

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

На правах рукописи  
УДК 541.18

ДУХИН Андрей Станиславович

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ И БИОДИСПЕРСНЫХ  
СИСТЕМАХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЯХ

Специальность 02.00.11 - коллоидная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва- 1991



00778701 (U)

Работа выполнена в Отделе физико-химического института им. А. В. Богатского АН УССР, г. Киев

Официальные оппоненты:

- профессор, доктор химических наук Ю. М. Чернобережский
- доктор химических наук В. М. Муллер
- доктор физико-математических наук М. А. Воротынец

Ведущая организация: Ленинградский государственный университет

Защита состоится " " " 1991 г. в часов на заседании Специализированного совета Д-053.05.69 по химическим наукам в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119899, ГСП, г. Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан " " " 1991 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета  
кандидат химических наук

*В. Н. Матвиенко* В. Н. Матвиенко



Актуальность темы. Предметом данной работы является изучение дисперсных систем, в том числе и биодисперсных, т.е. содержащих живые биологические клетки. Биодисперсные системы выделены в отдельную группу вследствие того, что биологические клетки, входящие в их состав, существенно неравновесны по отношению к окружающей их дисперсионной среде, что принципиально отличает их от традиционных дисперсных микрообъектов.

Для обозначения многочисленных процессов, развивающихся в вышеуказанных системах, используется термин кинетические явления. Возможным альтернативным названием работы является "Электрокинетические и гравитокинетические явления в дисперсных и биодисперсных системах". Однако термин "гравитокинетические явления" в коллоидной химии не применяется, в связи с чем в работе используется обобщающий термин "кинетические явления". К этому классу относятся явления, обусловленные действием как поверхностных факторов (поверхностные и электрокинетические явления) так и объемных (пример - гравитационная коагуляция). Исследование кинетических явлений в контексте выявления роли поверхностных факторов является одним из центральных направлений коллоидной химии. Это следует, в частности, из определения этой науки, данного П.А.Ребиндером, как физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений.

Мотивация изучения кинетических явлений многообразна. Во-первых, получение новой информации в этой области вносит определенный вклад в фундаментальные основы коллоидной химии, поскольку изучение закономерностей этих явлений представляет собой одну из основных целей этой науки. Таким образом, изучение кинетических явлений относится к области фундаментальных исследований.

Во-вторых, кинетические явления позволяют получать информацию о структуре и свойствах поверхности. Это один из основных источников информации такого рода. Убедительным примером является электрофорез, широко используемый для получения информации об электроповерхностных свойствах поверхности, о параметрах двойного электрического слоя. Развитие теории кинетических явлений позволяет получать больше такого рода информации, а также уточнять ее. Это является серьезным стимулом развития работ в этом направлении.

В третьих, кинетические явления лежат в основе многочисленных технологических процессов, таких, например, как флотация, биотехнология, нанесение покрытий и крашение, водоочистка и др.. Углубление знаний о закономерностях кинетических явлений позволит оптимизировать уже существующие технологии и, возможно, разработать новые.



Примером последнего является создаваемая в настоящее время в ОЦС ФХИ АН УССР биотехнология обогащения руд, биотехнология водочистки.

Естественно, что кинетические явления давно привлекли внимание исследователей, работающих в области коллоидной химии. В изучении отдельных явлений как в теоретическом, так и в экспериментальном плане, достигнут значительный прогресс. Вместе с тем, в ряде случаев теоретическое описание либо вообще отсутствует, либо оно недостаточно для адекватной интерпретации эксперимента. Это характерно, например, для процессов коагуляции во внешних полях, электрическом и гравитационном.

Методологическая схема описания коагуляционного процесса, разработанная Смолуховским, Дерягиным, Фуксом, Овербеком и др., включает в себя три этапа: изучение парного межчастичного взаимодействия, расчет вероятности образования агрегатов и решение кинетического уравнения для функции распределения агрегатов по размерам. Реализация всей этой схемы в целом в теории ДДВО позволила дать адекватную интерпретацию экспериментальных данных о коагуляции лиофобных коллоидов. Между тем в теоретическом описании коагуляционных процессов во внешних полях такая полнота реализации методологической схемы не достигнута.

Так, практически все теоретические работы, посвященные исследованию электрокоагуляции, были выполнены на первом этапе парного межчастичного взаимодействия. Кроме этого существует несколько полумпирических моделей кинетики электрокоагуляции (Влодавец и Воробьева; Усьяров и Каплан; Войтылов, Какорин и Трусов). Расчет вероятности образования агрегатов частиц в электрическом поле и решение кинетического уравнения ранее никем не осуществлялись. В результате многочисленные теоретические работы, связанные с расчетом энергии парного межчастичного взаимодействия в электрическом поле (Штауфф, Красни-Эрген, Шилов и Эстрела-Льопис и др.), оказались оторванными от коагуляционного эксперимента, поскольку такой эксперимент дает информацию об изменении функции распределения агрегатов по размерам или ее моментов во времени.

Подобная ситуация имеет место и в теории гравитационной коагуляции. Здесь практически все теоретические работы были посвящены расчету вероятности образования агрегата. Анализ влияния гравитационного поля на парное межчастичное взаимодействие проводился для одного частного случая - для флотации (Дерягин, Духин и Рулев). Развита в этом случае теоретическая модель пригодна при внесении

некоторых модификаций и для описания парного взаимодействия в гравитационном поле химически однородных дисперсных систем. Однако авторы теории флотации не использовали ее для этих целей, вследствие чего до сих пор отсутствует теоретическое объяснение ряда особенностей коагуляции суспензий, отмеченных Кройтом.

Кинетические явления, связанные со взаимодействием частица - поверхность, также в некоторых теоретических аспектах охарактеризованы не полностью. В частности это касается явления адагуляции, т.е. взаимодействия дисперсной частицы с поверхностью в области действия поверхностных сил. Термин введен Дерягиным с целью отразить различие между процессом взаимодействия и термодинамически равновесным состоянием, для обозначения которого используется термин адгезия. Существует несколько возможностей экспериментального изучения адагуляции. Можно измерять величину потока частиц на поверхность, что применялось, например, Привом и Митчелом для изучения адагуляции во вторичном минимуме. Другая возможность заключается в измерении числа частиц, осевших на поверхность - классические эксперименты Бриллиуэна.

Кроме этого можно измерять время существования дисперсной частицы в поверхностном слое. Этот подход был реализован в экспериментах Усьярова и Равута. Однако оказалось, что для теоретической интерпретации этого эксперимента невозможно использовать теорию о достижении броуновской частицей границы, разработанную Смолуховским для интерпретации экспериментов Бриллиуэна. Теория Смолуховского развита в предположении, что положение частицы в начальный момент времени можно указать абсолютно точно. Это предположение несправедливо в том случае если изучается движение броуновских частиц в тонких слоях. Неизбежная неопределенность в определении начального момента времени порождает неопределенность в определении начального положения частицы. Вследствие этого для тонкого граничного слоя оказывается невозможным задавать начальное положение частиц. Поэтому для интерпретации экспериментов Усьярова и Равута необходимо развить асимптотическую теорию кинетики адагуляции.

Существенное воздействие на адагуляцию может оказывать внешнее электрическое поле. Это обстоятельство широко используется в различных процессах электроосаждения, формирования электрофоретических покрытий. Одним из основополагающих факторов, определяющих закономерности электроосаждения, является повышение концентрации электролита в диффузионном слое токопроводящей поверхности. Соглас-

но электрохимической теории электроосаждения, предложенной Козлмансом и Овербеком, повышение концентрации в этом слое приводит к коагуляции дисперсных частиц. Однако, помимо коагуляционных процессов, градиент концентрации электролита в диффузионном слое будет влиять и на транспортные процессы, что осталось вне поля зрения авторов электрохимической теории. Между тем аномальное движение дисперсных частиц вблизи электродов наблюдалось в экспериментах Нижника и Ульберг. Для интерпретации этих экспериментов необходимо создать теорию движения дисперсных частиц в диффузионных слоях, где на них действуют две термодинамические силы - электрическая и концентрационная. От классического диффузиофореза это движение отличается тем, что управляющей силой является не концентрационная, а электрическая.

Недостаточность теоретического описания кинетических явлений наблюдается сейчас и для биодисперсных систем. Здесь наибольший интерес представляет взаимосвязь между процессами жизнедеятельности клеток и закономерностями электроповерхностных явлений. Экспериментально такая взаимосвязь для электрофореза была обнаружена в работах Цоной и Томова; Рэдмана с соавт.; Камо с соавт.; Еременко, Будкера и Беккера; Гирфановой и Чернобережского; Ульберг, Марочко и Полищук. Для адсорбции - в работах Октябрьского с соавт.; Ульберг, Марочко и Полищук; для гетерокоагуляции - в работах Поля с соавт.; Карамушки с соавт..

Между тем, существующие в настоящее время теории двойного слоя (ДС) клеток никак не отражают наблюдаемого влияния процессов жизнедеятельности на электроповерхностные свойства клеток. Соответственно оказывается невозможным дать теоретическую интерпретацию вышеуказанным экспериментам, что и обуславливает актуальность создания такой теории ДС клеток, а также теории кинетических явлений в биодисперсных системах, которые бы учитывали взаимосвязь между биоэнергетикой клетки и ее электроповерхностными свойствами.

Цель работы. В свете вышесказанного целью настоящей работы является теоретический анализ экспериментально наблюдаемых закономерностей некоторых кинетических явлений в дисперсных и биодисперсных системах, а также прогнозирование ранее неизвестных закономерностей эволюции этих систем.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Создание кинетической теории адагуляции, предназначенной для интерпретации экспериментов по измерению времени существования

обратимого адагуляционного контакта.

2. Изучение движения дисперсных частиц в диффузионных слоях, формирующихся около токопроводящих поверхностей в постоянном и переменном электрическом поле.

3. Теоретическое исследование механизмов парного взаимодействия диэлектрических частиц в электрическом поле, направленное на выявление роли концентрационной поляризации двойного слоя.

4. Обоснование концепции биоспецифического механизма формирования двойного слоя живой биологической клетки, отражающего связь ее электроповерхностных свойств с процессами жизнедеятельности.

5. Теоретическое обоснование возможности существования электрокинетических явлений, характерных именно для суспензий биологических клеток, на базе концепции биоспецифического ДС.

6. Развитие теории кинетики коагуляции дисперсных и биодисперсных систем в слабом электрическом поле для определения относительного вклада в этот процесс отдельных механизмов парного взаимодействия.

7. Исследование влияния гравитационного поля на парное межчастичное взаимодействие с целью объяснения аномальной устойчивости суспензий по отношению к коагуляции в дальней потенциальной яме.

8. Теоретический анализ кинетики коагуляции в области перехода от броуновской к гравитационной с целью определения, в частности, границ применимости теории броуновской коагуляции.

Научная новизна. Созданы теоретические модели, позволяющие впервые дать интерпретацию экспериментально наблюдаемым закономерностям ряда кинетических явлений. Показано, что непосредственное влияние электродиффузионных полей обуславливает в ряде случаев закономерности поступательного и относительного движения дисперсных частиц в электрических полях, а также взаимосвязь биоэнергетических и электрокинетических явлений в суспензиях живых биологических клеток. Дано объяснение аномальной устойчивости суспензий по отношению к коагуляции во вторичном минимуме путем введения седиментационно-гидродинамического фактора устойчивости. Определены границы применимости теории броуновской коагуляции, а также построена асимптотическая теория кинетики адагуляции.

Результаты, выносимые на защиту:

1. Построена кинетическая теория адагуляции, согласно которой асимптотика распределения времен существования адагуляционного обратимого контакта описывается экспоненциальной функцией.

2. Теория движения дисперсных частиц в диффузионных слоях токопроводящих поверхностей в постоянном и переменном электрическом поле

3. Теория парного межчастичного взаимодействия диэлектрических частиц в постоянном и низкочастотном электрическом поле, отражающая влияние концентрационной поляризации ДС, что достигается путем введения новых механизмов парного взаимодействия (концентрационный и взаимный электрофорез), а также обобщением теории известного ранее электрогидродинамического механизма.

4. Концепция и теоретическая модель биоспецифического механизма формирования двойного электрического слоя клеток, отражающего взаимосвязь между процессами жизнедеятельности клеток и их электроповерхностными свойствами.

5. Теория поляризации клеток в постоянном и низкочастотном электрическом поле, посвященная расчету из квазиравновесного потенциала, и развитие на ее основе представления о нелинейном электрофорезе клеток и электрогидродинамическом механизме парного взаимодействия.

