

УДК 532 + 536

Особенности диффузии в гелях*

Б.Г. Покусаев, С.П. Карлов, А.В. Вязьмин, Д.А. Некрасов

Московский государственный машиностроительный университет

E-mail: pokusaev2005@yandex.ru

Для изучения особенностей диффузии в гелях использован оптический метод, позволяющий в режиме реального времени визуализировать распространение вносимых в них примесей. Показано, что разложение в спектр отраженного излучения оптического диапазона позволяет получить дополнительную информацию не только о характере диффузионного распространения примеси, но и о состоянии самого геля. Были исследованы гели различной плотности и разного времени жизни, на основании чего установлено сильное влияние этих параметров на скорость процесса диффузии. Выявлено принципиальное различие скоростей диффузии в гелях истинных растворов и растворов, содержащих наночастицы. Экспериментально обнаружено явление анизотропии при объемной диффузии примесей в гелях, предложено физическое объяснение этого явления.

Ключевые слова: гели, оптические методы, диффузия, наночастицы, старение, анизотропия.

Введение

Обычно под гелями понимают дисперсную систему, в которой дисперсионная среда является жидкой, а дисперсная образует пространственную структурную решетку за счет межмолекулярного взаимодействия в местах контакта. Гелям присущи такие специфические свойства, как способность сохранять свою структуру, пластичность, упругость и тиксотропия, т. е. способность в изотермических условиях восстанавливать свою структуру после механического разрушения. При этом указанные свойства, в том числе потеря текучести, достигаются при массовом содержании в гелях дисперсной фазы от нескольких процентов до долей процента. Гели подвержены старению с течением времени, т. е. изменению своих физико-химических свойств в результате переконденсации или перекристаллизации, в том числе с выделением жидкой фазы за счет уплотнения структурной решетки [1, 2].

Все вышесказанное делает гели интересными для практического использования в технике и технологиях. Они широко применяются при производстве полимеров, катализаторов, сорбентов, мембранных фильтров, промысловых буровых растворов, косметических и фармацевтических препаратов [3, 4]. В настоящее время особо актуальна перспектива использования гелей в регенеративной медицине для выращивания различных биологических тканей, включая стволовые клетки, вне организма [5, 6]. При этом капиллярная сеть предназначается для доставки с помощью культуральной жидкости

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (шифр проекта 7.7787.2013) и РФФИ (проекты № 11-08-00368_a и № 12-08-31243 мол_a).

питательных веществ к отдельным клеткам, а также для удаления продуктов их метаболизма. Одним из вариантов решения этой проблемы является создание искусственных гидрогелевых матриц со сложной пространственной системой микроканалов, что предполагает постановку и решение фундаментальных задач изучения явлений переноса в микро- и нанопористых системах таких гидрогелевых матриц [7].

Если процессы диффузии и теплопроводности в макрообъемах исследованы весьма подробно [8–10], то в силу особой специфики эти процессы в микропористых и микроканальных телах требуют более подробного рассмотрения [11–16]. Близкие по физической природе проблемы имеют место при изучении теплопереноса в структурированных пористых телах (см., например, [17]). Важнейшими особенностями, проявляющимися в процессах переноса в гелях, является их нестационарность и анизотропия, обусловленные самой природой, структурой и поведением среды, в которой происходит перенос [18]. В таких системах принципиальным становится влияние размера переносимых частиц в сравнении с внутренним масштабом микроканалов в среде переноса [19].

