,1647.
- [70] Zhang X, Hirota N, Narita T, et al. *J Phys Chem B*, 1999, 103,6069.
- [71] Hirota N, Kumaki Y, Narita T, et al. *J Phys Chem B*, 2000, 104,9898.
- [72] Weng L, Lu Y, Zhang L, et al. *Anal Chem*, 2004, 76,2807.
- [73] Weng L, Zhou X, Zhang X, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23,968.
- [74] Aminabhavi T M, Hariapur S F, Balundji R H, et al. *Polymer*, 1998, 39,1067.
- [75] Burke M D, Park J O, Srinivasarao M, et al. *Macromolecules*, 2000, 33,7500.

Progress in the Research of the Molecular Diffusion in Hydrogels

WENG Li-hui, XU Jian^{*}, LIANG Song-miao, ZHANG Li-na, ZHANG Xiao-li

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*;

2. *Department of Polymer, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

Abstract: The international researches and developments of molecular diffusion behavior in hydrogels, concerning with theoretic models and experimental methods, were reviewed in this paper. The theoretical models consist of three categories: free volume, hydrodynamic, and obstruction effect models. The experimental methods were divided into two kinds, including intermittent and in-situ method.

Key words: Hydrogel; Diffusion; Diffusion coefficient