6. Кинетическая модель коагуляции дисперсных и биодисперсных систем в слабом электрическом поле.

7. Седиментационно-гидродинамический фактор агрегативной устойчивости суспензий и микрогетерогенных дисперсий, отражающий влияние гравитационного поля на парное взаимодействие в этих системах.

8. Кинетическая модель коагуляции в переходной области от броуновской коагуляции к гравитационной.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 9 Международных конференциях: 8-ой и 9-ой Конференциях по поверхностным силам, Москва, 1985, 1990. 5-ой Конференции по коллоидной химии, Балатонфьред, 1988. 4-ый Фрумкинский симпозиум "Биоэлектрохимия сегодня и завтра", Москва - Суздаль, 1988. Конференция по электрокинетическим явлениям, Дрезден, 1989. Конференция "Свойства жидкости в малых объемах", Киев, 1989, 1990. II-й Европейский конгресс по химии поверхности, Берлин, 1990. Конференция "Прикладная клеточная биофизика", Ростов, 1990.

Результаты работы были доложены на 14 Всесоюзных конференциях и семинарах: Всесоюзный семинар по электроповерхностным явлениям и мембранным процессам, Киев, 1982, 1985 - 1989. 3-е Всесоюзное совещание по электродиализу, Батуми, 1984. Совещание "Кинетика гетерогенного массообмена в ионообменных и биологических системах", Пущино, 1986, 1987. 2-я Всесоюзная конференция "Математические и вычислительные методы в биологии", Пущино, 1987. Всесоюзный семинар "Физика поверхности", пос.Эльбрус, 1988. Всесоюзная конференция по коллоидной химии природных дисперсных систем, Канев, 1987. Всесоюзная

сессия памяти А.В.Думанского, Киев, 1989. Всесоюзная конференция по биоэлектрохимии, Урмала, 1990.

Результаты работы были также доложены на семинарах в Московском, Ленинградском и Вильнюсском университетах, Институтах физической химии и электрохимии АН СССР, Институтах теоретической физики и технической теплофизики АН УССР.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 39 печатных работ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, основных результатов. Объем работы - 240 страниц, из них 183 основного машинописного текста, 14 рисунка, 6 таблиц. Список литературы включает 281 наименование.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Методология описания кинетических явлений в дисперсных и биодисперсных системах.

Методологическая схема описания кинетических явлений в дисперсных системах, разработанная Смолуховским, Дерягиным, Овербеком, Дукиным, Шиловым и др., базируется на синтезе термодинамики необратимых процессов, гидродинамики, химической кинетики и физической химии граничных слоев. На первом этапе осуществляется параметризация дисперсной системы, в которой согласно термодинамическому правилу фаз выделяют континуальную дисперсионную среду и дисперсную фазу. В данной работе объектом исследования являются дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, что и определяет специфику их параметризации.

Математическая модель, позволяющая описывать все многообразие кинетических явлений в дисперсных системах, представляет собой систему эвристических интегро-дифференциальных уравнений с соответствующими граничными и начальными условиями. Естественно, в общем виде ее реализовать невозможно. Существенное упрощение математической модели данного кинетического явления возможно в том случае, если оно обусловлено либо только поступательным движением дисперсных частиц, либо только их движением друг относительно друга. В первом случае говорят о явлениях переноса, во втором - о коагуляционных эффектах.

Соответствующим образом построена данная глава и вся диссертация в целом. Первый параграф данной главы посвящен параметризации дисперсной системы и основной системе интегро-дифференциальных уравнений, описывающих кинетические явления в ней. Во втором параграфе

сформулирован упрощенный вариант этой системы для явлений переноса и дан обзор основных результатов, полученных в этой области ранее для таких явлений как электрофорез, диффузиофорез, диэлектрофорез, диполофорез, нелинейный электрофорез. В третьем параграфе приведен аналогичный материал, касающийся таких эффектов как броуновская коагуляция, электрокоагуляция, гравитационная коагуляция. Отметим, что в обзорной части этой главы акцент делался на те работы, результаты которых использовались в дальнейшем при решении поставленных задач. Представить в рамках данной работы полный обзор всех исследований, посвященных вышеуказанным кинетическим явлениям, не представляется возможным.

Глава 2. Асимптотическая теория кинетики адагуляции.

Создание кинетической теории адагуляции инициировано экспериментальными работами Ревута, Усьярова, в которых измерялось время жизни дисперсных частиц в тонком приповерхностном слое, толщина которого определялась глубиной фокусировки микроскопа. Система подбиралась таким образом, что взаимодействие частиц с поверхностью осуществлялось во вторичном минимуме, в связи с чем оно было обратимым.

Естественно, чем глубже вторичный минимум, тем больше находится частица в приповерхностном слое. Следовательно, время жизни частицы в приповерхностном слое несет информацию о поверхностных силах, обуславливающих взаимодействие частицы с поверхностью. Для получения этой информации необходимо создать теоретическую модель, связывающую характеристики поверхностных сил с функцией распределения случайной величины - времени жизни частицы в поверхностном слое.

Плотность вероятности нахождения частицы в течение времени  $t$  у плоской поверхности в зоне толщиной  $H$  при условии, что в момент времени  $t + dt$  она покинет эту зону  $W(t)$  можно рассчитать, зная плотность вероятности нахождения частицы в интервале  $(x, x + dx)$  в момент времени  $t$ , т.е.  $W(x, t)$ , используя соотношение

$$W(t) = \int_0^H W(x, t) dx \quad (1)$$

В теории броуновского движения показано, что функция  $W(x, t)$  должна удовлетворять уравнению сохранения, которое в одномерном случае, отвечающем данной геометрии системы, представимо в виде:

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{kT}{\beta_h(x)} \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + \frac{W(x, t)}{\beta_h(x)} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right] \quad (2)$$

где:  $\beta_h$  - гидродинамическая подвижность частиц, в общем случае зависящая от расстояния до поверхности  $x$  из-за гидродинамического взаимодействия,  $U$  - потенциальная энергия поверхностных сил,

$K$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Граничным условием на поверхности является ее непроницаемость для частиц, т.е. поток  $J$  при  $x=0$

$$J|_{x=0} = 0 \quad (3)$$

Для плоскости, удаленной на расстояние  $H$ , выполняется условие полного поглощения, что диктуется методикой проведения одночастичных экспериментов

$$W(x,t)|_{x=H} = 0 \quad (4)$$

Для полноты описания помимо граничных условий к уравнению (2) необходимо сформулировать начальное условие. Однако, оказывается, что это сделать невозможно, т.к. методика эксперимента не позволяет определить местонахождение дисперсной частицы в момент начала отсчета времени. Определение начального момента времени  $t=0$  осуществляется с некоторой погрешностью  $\Delta t$ , величина которой зависит, в частности, от реакции наблюдателя. В течение времени  $\Delta t$  броуновская частица может сместиться на некоторое расстояние  $\Delta x$ , величину которого можно оценить по формуле Эйнштейна  $\Delta x \approx \sqrt{D_{sp} \Delta t}$ , где  $D_{sp}$  - коэффициент броуновской диффузии. Для экспериментов Усырова и Ревута  $D_{sp} \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , поскольку использовались частицы радиусом

$\alpha = 115 \text{ нм}$ . Время можно считать приблизительно равным  $1 \text{ с}$ . В результате  $\Delta x \approx 1 \text{ мкм}$ . Такая величина  $\Delta x$  оказывается соизмеримой с толщиной зоны  $H$ , которая в данном эксперименте также равнялась приблизительно  $1 \text{ мкм}$ . Именно поэтому оказывается невозможным указать местоположение частицы в зоне толщиной  $H$  в тот момент времени, который мы условно с погрешностью  $\Delta t$  считаем начальным.

Вместе с тем система уравнений (1-4) позволяет определить асимптоту  $W(t)$ , которая оказывается экспоненциальной, т.е.

$$W(t) = \chi_a \exp[-\chi_a t] \quad (5)$$

причем в параметре  $\chi_a$  заключена информация о поверхностных силах а именно:

$$\chi_a^{-1} = \frac{6\pi\eta a}{kT} \int_0^H \exp\left[-\frac{U(x)}{kT}\right] dx \int_0^H \left(1 + \frac{a}{x}\right) \exp\left[\frac{U(x)}{kT}\right] dx \quad (6)$$

где  $\eta$  - динамическая вязкость дисперсионной среды.

Величину параметра  $\chi_a$  можно найти аппроксимируя данные эксперимента для  $W(t)$  в области больших времен экспонентой. Результат такой аппроксимации представлен на рис. 1, где точками обозначены данные эксперимента, приведенные в статье Ревута и Усырова (Колл. журн. 1981, т. 43, № 5, с. 1001). Параметр  $\chi_a$  оказался равным 0,55.

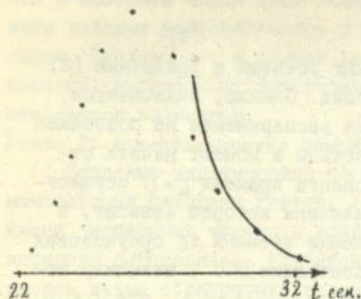


Рис. 1

Аппроксимация экспериментальных данных о распределении времени существования агрегационной связи полистирольных частиц с полистирольной поверхностью в растворе  $KCl$  с концентрацией  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> экспоненциальной функцией.

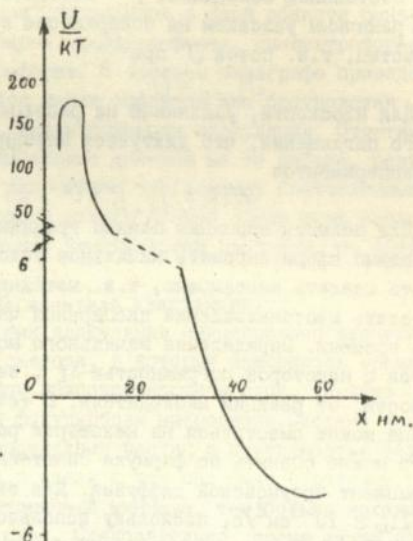


Рис. 2

Зависимость энергии взаимодействия полистирольных частиц с полистирольной поверхностью в растворе  $KCl$  с концентрацией  $C = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> от  $x$ . Потенциалы частицы и поверхности равны  $-43$  мВ, константа Гамакера  $A = 9 \cdot 10^{-20}$  Дж.

При известном параметре  $\gamma_d$  соотношение (6) можно рассматривать как уравнение, позволяющее вычислить одну из характеристик поверхностных сил. В области вторичного минимума  $U$  можно представить в виде суммы двух слагаемых  $U = U_m + U_e$ , где  $U_m$  - соответствует дисперсионным силам, а  $U_e$  - электростатическим.

Расчет  $U_m$  проводился по формуле

$$U_m(\tilde{x}) = -\frac{A^0}{6\tilde{x}} - \int_0^{\tilde{x}} \frac{A(x) - A^0}{6x^2} dx; \tilde{x} = \frac{x}{a} \quad (7)$$

где  $A(x-a)$  - константа Гамакера,  $x$  - функция Гамакера  $A(x) - A^0$  аппроксимировалась следующим двучленом:

$$[A(x) - A^0] \cdot 10^{20} [9x] = C_0 + C_1 \sqrt{x} \quad (8)$$

Такой подход к описанию дисперсионного взаимодействия позволяет учесть электромагнитное запаздывание, существенное в области вторичного минимума. Константы  $C_0$  и  $C_1$  подбирались таким образом, чтобы  $A(x) - A^0$  совпадала с результатами расчета Рабиновича и Чураева (Колл. журн. 1990, т. 52, № 2, с. 309). для симметричной системы полистирол - вода - полистирол. В результате  $C_0 = 1,1$ , а  $C_1 = -1,4$ .

Энергия электростатического взаимодействия  $U_e$  рассчитывалась по известной формуле:

$$U_e = \frac{16\pi\epsilon(kT)^2}{e^2} \epsilon h^2 \left[ \frac{e\psi_d}{kT} \right] e^{-\alpha x} \quad (9)$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды,  $e$  - заряд электрона,  $\psi_d$  - потенциал Штерна,  $\alpha^{-1}$  - дебаевский радиус экранирования.

Если предположить, что потенциалы  $\psi_d$  у частиц и плоскости одинаковы и известны (для раствора  $KCl$  с концентрацией  $C = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\psi_d = -43$  мВ), то в уравнении (6) после подстановки в него соотношений (7,8,9) остается одна неизвестная  $A^0$ . Решение этого уравнения для системы, соответствующей рисунку 1, дает следующее значение  $A^0 = 7,9 \cdot 10^{-20}$  дж. Зависимость  $U(x)$  для этого значения  $A^0$  приведена на рис. 2.