Для решения проблем, связанных с изучением процессов переноса в микросистемах, широко используются оптические методы [20]. С их помощью, например, удалось получить данные об особенностях гидродинамических течений при вытеснении нефти водой [21], физико-химических механизмах возникновения межфазной неустойчивости в процессе хемосорбции и особенностях возникновения микротечений на краевом мениске смачивания [22, 23]. Оптические методы позволяют визуализировать сам процесс переноса в режиме реального времени, понять его физико-химическую специфику, получить прямые данные о значениях макрокинетических коэффициентов переноса, а в некоторых случаях связать их значения с параметрами, характеризующими внутреннюю структуру среды переноса.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование диффузионного переноса в гелях с помощью оптических методов. Для этого рассматриваются оптические особенности исходных растворов, а также самих гелей различной плотности и разного времени жизни. Представляется важным на основе экспериментов установить взаимосвязь скорости переноса примесей в геле с его локально-временным состоянием, поскольку гель является средой, изменяющей свои свойства со временем. Гель является микропористой средой, поэтому очевидно различие в скорости диффузии примесей истинных растворов и растворов, содержащих наночастицы. Однако разница в скорости диффузии таких примесей до сих пор не исследована. Наконец, оптические методы можно использовать для исследования анизотропии структуры гелей путем визуализации неравномерности диффузионного переноса примеси, что позволит дать этому явлению физическое объяснение.

Объекты и методы исследования

Для изучения особенностей процессов диффузии в плоском диффузионном слое использовались гели на основе соли кремниевой кислоты. Синтезировались гели разной плотности. Для этого исходный концентрированный раствор силиката натрия разбавляли дистиллированной водой до плотностей 1,04, 1,068, 1,09 г/см³. Гелеобразующую смесь синтезировали добавлением к раствору соляной кислоты, доводя смесь до нужного значения pH в интервале 3,5–4,5. Контроль плотности водного раствора силиката натрия проводился рефрактометрическим методом путем измерения показателя преломления с помощью рефрактометра Аббе. Как будет показано в дальнейшем, такая незначительная разница в исходной плотности жидкого раствора силиката натрия в воде приводит к различию в свойствах формирующегося геля (оптических и диффузионных). Поскольку структура геля может меняться со временем, для изучения влияния таких изменений на процессы переноса, использовались как свежеприготовленные гели, так и «старые», имеющие время жизни не менее 24 часов.

Для исследования влияния микроструктуры геля на процессы диффузии в плоском слое в качестве примесей выбирались три принципиально отличные по физико-химическим свойствам вещества. Одно из них — водный раствор марганцовокислого калия KMnO_4 , являющийся «истинным» раствором, т. е. представляющий собой смесь на молекулярном уровне. Другое — водные чернила, представляющие водную взвесь наночастиц широкого дисперсионного состава. Третье — чернила для струйного принтера — взвесь наночастиц узкого дисперсионного состава в органическом растворителе метилэтилкетоне. Все эти вещества являются инертными по отношению к гелю, т. е. их перенос в геле никак не отражается на его свойствах.

Для изучения диффузии в объеме исследовались образцы гидрогелей на основе гиалуроновой кислоты, модифицированной кросслинкером, в качестве которого, например, могут использоваться альфа-, омега-диамины. Кросслинкер, обеспечивая дополнительные химические связи между различными молекулами полимера, входящего в состав гидрогелевой матрицы, создавал особую объёмную структуру. В качестве оптического индикатора — переносимого вещества — применялся водный раствор красителя, инертного по отношению к гелю.

Оценка коэффициента диффузии переносимого в геле вещества проводилась оптическим методом. Его выбор обусловлен тем, что оптические методы характеризуются высокой точностью, бесконтактностью и информативностью. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Она представляла собой микроскоп с осветительной системой, оснащенный устройством размещения и перемещения кюветы с образцом геля. Возможна установка дополнительной, внешней по отношению к кювете, камеры с иммерсионной жидкостью, что позволяет уменьшить влияние кривизны стенок кюветы. Цифровая камера микроскопа фиксировала двигающуюся в объеме геля границу переносимого вещества. На установке фиксировались как плоский фронт двигающейся границы переносимого вещества, так и сферический фронт от точечного источника. Последний вариант необходим для оценки свойств диффузионной анизотропии в гелях.

Определение коэффициентов диффузии основано на измерении распределения концентрации переносимого вещества по расстоянию, т. е. по динамике перемещения изоконцентрационных плоскостей. Это так называемый метод движущихся границ, в котором определение коэффициента диффузии основано на измерении скорости продвижения плоскости с постоянной концентрацией диффузанта вглубь гелевой матрицы [24]. Для оценки порядка величины коэффициента диффузии использовалась формула

$$D = x^2 / (\alpha t), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, x — смещение плоскости постоянной концентрации, t — время, α — коэффициент, учитывающий взаимодействие диффундирующего вещества со средой (при дальнейших расчетах выбиралось $\alpha = 6$).

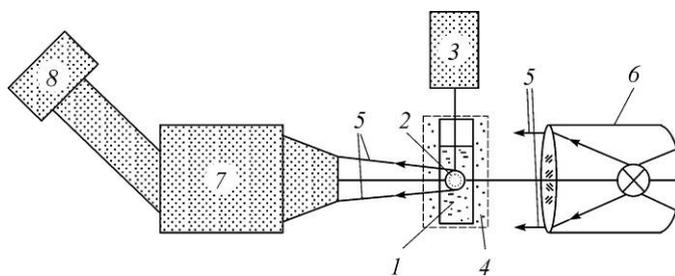


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — кювета с образцом геля, 2 — движущаяся граница индикатора, 3 — система подачи индикатора, 4 — устанавливаемая кювета с иммерсионной жидкостью, 5 — световые пучки, 6 — осветительная система, 7 — микроскоп, 8 — цифровая камера.

Результаты и обсуждение

На первом этапе были измерены показатели преломления растворов силиката натрия при разных концентрациях соответствующих гелей. Измерения проводились при температуре 21 °С. С помощью полученных данных контролировалась воспроизводимость состояния геля при измерениях. Результаты показаны на рис. 2. Видно, что по своей величине показатель преломления для раствора выше, чем для приготовленного из него геля. Это связано с изменением молекулярной структуры силиката натрия и возникновением структурной решетки, обеспечивающей состояние этого вещества в форме геля. Кроме того, для геля заметно более медленное по сравнению с раствором увеличение показателя преломления с ростом плотности.

Зависимость коэффициентов преломления от плотности геля приводит к выводу о различии спектров пропускания и отражения образцов гелей от их плотности, что может служить основанием для разработки метода спектрального анализа их внутренней структуры.

На рис. 3 приведены фотографии одного из фрагментов (соответствующих одному и тому же моменту времени) положения концентрационного фронта в плоской кювете при вертикальном диффузионном движении различных примесей через гель, образованный силикатом натрия, с концентрацией 1,04 г/см³. Слева направо отображены случаи диффузии KMnO₄, чернил для принтера, водных чернил. Процесс диффузии во всех трех кюветах был начат одновременно. Из рис. 3 следует, что диффузия раствора KMnO₄ в геле происходит наиболее быстро, диффузионное размытие границы раздела ярко выражено, визуальное протекание процесса диффузии протекает в соответствии с классическими представлениями о его динамике. Диффузия обоих видов чернил в геле идет с близкими скоростями, однако если размытие границы раздела у водных чернил заметно, то чернила для принтера имеют четко выраженную границу, что, вероятно, связано с наличием в них органического вещества, обеспечивающего формирование межфазной границы за счет поверхностного натяжения.

Используя полученные экспериментальные данные по скорости диффузии и метод изоконцентрационных плоскостей, на основе соотношения (1) получаем оценку коэффициентов диффузии для исследованных веществ: коэффициент диффузии KMnO₄ в геле составляет $2,9 \times 10^{-9}$ м²/с, принтерных чернил — $1,1 \times 10^{-9}$ м²/с и водных чернил — $0,96 \times 10^{-9}$ м²/с. Различие в коэффициентах

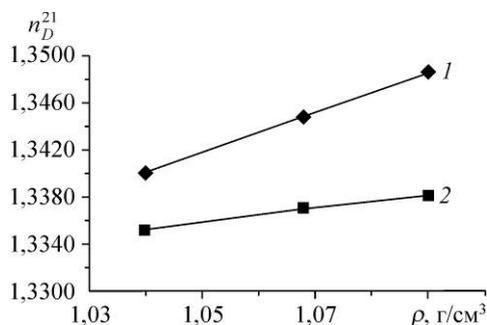


Рис. 2. Показатели преломления растворов силиката натрия и соответствующих гелей.