Величина константы Гамакера оказывается равной  $9 \cdot 10^{-20}$  дж. Это почти в 6 раз больше, чем в вышеуказанной работе Рабиновича и Чураева, где  $A(x=0) = 1,45 \cdot 10^{-20}$  дж. Причиной такого большого расхождения результатов этих двух работ является, по-видимому, несостоятельность допущения о равенстве  $\psi_d$  для частиц и плоскости. Потенциал  $\psi_d$  для плоскости может быть меньше -43 мВ, что приведет к уменьшению  $U_e$  по сравнению с проведенным расчетом. Отсюда следует вывод о том, что при использовании данного метода для расчета константы Гамакера следует независимо измерять  $\psi_d$  частиц и плоскости.

### Глава 3. Движение дисперсных частиц в диффузионных слоях электродов и мембран

Явление адагуляции в электрическом поле исследовалось в многочисленных экспериментальных и теоретических работах в контексте выявления закономерностей осадкообразования на токопроводящих поверхностях - электродах и мембранах. За рубежом этой проблемой занимались Гамакер, Козлманс, Овербек и др., а в нашей стране преимущественно представители Ленинградской (Лавров, Меркушев, Малов и др.) и Киевской (Дейнега, Ульберг, Подольская, Эстрела-Льопис и др.) школ коллоидной химии.

В ходе этих исследований была выявлена существенная роль диф-

фузионных пограничных слоев, формирующихся около электродов и в постоянном, и в переменном электрическом полях. Причиной возникновения этих слоев является то, что ток через границу электрод - электролит переносится только теми ионами, которые разряжаются на электроде. В объеме же ток переносится ионами обоих знаков. Следовательно, должна существовать зона около электрода, в пределах которой величины потоков ионов изменяются от объемных значений до тех, которые они принимают на поверхности электрода. Эта зона является диффузионным пограничным слоем.

Все сказанное в равной степени относится и к ионоселективным мембранам, поскольку изменение чисел переноса ионов  $n^{\pm}$  в мембране по отношению к их объемным значениям вызывает перераспределение потоков ионов в примембранной области.

Ширина диффузионного слоя в постоянном электрическом поле определяется гидродинамикой и может достигать сотен микрон, а в переменном - частотой электрического поля  $\omega$ , и в низкочастотных полях измеряется единицами или десятками микрон.

Таким образом взаимодействие дисперсных частиц с токопроводящей поверхностью начинается на значительно больших расстояниях, чем в обычном адагуляционном процессе.

Движение дисперсных частиц в диффузионных слоях, аномальное с точки зрения существующих представлений, экспериментально наблюдалось Нижником и Ульберг. В этой работе было зафиксировано направленное движение полиизопропиленового латекса вблизи свинцового электрода в слабом переменном электрическом поле с частотой порядка несколько герц. Электрофорезом объяснить это явление нельзя в силу переменности поля. Диполофорез также не может являться причиной этого движения, во-первых, из-за слабости поля, а, во-вторых, из-за того, что знак скорости коррелировал со знаком  $\zeta$ -потенциала, а не с величиной  $Rel$  - критерия поляризации.

В данной работе проведен теоретический анализ движения дисперсных частиц в диффузионных слоях. В этой области на дисперсные частицы действуют две термодинамические силы - электрическая и концентрационная. Подобная ситуация имеет место и при диффузиофорезе, но в данном случае управляющей термодинамической силой является не концентрационная, как при диффузиофорезе, а электрическая. По этой причине для рассматриваемого явления используется термин "электро-диффузиофорез". Исследование этого явления проводилось отдельно для постоянного и для переменного электрического поля.

Скорость электродиффузиофореза в каждый момент времени в каждой

точке можно представить в виде суперпозиции скоростей электрофореза и диффузиофореза. Проведенный теоретический анализ показал, что в постоянном поле влияние диффузиофоретической компоненты существенно только в тех случаях, когда концентрационная поляризация частиц вносит значительный вклад в величины электрофоретической  $V_{ef}$  и диффузиофоретической подвижностей частиц  $V_{ch}$ , т.е. при  $Rel \approx 1$ . Это может реализоваться либо для сильно заряженных непроводящих частиц, либо для проводящих частиц, например, ионита. Для таких дисперсных систем с использованием теории электрофореза и диффузиофореза в поляризационном режиме была выведена следующая формула для скорости электродиффузиофореза  $U_{edf}$  в постоянном поле:

$$U_{edf} = - \frac{E J_0 (kT)^2}{2\pi\eta c \chi^3 c^2} \left[ \ln ch \frac{eZ\xi}{4kT} - \frac{eZ|\xi|}{4kT} \right] \left( \frac{\eta^+}{\eta^-} \right)^{\frac{1+sign\xi}{2}} \left( \frac{\eta^-}{\eta^+} \right)^{\frac{1-sign\xi}{2}} \quad (10)$$

где  $J_0$  - ток, протекающий в системе,  $\xi$  - коэффициенты диффузии ионов.

Из этой формулы, в частности, следует, что вблизи катионитной мембраны (в случае электродов - ток обеспечивается разрядкой катионов) ускоряется транспорт частиц с  $\xi > 0$  и замедляется транспорт частиц с  $\xi < 0$  по сравнению с объемом раствора. В случае идеально селективных мембран или электродов либо  $\eta^+ = 0$ , либо  $\eta^- = 0$ . Это означает, что скорость электродиффузиофореза частиц, сильно заряженных отрицательно, стремится к нулю при подходе к катионитной идеально селективной мембране или электроду, на котором разряжаются катионы. В этом случае возможно накопление дисперсных частиц на некотором расстоянии от токопроводящей поверхности, т.е. образование "текущих" осадков.

Такие "текущие" осадки из частиц катионита с высокой объемной электропроводностью и большими значениями  $Rel$ , наблюдались в экспериментах Пономарева и Гребенюка. Для слабозаряженных частиц монтмориллонита, как показано в этой работе, такие осадки не образуются, что находится в согласии с теоретическими выводами. Другим подтверждением того, что "текущие" осадки являются косвенным проявлением электродиффузиофореза, можно считать увеличение расстояния между зоной концентрирования и поверхностью мембраны по мере уменьшения скорости потока раствора, тангенциального к поверхности мембраны. Толщина диффузионного слоя в этом случае увеличивается, а, значит должна отдаляться от поверхности зона концентрирования.

Движение дисперсных частиц в диффузионных слоях в переменном электрическом поле описывается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = V_{ef} E(x,t) + V_{ch} \frac{grad C(x,t)}{C(x,t)} \quad (11)$$

где  $E(x,t)$  и  $C(x,t)$  распределение напряженности электрического поля и концентрация электролита в диффузионном слое.

Анализ этого уравнения движения показал, что существует две причины возникновения аperiodической, т.е. дрейфовой составляющей движения частиц в диффузионном слое.

Первая из них связана с зависимостью  $\xi$ -потенциала и  $Rel$  от концентрации электролита. Неоднородность распределения концентрации электролита в диффузионном слое приводит к тому, что  $\xi$  и  $Rel$  непрерывно меняются в процессе колебательного движения частиц в этой области. Поэтому по истечению каждого периода частицы не возвращаются в исходную точку, и каждое колебание приводит к их смещению. В результате суммирования этих смещений частица аperiodически движется к электроду или от него.

Вторая причина заключается в том, что фазы напряженности электрического поля и концентрации зависят в пределах диффузионного слоя от координаты  $x$  и, тем самым, от времени. Этот ангармонизм  $E(x,t)$  и  $C(x,t)$  также приводит к возникновению дрейфа.

В диссертации построена теория аperiodического электродиффузиофореза, т.е. электродиффузиофореза в переменном поле, отражающая эти две причины возникновения дрейфа частиц в диффузионном слое. Теория развита для случая относительно небольших напряженностей электрического поля и малых перепадов концентрации электролита. В результате для скорости аperiodического электродиффузиофореза была получена следующая формула:

$$U_{edf} = \frac{\varepsilon^2 E_0^2 (kT)^2}{32\pi^2 \gamma^2 \varepsilon^2 \omega \chi_0} e^{-\frac{x}{\chi_0}} \left[ \cos\left(\frac{x}{\chi_0} + \frac{\pi}{4}\right) f\left(\xi, \frac{d\xi}{dc}\right) + e^{-\frac{x}{\chi_0}} \psi\left(\xi, \frac{d\xi}{dc}\right) \right] \quad (12)$$

где  $E_0$  - напряженность поля в растворе,  $\chi_0$  - толщина диффузионного слоя  $\chi_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\omega}}$ ,  $f, \psi$  - некоторые функции, зависящие от  $\xi, kcl, \frac{d\xi}{dc}$ ,  $\frac{dRel}{dc}$ .

Анализ этой формулы позволил сформулировать следующие качественные выводы о закономерностях аperiodического электродиффузиофореза. Знак  $U_{edf}$  периодически меняется по мере удаления частиц от электрода. В первой приэлектродной зоне для достаточно больших  $\xi$ -потенциалов знак  $U_{edf}$  противоположен знаку потенциала. Увеличение валентности противоионов приводит к росту скорости отрицательно заряженных частиц и к ее уменьшению для положительно заряженных частиц, если ток на электроде обеспечивается разрядкой катионов, и наоборот для анионов. Скорость осаждения частиц на электрод всегда меньше скорости их отталкивания независимо от знака ионов, разряжающихся на электроде.

Эти теоретические выводы находятся в согласии с вышеуказанной экспериментальной работой Нижника, Ульберг. В другой экспериментальной работе Ульберг, Кузнецовой, Эстрела-Льопис было показано, что аperiodический электродиффузиофорез может вызывать образование осадка из дисперсных частиц и в неоднородном электрическом поле, конкурируя при этом с диполофорезом. В этой работе изучалось образование осадков из частиц эпоксидного олигомера в коаксиальной платиновой ячейке. Неожиданно оказалось, что при  $Rel < Rel_{iso}$ , где  $Rel_{iso}$  - значение  $Rel$  в изополяризацисном состоянии, образуется осадок на центральном электроде, хотя согласно теории диполофореза он должен был бы образовываться только на внешнем электроде. Авторы обсуждаемой работы считают, что за это расхождение теории диполофореза и эксперимента ответственен аperiodический электродиффузиофорез.

Целенаправленное микроскопическое исследование аperiodического электродиффузиофореза было проведено Кузнецовой. В этих экспериментах измерялась скорость направленного движения частиц латекса в диффузионном пограничном слое медного электрода в плоско-параллельной ячейке. Некоторые результаты экспериментов и теоретического расчета представлены в таблице I.

Таблица I.

Скорость прохождения первой приэлектродной зоны частицами латекса для разных напряженностей и частот электрического поля. Латекс - полибутадиенстирольный,  $\xi = 60$  мВ,  $Rel = 0,2$ .

$E$ , В/см	$\omega$ , Гц	Эксперимент		Теория	
		$U_{edf}$ , мкм/с		$U_{edf}$ , мкм/с	
8	20	1,2		0,6	
10	20	1,4		1,0	
5	40	0,25		0,28	

Как видим, результаты эксперимента и теории находятся в достаточно хорошем согласии. Наблюдающиеся расхождения объясняются, по-видимому, случайными ошибками в измерении  $Rel$ .

#### Глава 4. Парное межчастичное взаимодействие диэлектрических дисперсных частиц в электрическом поле.

Диффузионные слои возникают, как это следует из работ Овербека, Духина, Шилова и др., не только около токопроводящих поверхностей, но и в окрестности дисперсных частиц. Это явление называется концентрационной поляризацией двойного электрического слоя частиц. Естественно, можно предположить по аналогии с электродиффузофорезом, что эти диффузионные слои могут повлиять на относительное движение дисперсных частиц в электрическом поле. Исследованию этой проблемы, т.е. влиянию концентрационной поляризации на относительное движение частиц в электрическом поле, посвящена данная глава.

Частично эта проблема была отражена в работах Шилова и Гетрелы-Льописа, направленных на изучение диполь-дипольного механизма парного взаимодействия. Концентрационная поляризация, обусловленная избыточной поверхностной проводимостью диэлектрических частиц, проявляется в величине индуцированного дипольного момента частиц  $d$ . Безразмерная поляризуемость диэлектрических частиц  $\gamma = \frac{d}{\epsilon a^3 E}$  по мере роста поверхностной проводимости изменяется от  $-1/2$  для незаряженной диэлектрической частицы, до  $+1$  для проводящей частицы. Соответственно будет изменяться и энергия диполь-дипольного притяжения частиц  $U_{dd}$ , зависящая от произведения дипольных моментов частиц (формула I3 на рисунке 3).