1 — жидкий раствор, 2 — новый гель соответствующей плотности.

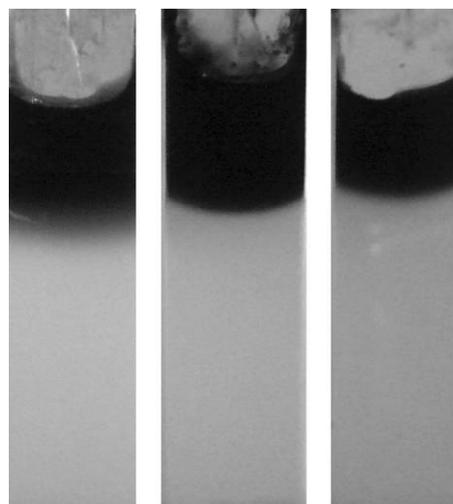


Рис. 3. Положение концентрационного фронта в плоской кювете при вертикальном диффузионном движении примесей через гель. Слева направо: KMnO₄, чернила для принтера, водные чернила.

диффузии истинного раствора (KMnO_4) и взвеси наночастиц (чернила) обусловлено прежде всего размерами переносимых частиц, которые определяют условия их взаимодействия со структурной решеткой геля.

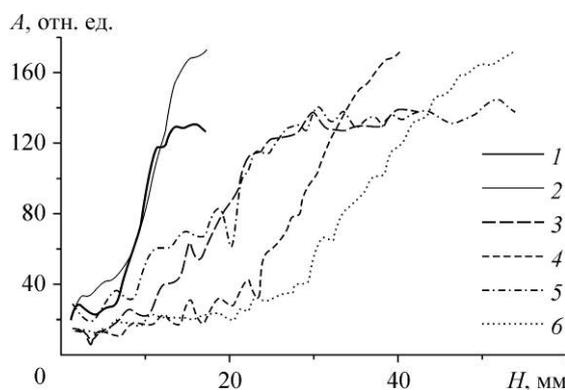
Из соотношения Эйнштейна [10] для коэффициента диффузии броуновской частицы, а взвешенные в жидкости наночастицы приближенно можно рассматривать таковыми, следует, что их коэффициент диффузии обратно пропорционален гидродинамическому сопротивлению при движении частицы в вязкой жидкости. Учитывая, что размер наночастиц в чернилах приблизительно равен порядку размера структурной решетки геля (а возможно и больше), эта сила сопротивления может быть весьма велика и препятствовать движению частиц в геле (на молекулярном уровне при диффузии KMnO_4 это сказывается лишь на величине соответствующего коэффициента переноса за счет снижения подвижности молекул).

При диффузии водных чернил в геле распространяются лишь наночастицы самой мелкой фракции. Тем не менее, движение окрашенного фронта принтерных чернил в эксперименте также имеет место. Возможное объяснение этого заключается в следующем. Присутствует диффузия свободных молекул воды из геля в органическую фазу. В результате под межфазной границей за счет перехода воды в другую фазу может образовываться локальное осмотическое разряжение. Это, с одной стороны, приводит к появлению дополнительной движущей силы переноса в виде избыточного давления в органической фазе, которое будет способствовать движению межфазной границы вместе с наночастицами красителя вглубь геля, с другой стороны, возможно изменение структуры геля вблизи межфазной границы с переходом структурной решетки в более рыхлое состояние.