Между тем, спустя некоторое время оказалось, что диполь-дипольный механизм не является единственным механизмом парного межчастичного взаимодействия в электрическом поле. Впервые это было показано в работе Симоновой, посвященной исследованию влияния нелинейной поляризации ДС на парное взаимодействие. Введенный ею механизм электростабилизации отражал вклад нелинейных индуцированных объемных зарядов частиц в их взаимодействие. Однако он оказался сопоставим с диполь-дипольным механизмом по энергетике только в случае очень большой поверхностной проводимости диэлектрических частиц.

Следующий шаг в этом направлении был сделан Мурцовкиным, который ввел представление об электродинамическом механизме взаимодействия твердых диэлектрических частиц. Существенным здесь явилось то, что одна из компонент электрогидродинамического взаимодействия затухает по мере увеличения расстояния между частицами по закону  $1/r_{12}$ , а не  $(1/r_{12})^3$ , как это имеет место в случае диполь-дипольного механизма. Таким образом, электрогидродинамическое взаимодействие более дальнедействующее, чем диполь-дипольное.

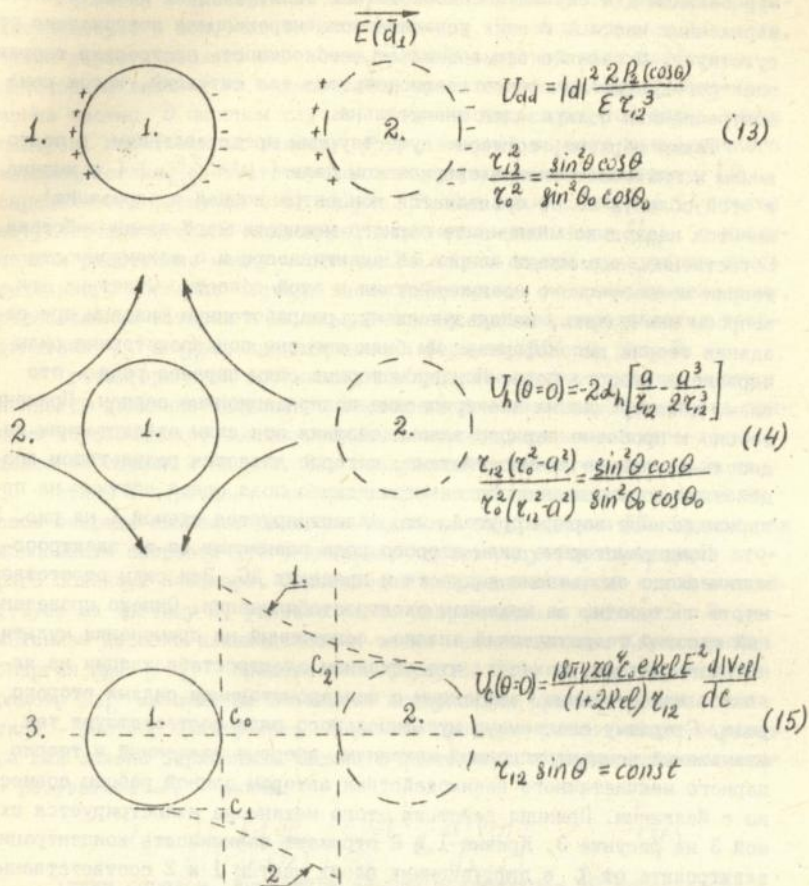


Рис. 3. Схемы, иллюстрирующие различные механизмы парного взаимодействия в электрическом поле, 1 - диполь-дипольный, 2 - электрогидродинамический, 3 - концентрационный. Формулы (13), (14), (15) представляют траекторию относительного движения и характерную энергию, соответствующую каждому из механизмов, где  $\theta$  - угол между линией центров и вектором напряженности электрического поля.



Теория электрогидродинамического взаимодействия была развита Мурцовкиным для случая высокочастотных электрических полей и слабо-заряженных частиц. В этих условиях концентрационная поляризация отсутствует. В связи с этим возникает необходимость построения теории электрогидродинамического взаимодействия для ситуаций, когда концентрационная поляризация значительна.

Таким образом, согласно существующим представлениям, в постоянном и низкочастотном электрическом поле ( $\omega \ll \frac{2\pi}{T_D}$ ) (а именно в этой области полей проявляется концентрационная поляризация) имеется несколько механизмов парного межчастичного взаимодействия. Естественно, возникает вопрос об аддитивности и о законченности теории межчастичного взаимодействия в этой области. Ответ на эти вопросы можно дать, используя схему, разработанную Шиловым при создании теории диполофореза. Им были введены пондеромоторные силы первого и второго рода. Пондеромоторные силы первого рода - это силы, действующие на электрические поляризационные заряды. Применительно к проблеме парного взаимодействия эти силы ответственны за диполь-дипольное взаимодействие, которое является результатом воздействия поляризационного электрического поля одной частицы на поляризационные заряды другой, что иллюстрируется схемой I на рис. 3.

Пондеромоторные силы второго рода возникают из-за электроосмотического скольжения жидкости в пределах ДС. Эти силы ответственны, в частности, за механизм электростабилизации. Однако проведенный строгий теоретический анализ, основанный на применении мультипольного метода, показал, что механизм электростабилизации не является единственным, связанным с пондеромоторными силами второго рода. Старшему слагаемому мультипольного ряда соответствует так называемый концентрационный механизм, впервые введенный в теорию парного межчастичного взаимодействия автором данной работы совместно с Малкиным. Принцип действия этого механизма иллюстрируется схемой 3 на рисунке 3. Кривые 1 и 2 отражают зависимость концентрации электролита от  $\zeta$  в диффузионных слоях частиц 1 и 2 соответственно. Частица 2 находится в области повышенной концентрации электролита, а частица 1 - пониженной. Изменение концентрации электролита в месте нахождения частиц приведет к изменению их электрофоретических подвижностей, причем подвижность одной из частиц увеличится, а другой - уменьшится. Аналогичным образом изменятся и скорости их электрофореза, что и приведет к возникновению относительного движения.

Развитая в диссертации теория концентрационного механизма свидетельствует о том, что он непотенциален. По этой причине для того, чтобы характеризовать его потенциальной энергией взаимодействия, необходимо задаваться определенной траекторией относительного движения частиц. В частном случае, когда частицы движутся вдоль линии центров, параллельной вектору  $\vec{E}$ , энергия парного межчастичного взаимодействия, соответствующая концентрационному механизму  $U_c$ , определяется формулой (15) на рис. 3. Как видим, энергия  $U_c$  также затухает значительно медленнее, чем диполь-дипольная  $U_{dd}$ , с увеличением расстояния между частицами. В общем случае траектория относительного движения частиц, взаимодействующих по данному механизму, расположение которых в начальный момент времени определяется координатами  $\gamma_0$  и  $\theta_0$ , представлена в формуле (15) на рис. 3.

Третьей причиной возникновения относительного движения частиц является движение жидкости в местах их локализации. Именно эта причина обуславливает возникновение электрогидродинамического взаимодействия (схема 2 на рис. 3). Воздействие электрического поля на ДС частицы 1 порождает электроосмотическое скольжение, которое в свою очередь вызывает движение жидкости за пределами ДС. Радиальная компонента скорости этого движения характеризуется симметрией второго полинома Лежандра. Возникающий гидродинамический поток воздействует на частицу 2, увлекая ее по направлению к частице 1. Этот механизм парного взаимодействия также непотенциален. Характерная энергия при  $\theta = 0$  представлена формулой (14) на рис. 3, где параметр  $d_h$  зависит от механизма поляризации границы раздела частица - раствор электролита. В работе проведен расчет этого параметра для сильно заряженных частиц в постоянном и низкочастотном поле. В результате  $d_h$  равен:

$$d_h = \frac{3E^2 \operatorname{Re} \epsilon \alpha e}{2(1+2k\epsilon)kT} \left[ \frac{\epsilon|\epsilon|}{4\pi\eta} - \epsilon_0 \frac{d|\operatorname{Re} \epsilon|}{dc} \right] \quad (16)$$

Таким образом, концентрационная поляризация ДС проявляется в парном межчастичном взаимодействии в электрическом поле не только посредством изменения величины индуцированного дипольного момента, но и через принципиально новые механизмы парного взаимодействия - концентрационный и электрогидродинамический. При этом меняется переносчик взаимодействия. Так, если в диполь-дипольном механизме переносчиком взаимодействия является электрическое поле, то в концентрационном взаимодействии осуществляется посредством концентрационных полей, а в электрогидродинамическом - гидродинамических.

Сопоставление интенсивностей каждого из вышеуказанных механизмов парного межчастичного взаимодействия целесообразно проводить, сравнивая радиальные компоненты их скоростей. Причина выбора такой параметризации связана с тем, что два из этих механизмов - концентрационный и электрогидродинамический, не являются потенциальными. В результате, для радиальной компоненты скорости относительного движения диэлектрических частиц в постоянном или низкочастотном переменном электрическом поле была получена следующая формула:

$$U_{12} = \frac{\epsilon_0 E^2 (1-Rel)(1-3\cos^2\theta)}{8\pi\eta(1+2Rel)^2 \chi_{12}^4} + \frac{3\epsilon_0 E^2 Rel |S|(1-3\cos^2\theta)}{8\pi\eta(1+2Rel) \chi_{12}^2} + \frac{div_1(2a^2 E^2 Rel(1-\cos^2\theta))}{dc} \frac{1}{2(1+2Rel)KT} \chi_{12}^2 \quad (17)$$

где парное слагаемое соответствует диполь-дипольному механизму, а второе и третье - концентрационному и электрогидродинамическому.

Из сопоставления первых двух слагаемых следует, например, что для  $|S| > 1$  и  $Rel > 0,1$  второе слагаемое больше первого, т.е. электрогидродинамическое взаимодействие превалирует над диполь-дипольным. При увеличении  $|S|$  критические значения  $Rel$ , при которых начинает выполняться вышеуказанное соотношение между компонентами межчастичного взаимодействия, еще больше уменьшаются.

Принципиально новым результатом, вытекающим из этой теоретической модели парного межчастичного взаимодействия в электрическом поле, является вывод о зависимости закономерностей электрокоагуляции не только от поверхностной проводимости, но и от величины  $\zeta$ -потенциала. Кроме этого представляет интерес зависимость интенсивности взаимодействия от расстояния между центрами. Из развитой модели вытекает, что она может затухать с ростом  $\chi_{12}$  значительно медленнее, чем это предсказывает диполь-дипольная модель.

К сожалению проверить эти предсказания теории непосредственно на эксперименте не представляется возможным. Прямые измерения сил межчастичного взаимодействия, проведенные Мурцовкиным и Зайцевым, возможны только для достаточно крупных объектов. Но для крупных объектов концентрационный и электрогидродинамический механизмы несут существенны из-за малых значений  $Rel$ , т.к.  $Rel \sim \frac{1}{a}$ . Экспериментально же измеряемой величиной для дисперсий, где  $Rel$  достаточно велик, является не скорость относительного движения, а моменты функции распределения агрегатов по размерам. Именно поэтому на базе развитой теории парного межчастичного взаимодействия необходимо создать кинетическую теорию электрокоагуляции, которая и позволит связать теорию и эксперимент. Однако, прежде чем перейти к решению

этой задачи, естественно рассмотреть особенности взаимодействия клеток в электрическом поле, а также другие кинетические явления, связанные со спецификой клеточных суспензий, с тем, чтобы в дальнейшем кинетическую теорию строить и для дисперсных и для биодисперсных систем.

#### Глава 5. Биоспецифические электрокинетические явления.

Специфика кинетических явлений в биодисперсных системах обусловлена особенностями строения клеток по сравнению с обычными дисперсными частицами. Можно выделить, по-видимому, три основных таких особенности.