Обычное визуальное наблюдение за состоянием диффузионного фронта позволяет изучить процесс только качественно. Более точным является эксперимент по определению относительной интенсивности пропускания (поглощения) белого света при прохождении его через гель и диффундирующее вещество. Однако поскольку входящие в рассматриваемую систему вещества обладают различными коэффициентами поглощения света по спектру, представляется важным проведение таких измерений относительного поглощения для света различных длин волн. Полученные результаты для диффузии KMnO_4 в геле из силиката натрия приведены на рис. 4, показана динамика изменения спектров пропускания при движении фронта диффундирующего компонента в различных точках образца геля. Спектральные исследования показали, что измерение диффузии в геле методом движущейся границы для различных длин волн зондирующего излучения дает разные значения коэффициента диффузии этого компонента, что может указывать на селективное взаимодействие диффундирующего компонента со структурными элементами силикагеля. Таким образом, регистрация спектров пропускания образцов силикагелей может быть

Рис. 4. Спектральные кривые движения фронта переносимого вещества в геле во времени. По оси абсцисс отложено расстояние от первоначального положения фронта диффундирующего вещества вглубь геля (справа гель, слева раствор), мм; по оси ординат — относительная интенсивность пропускаемого света заданной длины волны A (полному пропусканию соответствует значение 256, полному поглощению — 0).

Положение фронта диффузии: 1, 2 — начальное, 3, 4 — промежуточное, 5, 6 — конечное. Длины волн: 1, 3, 5 — красного цвета, 2, 4, 6 — зеленого цвета.



использована для исследования и контроля динамики сорбционных особенностей гелевой матрицы при исследовании многофазных многокомпонентных фильтрационных потоков.

Как уже упоминалось ранее, гель не является установившейся структурой. В нем постоянно идут процессы переконденсации с изменением и уплотнением структурной решетки, т.е. среда, в которой происходит диффузия, со временем меняет свои свойства — гель стареет. Поэтому нельзя говорить о коэффициентах переноса в гелях вне времени. Для экспериментального подтверждения этого факта были проведены измерения коэффициента диффузии KMnO_4 в гелях на основе силиката натрия различной плотности и разного времени жизни (нового и выдержанного в течение суток). Соответствующие результаты приведены на рис. 5. Из него следует, что коэффициенты диффузии уменьшаются как с ростом плотности геля (что ожидаемо за счет уплотнения структурной решетки), так и с увеличением его времени жизни. При протекании релаксационных процессов структурная решетка также изменяется и уплотняется.

Рассмотрим диффузию в меняющемся по своей структуре геле. Полагаем, что за счет переконденсации в нем образуются локальные застойные зоны, в которых некоторое время не происходит обмена диффундирующего вещества с окружающей средой и его концентрация в них остается постоянной. Это характерное время релаксации геля τ , которое характеризует продолжительность внутренних процессов перестройки его структурной решетки.

Для такой модели диффузии нестационарное одномерное уравнение диффузионного переноса в геле может быть записано в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - K(C - C|_{t-\tau}), \quad (2)$$

где C — концентрация переносимого вещества, t — текущее время, x — продольная координата, D — коэффициент диффузии переносимого вещества в жидкой фазе геля. Средний по объему и времени τ коэффициент обмена между зонами с характерной и уплотненной структурной решеткой K зависит от плотности геля (через нее может зависеть от текущего времени диффузии t), объемной доли геля с уплотненной структурой, коэффициента диффузии D и масштаба возникающих уплотненных структур. Таким образом, величина K , так же как и τ , является характеристикой внутренней структуры геля. Заметим, что значение концентрации в последнем слагаемом уравнения (2) берется при $t - \tau$, т.е. на момент времени образования застойной зоны, которая в текущий момент разрушилась и отдает накопленное вещество.

Считая величину времени релаксации малой (что является для гелей совсем не обязательным условием), разложим $C|_{t-\tau}$ в ряд по t и ограничимся только двумя главными членами разложения, получим

$$C|_{t-\tau} = C(t) - \tau \frac{\partial C}{\partial t} + \dots \quad (3)$$

Подстановка (3) в уравнение (2), приводит к уравнению

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4)$$

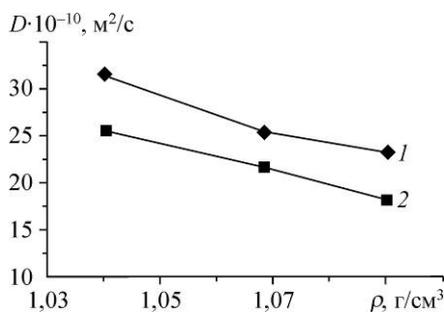


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии ($D \cdot 10^{-10}$ м²/с) в геле силиката натрия от его плотности (ρ , г/см³) при старении геля. 1 — новый гель, 2 — старый гель.

где

$$D_{\text{эф}} = \frac{D}{1 + K\tau}. \quad (5)$$

Подобное соотношение для коэффициента диффузии в гелях было предложено в работе [15] из феноменологических представлений. В выражение (5) для коэффициента диффузии в гелях входит единый комплекс величин $K\tau$, который характеризует внутреннюю структуру геля и может быть вычислен из приведенных экспериментальных данных. Таким образом, на основе оптического спектрального изучения диффузионных процессов в гелях может быть получена информация о динамике изменения их внутренней структуры.

Заметим, что соотношение (5) получается только для малых времен релаксации τ , когда это условие не выполняется, необходимо рассматривать обратную задачу диффузии на основании уравнения (2). В этом случае параметры K и τ сами являются функциями текущего времени t , для их временной интерполяции могут быть использованы экспоненциальные зависимости. По мере старения геля времена релаксации будут увеличиваться, а коэффициенты обмена уменьшаться. Подчеркнем, что такая временная динамика присуща только диффузионным процессам переноса истинных растворов, при диффузии наночастиц в гелях временная зависимость коэффициентов может быть более сложной.

Одной из особенностей геля является его анизотропность, заключающаяся в отличии скорости диффузионного переноса вещества в различных направлениях. Для исследования этого явления в объем образца гидрогеля на основе гиалуроновой кислоты, модифицированной кросслинкером, с помощью шприца помещался инертный краситель. В этом случае диффузия красителя проходила в трехмерном пространстве. Каждые две минуты фиксировалось положение границы фронта красителя, что позволило с помощью видеосъемки получить двумерное изображение зависимости положения поверхностей изоконцентраций от времени. Фотография процесса диффузии и изображение временной зависимости положения границы приведены на рис. 6. Подробно данные эксперимента представлены в работе [18].

Путем обработки данных эксперимента для исследованных образцов гидрогелей с помощью формулы (1) получены следующие средние значения коэффициентов диффузии: в вертикальном направлении — $D_x = 0,41 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, в горизонтальном направлении — $D_y = 0,98 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Последнее значение коэффициента диффузии точно совпадает с результатом, полученным в работе [14] для этой среды. Анизотропия процесса диффузии объясняется анизотропией свойств геля, которые возникли из-за особенностей режима, при котором условия полимеризации в продольном направлении отличались от условий полимеризации в поперечном направлении. Вероятной причиной такого различия является наличие силы тяжести, которая приводит к оседанию частиц полимеризующегося геля и, как следствие, уплотнению его решетки в продольном направлении.

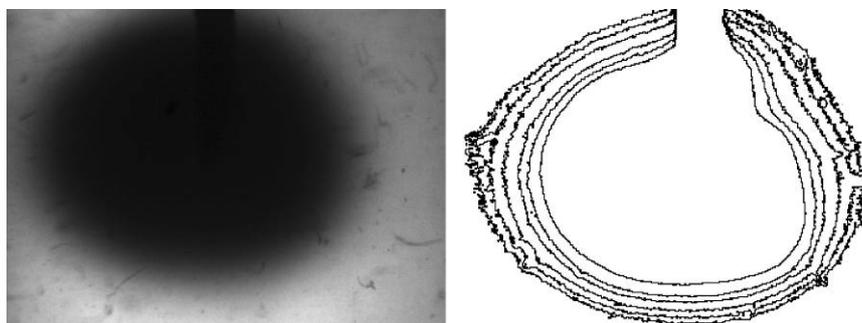


Рис. 6. Процесс диффузии и временная зависимость положения границы.