Во-первых, важнейшим условием функционирования клеток является замкнутость их внутреннего объема, его изолированность слабопронизывающей липидной мембраной от внеклеточной дисперсионной среды. Эта особенность клеток отражена в модели сферической оболочки, одно- или многослойной, часто именуемой моделью Паули-Швана. Эта модель широко используется для описания явлений, связанных с индуцированным дипольным моментом клеток. Так, например, описание диэлектрофореза и диполь-дипольного взаимодействия клеток в работах Пастушенко, Кузьмина, Чизмаджева осуществлялось на базе этой модели. Явлениям, связанным с другой поляризационной характеристикой - с квазиравновесным потенциалом клеток, уделялось значительно меньше внимания. Между тем, в постоянном и низкочастотном поле, где индуцированные дипольные моменты клеток и аналогичных по форме дисперсных частиц не различаются, особенности кинетических явлений в биодисперсных системах связаны как раз с квазиравновесным потенциалом.

Второй особенностью строения клеток является наличие на их поверхности особых гидрофильных структур с распределенным объемным зарядом, часто именуемых слоем гликокаликса. Наличие этого слоя естественно сказывается на соотношении поверхностного потенциала и поверхностного заряда, а также на закономерностях электроосмотического скольжения. Анализ влияния этих слоев на электрофорез проведен в работах Пастушенко и Доната.

И, наконец, третьей и, на наш взгляд, важнейшей особенностью клеток является их неравновесность по отношению к дисперсионной среде, обусловленная клеточным метаболизмом.

Построение теории кинетических явлений в биодисперсных системах, отражающей неравновесность клеток, следует начинать с определения связи между основной характеристикой электрокинетических явлений -  $\zeta$  - потенциалом и основной характеристикой биоэнергетики - трансмембранным потенциалом  $U_c$ . Следует отметить, что эта

проблема уже формулировалась в биоэлектрохимии и в многочисленных теоретических работах предпринимались попытки ее решения. Однако, все эти работы базируются на допущении о постоянстве заряда поверхности клетки, что ограничивает границы их применимости. Кроме этого, эти модели никогда не привлекались для интерпретации экспериментальных данных в области электрокинетических явлений.

По существующим в настоящее время представлениям формирование ДС клеток осуществляется из-за диссоциации поверхностных групп или из-за адсорбции ионогенных ПАВ. Фактически эти представления никак не отражают неравновесность клеток.

Представим скачок потенциала по ДС клетки в виде суммы двух слагаемых

$$\varphi_e^S = \psi_e^S + \Delta\psi_e^S \quad (18)$$

где  $\psi_e^S$  связан с обычным равновесным зарядом поверхности  $\sigma_e$ , возникающим из-за диссоциации или адсорбции, а потенциал  $\Delta\psi_e^S$  является основной количественной характеристикой, отражающей влияние биоэнергетики на структуру ДС, а значит и на закономерности электрокинетических явлений в клеточных суспензиях. Именно этот потенциал должен быть связан с трансмембранным потенциалом.

Расчет  $\Delta\psi_e^S$  базируется на условиях непрерывности индукции на внутренней и внешней границах мембраны толщиной  $h_m$ . В рамках данной работы этот расчет проводился для произвольной величины заряда поверхности. Кроме этого здесь использовался новый прием, позволивший отказаться от применения теории Гуи-Чепмена. Поток индукции в ДС выражался следующим феноменологическим соотношением:

$$\frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\partial \psi_e}{\partial x} \Big|_{x=h_m} = \int_{\psi_e^S}^0 c_{ds} d\psi \quad (19)$$

где  $C_{ds}$  - емкость ДС.

Полученная система интегральных уравнений решалась в достаточно представительном частном случае малых потенциалов  $\Delta\psi_e^S$ , причем на величину потенциала  $\psi_e^S$  ограничения не накладывались.

В результате для  $\Delta\psi_e^S$  клеток и органелл, когда емкость внутриклеточного ДС много больше емкости внеклеточного ДС, было получено следующее соотношение:

$$\Delta\psi_e^S = \frac{\Delta\sigma_e}{C_{ds} + C_m} + \frac{U_e C_m}{C_m + C_{ds}} \quad (20)$$

где  $C_m$  - емкость мембраны,  $\Delta\sigma_e$  - изменение заряда поверхности, вызванное генерацией трансмембранного потенциала.

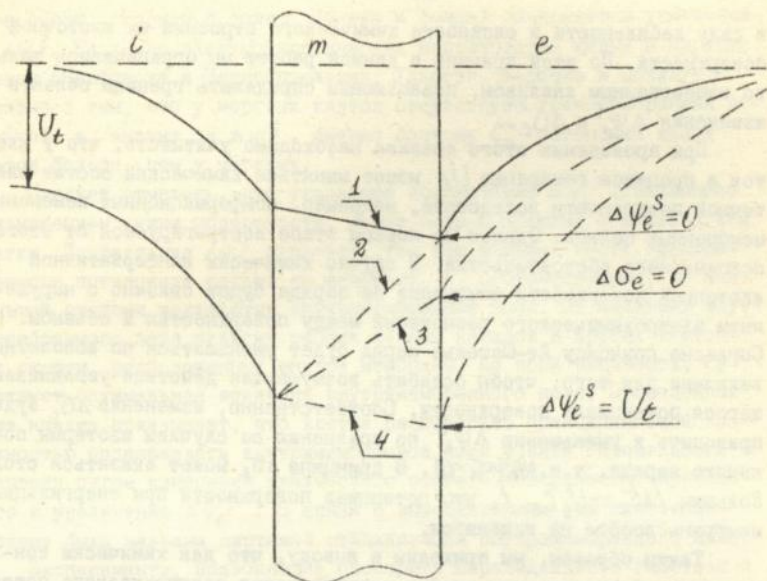


Рис. 4. Графики, иллюстрирующие распределение электрического потенциала на мембране / $m$ / и прилегающих к ней ДС. График 1 соответствует деэнергизованной мембране. Графики 2, 3, 4 - энергизованной для различных значений  $\Delta\sigma_e$ , а именно, 2 -  $\Delta\sigma_e = -U_t C_m$ , 3 -  $\Delta\sigma_e = 0$ ; 4 -  $\Delta\sigma_e = U_t C_{ds}$ . График 4 иллюстрирует также случай постоянного внутримембранного поля.

Формула (20) определяет связь между тремя основными характеристиками, отражающими влияние жизнедеятельности на закономерности электрокинетических явлений:  $\Delta\psi_e^S$ ,  $\Delta\sigma_e$ ,  $C_{ds}$ . В этом смысле она аналогична итоговым формулам теории ДС, которые определяют связь между  $\psi_e^S$ ,  $\sigma_e$ ,  $C_{ds}$ . Между тем, при изучении электрокинетических явлений часто возникает необходимость определения связи между двумя параметрами, скажем  $\psi_e^S$  и  $C_{ds}$ . Обычно это достигается заданием изотермы адсорбции, которая несет дополнительную информацию о строении и химическом составе поверхности. Этот прием, оправдывающий себя для неорганических поверхностей, для клеток неприемлем,

в силу лабильности и сложности химического строения их клеточной поверхности. По этой причине в данной работе мы ограничились только качественным анализом, позволяющим определить границы области изменения  $\Delta\psi_e^s$  и  $\Delta\delta_e$ .

При проведении этого анализа необходимо учитывать, что у клеток в процессе генерации  $U_L$  может меняться химический состав клеточной поверхности вследствие, например, конформационных изменений мембранных белков. Однако на первом этапе абстрагируемся от этого осложняющего обстоятельства. В случае химически консервативной клеточной поверхности изменение ее заряда будет связано с нарушением электрохимического равновесия между поверхностью и объемом. Согласно принципу Ле-Шателье заряд будет уменьшаться по абсолютной величине для того, чтобы ослабить возмущающее действие увеличивающегося потенциала поверхности. Соответственно, изменение  $\Delta\delta_e$  будет приводить к уменьшению  $\Delta\psi_e^s$  по сравнению со случаем изотермы постоянного заряда, т.е.  $\Delta\psi_e^s(\Delta\delta_e=0)$ . В принципе  $\Delta\delta_e$  может оказаться столь большим  $|\Delta\delta_e = -U_L C_m|$ , что потенциал поверхности при энергизации мембраны вообще не изменится.

Таким образом, мы приходим к выводу, что для химически консервативной поверхности график распределения электрического потенциала на мембране лежит между двумя предельными случаями, соответствующими изотермам постоянного потенциала и постоянного заряда / графики 2 и 3 на рис. 4/.

Описанная ситуация традиционна для коллоидной химии неорганических систем. Между тем, у клеток, как отмечалось выше, есть дополнительная возможность влиять на величину  $\Delta\psi_e^s$ , меняя химический состав поверхности. Вывод дополнительных диссоциирующих групп на поверхность либо из мембраны, либо из клеточной стенки может привести к тому, что  $\Delta\delta_e$  поменяет свой знак по сравнению со случаем химически консервативной поверхности. Это вызовет увеличение абсолютной величины  $\Delta\psi_e^s$  по сравнению с  $\Delta\psi_e^s(\Delta\delta_e=0)$ . В пределе изменение химического строения клеточной поверхности может оказаться столь значительным, что  $\Delta\psi_e^s$  будет равен  $U_L$ , т.е. весь трансмембранный потенциал будет падать не на мембрану, а на ДС. Этот случай, когда  $\Delta\delta_e = U_L C_m$ , иллюстрируется графиком 4 на рис. 4.

Проведенный теоретический анализ позволяет дать объяснение экспериментально наблюдаемой связи электрокинетического и трансмембранного потенциалов клеток. Возрастание электрофоретической подвижности клеток при увеличении трансмембранного потенциала (Ка-

мо с соавт., Радман с соавт, Цонева и Томов) объясняется увеличением  $\Delta\psi_e^S$ . Различие электрофоретических подвижностей живых и мертвых клеток (Гирфанова и Чернобережский; Ульберг, Марочко и Полищук) связано с тем, что у мертвых клеток отсутствует трансмембранный потенциал, а, значит, и  $\Delta\psi_e^S$ . Именно поэтому  $\zeta$ -потенциал живых клеток больше, чем у мертвых.

Следует отметить, что указанное возрастание  $\Delta\psi_e^S$ , связанное с изменением химии поверхности, может быть сопряжено с физиологией клетки. Возрастание  $\Delta\psi_e^S$  означает, что все меньшая часть трансмембранного потенциала падает на мембрану, и, соответственно, во все меньшей степени искажается внутримембранное поле. От величины внутримембранного поля зависит работа ионных каналов и других клеточных систем, расположенных внутри мембраны. По всей видимости, существует оптимальная величина внутримембранного поля. Проведенный выше анализ показывает, что клетка располагает принципиальной возможностью поддерживать внутримембранное поле вблизи оптимального значения путем изменения химического состава поверхности, приводящего к увеличению  $\Delta\psi_e^S$ . В связи с вышесказанным эта клеточная система была названа системой стабилизации внутримембранного поля.

Эксперименты, позволяющие проверить справедливость гипотезы о существовании у клеток системы стабилизации внутримембранного поля были поставлены группой японских исследователей / Камо Н., & oth. FEBS Lett. . 1976, vol. 72, № 2, p. 247/. В этой экспериментальной работе параллельно измерялось изменение электрофоретической подвижности и трансмембранного потенциала митохондрий, вызванное различными ингибиторами и стимуляторами систем активного ионного транспорта. В таблице 2 представлены некоторые результаты этой работы.

Таблица 2.

Изменение электрокинетического и трансмембранного потенциалов /  $\Delta\zeta, \Delta U_t$  /.

У с л о в и я	$\Delta U_t$ , мВ	$\Delta \zeta$ , мВ	$\frac{\Delta\psi_e^S}{\Delta\zeta} (\Delta\zeta=0)$ мВ
буф + ротенон	- 60	- 14	- 3
буф + ротенон + сукцинат	+ 15	+ 9	+ 0,75
буф + глюкоза + антимицин	- 60	- 15	- 3
буф + АДР	- 15	- 5	- 0,75

Отсчет ведется от значений потенциалов  $\xi$  и  $U_E$  в буферном растворе, где  $\xi = -50$  мВ,  $U_E = -160$  мВ. В первых двух колонках данные эксперимента. В третьей колонке приведены теоретические расчетные значения изменения потенциала поверхности  $\Delta\psi_e^S(\Delta\sigma_e = 0)$ , соответствующие данным величинам  $\Delta U_E$ , т.е.  $\Delta\psi_e^S = \frac{U_E c_m}{c_m + c_{ds}}$ .

Сравнивая данные второй и третьей колонок таблицы 2 видим, что наблюдаемые в эксперименте изменения электрокинетического потенциала превышают рассчитанные значения  $\Delta\psi_e^S(\Delta\sigma_e = 0)$  в четыре-шесть раз, т.е. на сотни процентов. Объяснить это ошибкой эксперимента или ошибкой расчета невозможно. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что в процессе генерации  $U_E$  действительно изменяется химический состав клеточной поверхности, что и является доказательством существования у клеток системы стабилизации внутримембранного поля.