Слева — распределение красителя в объеме геля при трехмерной диффузии; справа — фиксированные во времени (через каждые две минуты) положения границы диффундирующего в объеме геля красителя.

Список литературы

1. Дерягин Б.В. Устойчивость коллоидных систем. Теоретический аспект // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 4. С. 675–721.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
3. Генниш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
4. Hilfer R. Transport and relaxation phenomena in porous media // Advances in Chemical Physics. 1996. Vol. XCII. P. 299–334.
5. Westrin B.A., Axelsson A. Diffusion in gels containing immobilized cells: a critical review // Biotechnology and Bioengineering. 1991. Vol. 38. P. 439–446.
6. Fang H., Wan R., Gong X., Lu H., Li S. Dynamics of single-file water chains inside nanoscale channels: physics, biological significance and applications // J. of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41. P. 103002.
7. Amsden B. Solute diffusion within hydrogels: mechanisms and models // Macromolecules. 1998. Vol. 31, No. 23. P. 8382–8395.
8. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
10. Philibert J. One and half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond // Diffusion Fundamentals. 2006. Vol. 4. P. 6.1–6.19.
11. Muhr A.H., Blanshard J.M.V. Diffusion in gels // Polymer. 1982. Vol. 23, July (Suppl.). P. 1012–1026.
12. Tan S., Dai H., Wu J. Optical investigation of diffusion of levofloxacin mesylate in agarose hydrogel // J. of Biomedical Optics. 2009. Vol. 14, No. 5. P. 050503/1–050503/3.
13. Fischer M., Dietzel M., Poulikakos D. Thermally enhanced solubility for the shrinking of a nanoink droplet in a surrounding liquid // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2009. Vol. 52. P. 222–231.
14. Kosztołowicz T., Dworecki K., Mrowczyński St. Measuring subdiffusion parameters // Physical Review E. 2005. Vol. 71. P. 041105-1–041105-11.
15. Lauffer M. Theory of diffusion in gels // Biophysical Journal. 1961. Vol. 1. P. 205–213.
16. Amsden B. Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models // Macromolecules. 1998. Vol. 31. P. 8382–8395.
17. Янковский А.П. Моделирование процессов теплопроводности в ортогонально армированных трубками гибридных композитах со связующим, дисперсно-упрочненным полимерными включениями // Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т. 18, № 1. С. 145–160.
18. Казенин Д.А., Карлов С.П., Некрасов Д.А., Покусаев Б.Г. Экспресс-анализ диффузионных свойств гелей для организации фильтрационных потоков в грунте // Экология и промышленность России. 2011. № 1. С. 13–15.
19. Ozturk S., Hassan Ya.A., Ugaz V.M. Interfacial complexation explains anomalous diffusion in nanofluids // Nano Letters. 2010. Vol. 10. P. 665–671.
20. Покусаев Б.Г., Казенин Д.А., Карлов С.П. Некоторые результаты иммерсионно-томографического движения пузырьков в затопленном зернистом слое // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38, № 6. С. 595–603.
21. Витовский О.В., Кузнецов В.В., Накоряков В.Е. Устойчивость фронта вытеснения и развитие языков в пористой среде // Известия АН СССР, Механика жидкости и газа. 1989. № 5. С. 101–106.
22. Кутепов А.М., Покусаев Б.Г., Казенин Д.А., Карлов С.П., Вязьмин А.В. Экспериментальные исследования межфазного массопереноса в системе газ-жидкость оптическими методами // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35, № 3. С. 227–231.
23. Karlov S.P., Kazenin D.A., Vyazmin A.V. The time evolution of chemo-gravitational convection on a brim meniscus of wetting // Physica A. 2002. Vol. 315, No. 1–2. P. 236–242.
24. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.

Статья поступила в редакцию 30 апреля 2013 г.