Этот вывод заставляет пересмотреть некоторые результаты теории электрокинетических явлений в клеточных суспензиях, и, в частности, теорию поляризации клеток в постоянном и низкочастотном электрическом поле. Ранее при построении этих теорий, как правило, использовалась изотерма постоянного заряда для описания химического строения клеточной поверхности. Из развитой модели биоспецифического механизма формирования ДС следует, что при этом весьма значительно занижалась величина квазиравновесного потенциала, т.е. той части электрического потенциала внешнего поля, которая приходится на ДС клеток. Соответственно, недооценивалась роль поляризационных электрокинетических явлений, связанных с квазиравновесным потенциалом.

С целью упрощения математических выкладок в работе рассматривались на этом этапе только такие клеточные системы, в которых роль слоев гликокаликса и поверхностной проводимости незначительна.

Распределение потокового потенциала  $\psi_0$ , т.е. потенциала, градиент которого входит составной частью в потоки ионов, в отсутствие концентрационной поляризации описывается уравнением Лапласа

$$\Delta\psi_0 = 0 \quad (21)$$

Граничные условия, необходимые для расчета  $\psi_0$ , отражают, во-первых непроницаемость клеточной поверхности для потоков ионов

$$\left. \frac{\partial\psi_0}{\partial r} \right|_{r=a} = 0 \quad (22)$$

и, во-вторых, равенство градиента потенциала на бесконечности напряженности электрического поля

$$\nabla \varphi_0|_{r=\infty} = -\vec{E} \quad (23)$$

Решением общеизвестной граничной задачи (21 - 23) является потенциал обтекания

$$\varphi_0 = -E \cos \theta \left( r + \frac{a^3}{2r^2} \right) \quad (24)$$

Эта формула свидетельствует, в частности, о том, что в постоянном электрическом поле величины дипольных моментов клеток и диэлектрических частиц одинаковы.

Вместе с тем, наряду с электродинамическим условием (22) на поверхности клетки должны выполняться электростатические условия непрерывности потенциала и индукции. Если записать вышеуказанные электростатические условия, используя только потенциалы  $\varphi_0$  и  $\varphi_c$ , где  $\varphi_c$  - равновесный потенциал ДС, то окажется, что полученная система уравнений несовместна. Таким образом, одним поляризационным потенциалом  $\varphi_0$  нельзя удовлетворить одновременно и электродинамические и электростатические условия. Поэтому вводится дополнительный электрический потенциал  $\varphi_p$ , называемый обычно квазиравновесным. Система электростатических условий в этом случае имеет вид:

$$(\varphi_0 + \varphi_c + \varphi_p)|_{r=a} = \varphi'_m|_{r=a} \quad (25)$$

$$\varepsilon \frac{\partial(\varphi_c + \varphi_p)}{\partial r} \Big|_{r=a} = \varepsilon_m \frac{\partial \varphi'_m}{\partial r} \Big|_{r=a} + 4\pi \sigma \varepsilon \quad (26)$$

$$\frac{\partial \varphi'_m}{\partial \theta} \Big|_{r=a-h_m} = 0 \quad (27)$$

Неизвестные потенциалы  $\varphi'_m$  и  $\varphi_p$  ищутся в виде рядов разложения по полиномам Лежандра, причем удерживаются только первые три гармоники, т.к. согласно работам Симоновой и Шилова гармоники более высокой симметрии зависят от более высоких, чем  $E^2$ , степеней  $E$ . Таким образом здесь вводится условие малости напряженности электрического поля. Потенциал  $\varphi_p$  соответственно равен

$$\varphi_p = \varphi_p^0 + \varphi_p^1 P_1(\cos \theta) + \varphi_p^2 P_2(\cos \theta) \quad (28)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  - полиномы Лежандра.

Первоначально расчет проводился для изотермы постоянного заряда, а вслед за тем в полученных выражениях осуществлялся предельный переход  $\varepsilon_m \rightarrow \infty$ . При бесконечно большой емкости мембраны все падение потенциала, индуцированное внешним полем на клетке, будет находиться на ДС, а внутримембранное поле соответствен-

но не изменится. Этот искусственный прием позволяет учесть наличие у клеток системы стабилизации внутримембранного поля.

Для конкретизации потока индукции в ДС использовалось соотношение (19), что позволило отказаться от использования теории Гуи-Чепмена.

В результате для компонент квазиравновесного потенциала были получены следующие соотношения:

Для постоянного заряда:

$$\varphi_p^0 = - \frac{(\varphi_p^1)^2}{6C_{ds}} \frac{\partial C_{ds}}{\partial \psi} \Big|_{\psi=\xi} \quad (29)$$

$$\varphi_p^1 = \frac{3}{2} \frac{E a c_m}{C_m + C_{ds}} \quad (30)$$

$$\varphi_p^2 = - \frac{(\varphi_p^1)^2}{3(C_{ds} + C_m)} \frac{\partial C_{ds}}{\partial \psi} \Big|_{\psi=\xi} \quad (31)$$

Для постоянного внутримембранного поля:

$$\varphi_p^0 = - \frac{g}{8} \frac{E^2 a^2}{C_{ds}} \frac{\partial C_{ds}}{\partial \psi} \Big|_{\psi=\xi} \quad (32)$$

$$\varphi_p^1 = \frac{3}{2} E a \quad (33)$$

$$\varphi_p^2 = 0 \quad (34)$$

Реальные значения компонент квазиравновесного потенциала лежат между двумя этими предельными случаями. Учитывая, что падение потенциала на клетку  $\frac{3}{2} E a$  обычно невелико и не превышает буферную емкость системы стабилизации внутримембранного поля, можно предполагать, что реальные значения  $\varphi_p$  все таки ближе к значениям (32 - 34).

Изменение падения потенциала на ДС на величину  $\varphi_p$  во внешнем электрическом поле приводит к изменению скорости электроосмотического скольжения. В отсутствие концентрационной поляризации скорость электроосмотического скольжения  $v_{\theta}|_{r=a}$  будет равна:

$$v_{\theta}|_{r=a} = - \frac{\varepsilon}{6\pi\eta a} \left[ (\xi + \varphi_p) \frac{\partial \psi_{\theta}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \right] \quad (35)$$

Для конкретизации  $\varphi_p$  ограничимся формулами (32 - 34), т.е. будем полагать, что система стабилизации внутримембранного поля действует достаточно эффективно. Тогда для  $v_{\theta}|_{r=a}$  получим:

$$U_0|_{r=a} = -\frac{\epsilon E}{4\pi\eta} \left[ \xi - \frac{gE^2 a^2}{8Cds} \frac{\partial Cds}{\partial \psi} \Big|_{\psi=\xi} + \frac{3}{2} E a \cos\theta \right] \sin\theta \quad (36)$$

Слагаемые разной симметрии, входящие в эту формулу, связаны с разными электрокинетическими явлениями. Так, например, сферическая симметричная компонента  $\varphi_p$ , т.е.  $\varphi_p^0$ , определяет наряду с  $\xi$ -потенциалом скорость электрофореза клеток. Учитывая то, что первое слагаемое  $\xi$  после решения соответствующей гидродинамической задачи приводит к формуле Смолуховского, получаем сразу следующее выражение для скорости электрофореза клеток в отсутствие поверхностной проводимости:

$$U_{ef} = \frac{\epsilon \xi}{4\pi\eta} E - \frac{gE a^2}{32\pi\eta Cds} \frac{\partial Cds}{\partial \psi} \Big|_{\psi=\xi} E^3 \quad (37)$$

Проведенные оценки свидетельствуют о том, что нелинейность электрофореза клеток должна проявляться в электрических полях с относительно небольшой напряженностью - порядка несколько десятков В/см.

Второй нелинейный электрокинетический эффект, рассматриваемый в диссертации, связан с третьим слагаемым в формуле (36). Электроосмотическое скольжение данной симметрии порождает гидродинамические циркуляции симметрии второго полинома Лежандра, которые в свою очередь вызывают электрогидродинамическое взаимодействие клеток. Этот механизм парного межчастичного взаимодействия в электрическом поле был описан в предшествующей главе для дисперсий диэлектрических частиц. Параметр  $\mathcal{L}_h$ , характеризующий интенсивность этого взаимодействия для клеток, оказался равным

$$\mathcal{L}_h = -\frac{3\epsilon a E^2}{8\pi\eta} \quad (38)$$

Сопоставление характерных энергий диполь-дипольного и электрогидродинамического механизмов парного взаимодействия клеток дает следующий результат  $U_h/U_{el} = g(\tau_{12}/a)^2$ .

Таким образом, взаимодействие клеток, по крайней мере в дальней зоне ( $\tau_{12} > 3a$ ) контролируется не диполь-дипольным, а электрогидродинамическим взаимодействием.

Вместе с тем, следует иметь в виду, что траектории диполь-дипольного и электрогидродинамического механизмов парного взаимодействия различны. В связи с этим вопрос о том какой из этих механизмов вносит определяющий вклад в агрегирование клеток оста-

ется открытым до построения кинетической теории электрокоагуляции. Попытка найти ответ на него в одном частном случае посвящена следующая глава.

Глава. 6. Кинетика электрокоагуляции дисперсных и биодисперсных систем в слабом электрическом поле.

В данной главе кинетическая теория коагуляции развивается для простейшего случая слабого электрического поля, т.е. фактически описывается переходная область от броуновской коагуляции к электрокоагуляции. Предполагается также, что поверхностная проводимость,  $\alpha$ , значит, и концентрационная поляризация несущественны, т.е.

$Re\beta \ll 1$ . Это позволяет оставить из всего многообразия механизмов парного взаимодействия только два - диполь-дипольный и электрогидродинамический, причем последний существенен только для клеток.

Целью кинетической теории коагуляции является исследование эволюции во времени функции распределения частиц или агрегатов по объемам  $f(v, t)$ . Для достижения этой цели обычно используется эвристическое уравнение Смолуховского

$$\frac{df(v, t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-v') f(v-v') f(v') dv' - \int_0^\infty \beta(v, v') f(v) f(v') dv' \quad (39)$$

где  $\beta(v, v')$  вероятность образования агрегатов из частиц объемами  $v$  и  $v'$ .

Вероятность образования агрегата выражается следующим образом

$$\beta(v, v') = - \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathcal{J}(r=R_{12}, \theta) R_{12}^2 \sin\theta d\theta d\psi \quad (40)$$

через величину потока частиц на некоторый выделенный центр  $\mathcal{J}$ , где  $R_{12}$  - радиус сферы поглощения. Этот поток представляется в виде суммы двух слагаемых - диффузионного и миграционного

$$\mathcal{J} = -D_{12} \nabla W + U_{12} W \quad (41)$$

причем скорость  $U_{12}$  как раз и характеризует механизм парного межчастичного взаимодействия.

Для расчета плотности вероятности  $W$  используется уравнение сохранения

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\text{div } \mathcal{J} = D_{12} \Delta W - W \text{div } U_{12} - (U_{12} \nabla) W \quad (42)$$

Система уравнений (39 - 42) дополняется соответствующими граничными и начальными условиями:

$$f(v, t=0) = f_0(v) \quad (43)$$

$$W(r=R_{12}, \theta, t) = 0 \quad (44)$$

$$W(r = \infty, \theta, t) = 1 \quad (45)$$

$$W(r, \theta, t=0) = 1 \quad (46)$$

причем граничное условие (44) отвечает безбарьерной коагуляции. Таким образом в данной главе исследуются возмущения, вносимые электрическим полем в процесс быстрой коагуляции неустойчивой дисперсной системы.

Решить в общем виде систему уравнений (39 - 46) естественно невозможно. По этой причине рассматривался частный случай слабого электрического поля, что позволило использовать в качестве малых параметров числа Пекле, равные для диполь-дипольного механизма:

$$Pe^{dd} = \frac{\delta_1 \delta_2 E^2 (a_1 + a_2)}{\varepsilon \pi \eta \mathcal{D}_{12} a_1 a_2^4} < 1 \quad (47)$$

и для электрогидродинамического:

$$Pe^h = \frac{-\alpha_h' a_1^2 - \alpha_h^2 a_2^2}{\mathcal{D}_{12} a_2} < 1 \quad (48)$$

где  $\mathcal{D}_{12}$  - коэффициент относительной броуновской диффузии, а индексы 1 и 2 соответствуют двум частицам с объемами  $V$  и  $V'$ .

Специфика процесса электрокоагуляции, заключающаяся в том, что миграционный поток частиц на центр затухает быстрее, чем диффузионный, позволила использовать теорию возмущения в ее регулярном варианте.

В результате были получены следующие формулы, описывающие эволюцию во времени нулевого момента функции распределения  $N$  для систем, взаимодействующих либо по диполь-дипольному механизму, либо по электрогидродинамическому:

$$N_{dd} = \frac{N_0}{1+\tilde{\tau}} \left[ 1 - 2 \cdot 10^{-3} A_0 \frac{\tilde{\tau}^3 + 3\tilde{\tau}^2 + 3\tilde{\tau}}{1+\tilde{\tau}} \right] \quad (49)$$

$$N_h = \frac{N_0}{1+\tilde{\tau}} \left[ 1 - A_0 \frac{\tilde{\tau}^3 + 3\tilde{\tau}^2 + 3\tilde{\tau}}{1+\tilde{\tau}} \right] \quad (50)$$

где  $\tilde{\tau} = \frac{t}{\tau_{sm}}$ ,  $\tau_{sm}$  - характерное время быстрой коагуляции Смолуховского, а параметр  $A_0$  равен  $\frac{5 \varepsilon V_0^2 E^4}{16 \pi \eta (\kappa T)^2}$ ,  $V_0$  - характерный началь-

ный объем дисперсных частиц. Формулы (49) и (50) получены для  $A_0 < 1$  и справедливы в ограниченном интервале времени, где  $N_A$  и  $N_{dd}$  больше 0.

Из этой формулы следует, что переход от броуновской коагуляции к электрокоагуляции по напряженности электрического поля осуществляется очень быстро, поскольку  $N$  зависит от четвертой степени  $E$ . Следует отметить, что зависимость скорости коагуляции от  $E^4$  в области слабых полей с напряженностью от 0 до 7 В/см экспериментально наблюдалась в 1939 г. Германсом.

Второй существенный вывод, вытекающий из этих формул, заключается в том, что для клеточных суспензий электрогидродинамический механизм парного взаимодействия вносит почти на три порядка более существенный вклад в кинетику электрокоагуляции, чем диполь-дипольный. При этом предполагается, что система стабилизации внутримембранного поля действует достаточно эффективно.

Для дисперсий диэлектрических частиц формулу (49) можно преобразовать к следующему виду:

$$N_{dd} = \frac{N_0}{1+\zeta} \left[ 1 - 4 \cdot 10^{-2} \left( \frac{U_{dd}^{max}}{KT} \right)^2 \frac{\zeta^3 + 3\zeta^2 + 3\zeta}{1+\zeta} \right] \quad (51)$$

где  $U_{dd}^{max}$  - энергия связи частиц в агрегате, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием.

Из этой формулы следует, что существует промежуточная область полей в которой энергия связи частиц, т.е. глубина потенциальной ямы, в которой они коагулируют, уже достаточно велика и составляет единицы  $KT$ , а кинетика коагуляции при этом остается чисто броуновской. Это справедливо по крайней мере на начальной стадии коагуляции, когда  $\zeta \ll 1$ . К такому же выводу пришли Войтылов, Какорин, Трусов, экспериментально изучая электрокоагуляцию частиц палыгорскита. Следует отметить, что в этом эксперименте изучалась электрокоагуляция первоначально устойчивой дисперсии, в то время как обсуждаемая теория развита для дисперсии неустойчивой и без поля. Поэтому, по-видимому, говорить о согласии теории с вышеуказанным экспериментом можно только на начальном этапе коагуляционного процесса, когда распады образующихся агрегатов не вносят еще существенного вклада в кинетику всего процесса в целом.

#### Глава 7. Агрегативная устойчивость в гравитационном поле.

В данной главе изучается влияние гравитационного поля на парное межчастичное взаимодействие, а также кинетика коагуляции в пе-

реходной области от броуновской коагуляции к гравитационной.

Парное взаимодействие достаточно крупных дисперсных частиц обусловлено не только поверхностными силами, но и объемными - силой тяжести  $F_g$ , выталкивающей силой  $F_a$  и силой гидродинамического взаимодействия  $F_h$ . Совместное действие этих объемных сил именуется в дальнейшем седиментационно-гидродинамическим фактором агрегативной устойчивости. Теоретическая модель парного взаимодействия, отражающая влияние этого фактора на устойчивость дисперсии, развивалась для двух частиц разного размера, моделируемых сферами. Рассматривались два предельные случая возможной ориентации агрегата из этих частиц, устойчивое положение, когда меньшая частица располагается над большей, и неустойчивое положение в момент их столкновения, когда большая частица седиментируя догоняет меньшую. В обоих этих случаях рассчитывался баланс поверхностных и объемных сил, действующих на меньшую частицу.

Анализ баланса сил, действующих на частицы в устойчиво ориентированном агрегате, позволяет сформулировать условие образования такого агрегата. Если сумма всех сил, действующих на меньшую частицу  $F_e + F_m + F_g + F_a + F_h$ , где  $F_m$  - сила молекулярного взаимодействия, больше нуля при всех значениях расстояния между их поверхностями

$h$ , то в этом случае образование агрегата вообще невозможно. Маленькая частица будет отрываться гидродинамической силой от большой. В противном случае, когда сумма сил меньше нуля при всех  $h$ , будет образовываться агрегат касания. Возможна и промежуточная ситуация, когда сумма сил равна нулю при некотором значении  $h_s$ . В этом случае будет формироваться агрегат с толщиной прослойки между частицами  $h_s$ .

Таким образом, объемная сила может выступать в качестве стабилизатора, разрывая образующиеся агрегаты или, по крайней мере, уменьшая глубину потенциальных ям поверхностных сил. Наибольшее влияние эта стабилизация оказывает на агрегацию в дальней потенциальной яме. Для расчета критической величины радиуса меньших частиц, выше которого дальняя агрегация невозможна, следует приравнять объемную силу, действующую на меньшую частицу  $a'$ , максимальному значению поверхностной силы в области дальней потенциальной ямы. При расчете поверхностных сил в области дальней потенциальной ямы учитывалось электромагнитное запаздывание. Для расчета силы гидродинамического взаимодействия использовались результаты теории флотации. В результате получено следующее выражение для  $a'_{cr}$ :

$$a_{\text{вв}}' = \sqrt{\frac{B}{2\Delta\rho g h_{\text{min}}^3}} F_s(s) \quad (52)$$

где  $B$  - константа полностью запаздывающих молекулярных сил,  $\Delta\rho$  - разность плотностей дисперсных частиц и дисперсионной среды,  $g$  - ускорение силы тяжести,  $h_{\text{min}}$  - больший из двух возможных корней уравнения

$$(\alpha h)^4 e^{-\alpha h} = \frac{2\pi\alpha^2 B}{E\psi_d} \quad (53)$$

Функция  $F_s$ , где  $s = \frac{a'}{a}$ , равна

$$F_s(s) = \sqrt{\frac{s^2 [S\lambda(s) + \lambda(1/s)]}{(1+s)[\lambda(s) - s^2\lambda(1/s)]}} \quad (54)$$

где для  $\lambda(s)$  и  $\lambda(1/s)$  в теории флотации предложены аппроксимационные выражения.

Проведенный расчет позволяет оценить область проявления седиментационно-гидродинамического фактора. Так, оказывается, что он существенен и для практически моодисперсных систем. Действительно, для бидисперсной водной суспензии с  $S = 0$ ,  $B = 2,5 \cdot 10^{-20}$  Дж.м,  $\psi_d = 25$  мВ,  $C = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> значение  $a_{\text{вв}}'$  равно 1 мкм. Если же значение  $S$  увеличить до 0,9, то  $a_{\text{вв}}'$  соответственно увеличится до 4,2 мкм. Приведенное значение  $S$  указывает, что радиус большей частицы отличается всего на 10%, т.е. равен 4,6 мкм. Таким образом, даже такие близкие по размерам частицы не будут агрегировать во вторичном минимуме. Видимо именно этим обстоятельством объясняется аномальная устойчивость микрогетерогенных дисперсий и суспензий по отношению к коагуляции в дальнем минимуме, отмеченная еще Кройтом.

При противоположной ориентации агрегата, возникающей когда большая частица догоняет маленькую, седиментационно-гидродинамический фактор способствует преодолению потенциального барьера поверхностных сил, т.к. в этом случае гидродинамическое взаимодействие прижимает меньшую частицу к большей. Проведенные расчеты, основанные на анализе баланса поверхностных и объемных сил, показали, что этот фактор может существенно ускорить медленную коагуляцию. Так, для бидисперсной системы с  $C = 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $B = 5 \cdot 10^{-30}$  Дж.м, константой Гамакера  $10^{-21}$  Дж, размером меньших частиц 1 мкм седиментационно-гидродинамическое взаимодействие уменьшает высоту потенциального барьера, препятствующего коагуляции, с II до 2,5 кГ. Уменьшение высоты барьера естественно отразится на представлениях

об устойчивости этой системы. Согласно теории ДЛЮ рассматриваемая система с потенциальным барьером поверхностных сил в  $II$   $KT$  кинетически практически устойчива. Если же ввести в теорию седиментационно-гидродинамический фактор, то мы должны рассматривать эту систему как неустойчивую, т.к. высота барьера падает до  $2,5KT$ . Таким образом, введение седиментационно-гидродинамического фактора изменяет наши представления об устойчивости микрогетерогенных дисперсий и суспензий в некоторых случаях даже на качественном уровне описания.

Следует дополнительно отметить, что влияние гравитационного поля на парное межчастичное взаимодействие, как это выяснилось в последние годы, привлекло внимание ряда независимых исследовательских групп приблизительно в одно и то же время в середине 80-х годов (Ю.С.Фролов, А.С.Гродский. Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989, т. 34, № 2, с. 38). Это свидетельствует о важности и актуальности данной проблемы и о необходимости продолжения работ в этом направлении.

К сожалению математические трудности не позволяют непосредственно включить седиментационно-гидродинамический фактор в кинетическую теорию коагуляции. Между тем, оказывается возможным рассмотрение одной важной проблемы кинетики коагуляции, касающейся соотношения ортокинетики и перикинетики, или иначе броуновской, коагуляции. Этой проблемой интересовался еще Моллер, однако эта его попытка, как указывает Н.А.Фукс, не выдерживает серьезной критики.

Сам Н.А.Фукс, сравнивая потоки частиц, транспортируемых по броуновскому и по седиментационному механизмам на выделенный центр, указал критический размер частиц, выше которого главенствует гравитационная коагуляция -  $1$  мкм. Однако этот вывод относится только к монодисперсным системам. Для полидисперсных систем, когда размер, скажем, 80% частиц меньше  $1$  мкм, а 20% - больше, современная теория по сути дела не может описать кинетику коагуляции.

Второй существенный нерешенный вопрос кинетики коагуляции - это границы применимости существующей теории броуновской коагуляции во времени, пусть даже для монодисперсных систем. Совершенно очевидно, что спустя достаточно большое время из-за коагуляции в системе появятся крупные частицы, размером превышающие  $1$  мкм, и броуновская коагуляция сменится гравитационной. Оценить это критическое время, исходя из простых соображений, как это было сдела-

но Н.А.Фуксом для критического размера не представляется возможным.

Для того, чтобы дать ответы на эти вопросы в работе решалось кинетическое уравнение Смолуховского (39) с ядром  $\beta(V, V')$ , рассчитываемым по формуле Акривса-Тэйлора

$$\beta(V, V') = \beta_{cl} [1 + \rho_e^c |\tilde{V} - \tilde{V}'|] \quad (55)$$

где  $\rho_e^c = \frac{2\pi a \rho g a_0^4}{3\kappa T}$  - число Пекле, соответствующее начальному состоянию системы с характерным размером частиц  $a_0$ ,  $\tilde{V} = \frac{V}{V_0}$

Решение искалось в виде ряда по малому параметру  $\rho_e^c$  для двух дисперсных систем с экспоненциальным и монодисперсным начальными спектрами. В результате для нулевого момента функции распределения частиц по размерам было получено:

### 1. Экспоненциальный спектр

$$N = \frac{N_0}{1+\tau} \left[ 1 - \rho_e^c \frac{\tau(\tau+2)}{4(\tau+1)} \right] \quad (56)$$

### 2. Монодисперсный спектр

$$N = \frac{N_0}{1+\tau} \left[ 1 - \rho_e^c \left( \frac{\tau}{4} - \frac{\ln(1+2\tau)}{8(1+\tau)^2} \right) \right] \quad (57)$$

Эти формулы позволяют дать ответы на сформулированные вопросы. Так, оказывается, что теория броуновской коагуляции адекватно описывает этот процесс лишь в интервале времени

$$0 < t < \frac{4\tau_{sm}^g}{\rho_e^c} = t_{cx}^g \quad (58)$$

Спустя время  $t_{cx}^g$  броуновская коагуляция сменяется гравитационной. Величина  $t_{cx}^g$  зависит, в первую очередь, от размера частиц. При заданной счетной концентрации частиц  $t_{cx}^g \sim \frac{1}{a_0^4}$ . Поэтому при заданном  $N_0$  и для  $\Delta\rho = 1 \text{ г/см}^3$  в водном растворе  $t_{cx}^g$  изменяется от  $10^7 \tau_{sm}^g$  для  $a_0 = 0,01 \text{ мкм}$  до  $0,1 \tau_{sm}^g$  для  $a_0 = 1 \text{ мкм}$ .

Отметим, что полученные оценки фактически инвариантны к виду начального распределения частиц по размерам. Этот вывод следует из сопоставления формул (56) и (57). По мере роста  $t$  различие в дополнительных слагаемых  $\sim \rho_e^c$  уменьшается, т.к.  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln(1+2\tau)}{8(1+\tau)^2} = 0$ . Даже для  $t = \tau_{sm}^g$  эти слагаемые отличаются всего в два раза. Таким образом, дисперсная система как бы "забывает" о своем начальном состоянии и к моменту перехода от броуновской коагуляции к гравитационной первоначально различные системы приходят одинаковыми.

## ВЫВОДЫ

1. Асимптотика распределения времен существования обратимого адагуляционного контакта описывается экспоненциальной функцией. Это позволило разработать алгоритм расчета константы Гамакера, базирующийся на аппроксимации экспериментальных данных о плотности вероятности существования адагуляционного контакта в области больших времен экспонентой. Для реализации этого алгоритма необходима независимая информация о потенциалах поверхностей частиц и плоскости.

2. Развитая теория электродиффузиофореза ( движение частиц в диффузионных слоях токопроводящих поверхностей ) позволила объяснить причину образования "текущих" осадков в постоянном поле. Это компенсация электрофореза для частиц с сильно развитой концентрационной поляризацией диффузиофорезом.

3. В переменном электрическом поле существует две причины возникновения электродиффузиофореза - зависимость электро- и диффузиофоретических подвижностей от изменяющейся в диффузионном слое концентрации электролита и зависимость фазы электрического и диффузионного полей от координаты. Построенная теоретическая модель позволяет объяснить ряд аномалий осадкообразования в переменном электрическом поле и находится в достаточно хорошем согласии с результатами микроскопических измерений.

4. Концентрационная поляризация дисперсных частиц влияет на закономерности парного взаимодействия в электрическом поле не только посредством индуцированных дипольных моментов, от величины которых зависит интенсивность диполь-дипольного взаимодействия, но также через принципиально новые механизмы парного взаимодействия - концентрационный и электрогидродинамический. Эти механизмы в постоянном и низкочастотном поле и обуславливают большее чем у диполь-дипольного механизма дальное действие.

5. У живых биологических клеток наряду с традиционными адсорбционным и диссоционным механизмами формирования ДС существует дополнительный механизм, связанный с работой биоэнергетических клеточных систем индуцирующих дополнительное разделение заряда в ДС. Дополнительный скачок потенциала по ДС пропорционален величине трансмембранного потенциала - основной феноменологической характеристике биоэнергетических процессов, а также изменению заряда поверхности. Величина этого дополнительного скачка потенциала лежит в интервале от нуля до трансмембранного потенциала.

6. У клеток существует система стабилизации внутримембранного поля, осуществляющая перераспределение трансмембранного потенциала с мембраны на ДС путем вывода дополнительных диссоциирующих групп на клеточную поверхность.

7. Наличие у клеток системы стабилизации внутримембранного поля может приводить к возникновению нелинейной зависимости скорости их электрофореза от напряженности электрического поля в относительно слабых электрических полях с напряженностью порядка нескольких десятков В/см.

8. Система стабилизации внутримембранного поля обуславливает особую интенсивность электрогидродинамического взаимодействия клеток в электрическом поле, которая может быть почти на два порядка больше интенсивности диполь-дипольного взаимодействия.

9. Построенная кинетическая теория электрокоагуляции свидетельствует о том, что в слабом электрическом поле скорость коагуляции зависит от четвертой степени поля, что находит свое отражение в эксперименте. Это справедливо и для электрогидродинамического и для диполь-дипольного механизмов, причем в случае клеточных суспензий первый вносит почти на три порядка более существенные возмущения в кинетику коагуляции, чем второй.

10. Воздействие гравитационного поля на микрогетерогенные дисперсии и суспензии обуславливает возникновение дополнительного седиментационно-гидродинамического фактора агрегативной устойчивости. Действием этого фактора может объясняться экспериментально наблюдаемая аномальная устойчивость этих систем по отношению к коагуляции в дальнейшем минимуме.

11. Развитая теория кинетики гравитационно-броуновской коагуляции свидетельствует о том, что в этой переходной области от броуновской коагуляции к гравитационной быстро теряется информация о начальном состоянии системы. Показано, что по истечении некоторого критического времени нарушается адекватность теории броуновской коагуляции из-за того, что образовавшиеся крупные агрегаты становятся подверженными влиянию гравитационного поля. Величина этого критического времени обратно пропорциональна объемной доле и размеру частиц в первоначальной дисперсной системе.

#### СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ульберг З.Р., Кузнецова Т.В., Духин А.С. Электродиффузиофоретическое осаждение дисперсий в переменном электрическом поле

- // Докл. АН УССР. Сер. В. - 1979. - № II. - С. 938-942.
2. Духин С.С., Малкин Э.С., Духин А.С. Безинерционный электрофоретический и диффузиофоретический дрейф частиц в неоднородном электрическом поле // Коллоид. журн. - 1979. - 41, № 5. - С. 864-869.
  3. Малкин Э.С., Духин А.С. О формировании осадка коллоидных частиц на электроде в переменном электрическом поле // Коллоид. журн. - 1980. - 42, № 3. - С. 481-487.
  4. Малкин Э.С., Духин А.С. Аперриодический электродиффузиофорез // Коллоид. журн. - 1982. - 44, № 2. - С. 254-264.
  5. Микроскопическое исследование аперриодического электродиффузиофореза / Э.Р.Ульберг, Т.В.Кузнецова, Э.С.Малкин, А.С.Духин // Коллоид. журн. - 1982. - 44, № 3. - С. 523-529.
  6. Малкин Э.С., Духин А.С. Взаимодействие дисперсных частиц и линейная концентрационная поляризация ДС // Коллоид. журн. - 1982. - 44, № 5. - С. 907-917.
  7. Электрофильтрация с применением ионитовых мембран и диффузиофорез / М.И.Пономарев, А.С.Духин, Ю.Б.Борковская, В.Д.Гребенюк // Химия и технология воды. - 1984. - 6, № 6. - С. 491-496.
  8. Духин А.С., Усъяров О.Г. Влияние дисперсии электрокинетического потенциала на коагуляцию коллоидных систем // Коллоид. журн. - 1983. - 45, № 4. - С. 651-656.
  9. Духин А.С., Борковская Ю.Б. Об электроосаждении дисперсных частиц в канале электродиализатора // Тез. докл. III Всесоюзного совещания по электродиализу. - Батуми, 1984. - С. 71.
  10. Усъяров О.Г., Духин А.С., Резут Б.И. Исследование поверхностных сил путем измерения времени адгезионного контакта броуновских частиц // Тез. докл. VIII Конференции по поверхностным силам. - Москва, 1985. - С. 23.
  11. Агрегативная устойчивость седиментирующих полидисперсных систем / А.В.Бочко, А.С.Духин, Е.И.Мошковский, А.А.Баран // Тез. докл. VIII Конференции по поверхностным силам. - Москва, 1985. - С. 26.
  12. Исследование дальнего действия взаимодействия дисперсных частиц в электрическом поле / Н.И.Гамзюнов, В.А.Мурцовкин, А.С.Духин, А.С.Зайцев // Тез. докл. VIII Конференции по поверхностным силам. - Москва, 1985. - С. 35.
  13. Гамзюнов Н.И., Мурцовкин В.А., Духин А.С. Парное взаимодействие дисперсных частиц в электрическом поле. I. Особенности гидроди-

- намического взаимодействия поляризованных частиц // Коллоид. журн. - 1986. - 48, № 2. - С. 233-240.
14. Духин А.С., Мурцовкин В.А. Парное взаимодействие дисперсных частиц в электрическом поле. 2. Влияние поляризации ДС диэлектрических частиц на их гидродинамическое взаимодействие в постоянном электрическом поле // Коллоид. журн. - 1986. - 48, № 2. - С. 240-246.
15. Духин А.С. Парное взаимодействие дисперсных частиц в электрическом поле. 3. Гидродинамическое взаимодействие идеально поляризуемых металлических частиц и мертвых биологических клеток // Коллоид. журн. - 1986. - 48, № 3. - С. 439-446.
16. Духин А.С. Кинетика гравитационно-броуновской коагуляции // Коллоид. журн. - 1986. - 48, № 3. - С. 605-608.
17. Духин А.С., Усырьев О.Г. Среднее время адагуляции // Коллоид. журн. - 1987. - 49, № 1. - С. 20-24.
18. Роль поверхностных сил при жидкостной классификации микропорошков / А.В.Бочко, А.С.Духин, Е.И.Мошковский, А.А.Баран // Коллоид. журн. - 1987. - 49, № 3. - С. 543-547.
19. Духин А.С., Борковская Д.Б. Об электроосаждении дисперсных частиц в канале электродиализатора // Ионоселективные мембраны и электромембранные процессы. - М.; 1986. - С. 68-77.
20. Духин А.С. Математическая модель взаимодействия биологических клеток в электрическом поле // Тез. докл. II Всесоюзной конференции "Математические и вычислительные методы в биологии". - Пушкино, 1987. - С. 138.
21. Аperiodический электрофорез. Направленный дрейф дисперсных частиц в однородном переменном ангармоническом поле // С.С.Духин, А.К.Видыбида, А.С.Духин, А.А.Сериков // Коллоид. журн. - 1987. - 49, № 5. - С. 853-858.
22. Духин А.С. Кинетика цепочечной коагуляции с распадами // Коллоид. журн. - 1987. - 49, № 5. - С. 858-864.
23. Духин А.С. Кинетика безбарьерной гравитационно-броуновской коагуляции моно- и полидисперсных лиозолей // Коллоид. журн. - 1987. - 49, № 6. - С. 1060-1066.
24. Духин А.С., Усырьев О.Г. Влияние гидродинамического взаимодействия броуновских частиц с плоской поверхностью на время существования адгезионного контакта // Коллоид. журн. - 1987. - 49, № 6. - С. 1055-1060.
25. Духин А.С.; Овчаренко Ф.Д. Кинетика коагуляции в слабом электрическом поле // Докл. АН СССР. - 1987. - 296, № 3. - С. 636-639.

26. Духин А.С., Митина Н.С., Баран А.А. Влияние коагуляции в дальнем минимуме на седиментационную устойчивость суспензий // Укр. хим. журн. - 1988. - 54, № 6. - С. 657-660.
27. Духин А.С. Седиментационно-гидродинамический фактор агрегативной устойчивости микрогетерогенных дисперсий // Коллоид. журн. - 1988. - 50, № 3. - С. 441-449.
28. Трансмембранный потенциал, как фактор, определяющий закономерности электроповерхностных явлений в клеточных суспензиях / З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, А.С.Духин, Ф.Д.Овчаренко // Докл. АН СССР. - 1988. - 303, № 3. - С. 736-741.
29. Духин А.С. Аперiodический электрофорез клеток // Коллоид. журн. - 1989. - 51, № 1. - С. 19-25.
30. Духин А.С., Овчаренко Ф.Д. Вероятность коагуляции дисперсных частиц в слабом электрическом поле // Коллоид. журн. - 1989. - 51, № 3. - С. 451-457.
31. Духин А.С. Кинетика коагуляции в слабом электрическом поле // Коллоид. журн. - 1989. - 51, № 4. - С. 765-767.
32. Духин А.С., Карамушка В.И., Ульберг З.Р. О внешней функции трансмембранного потенциала // Биологические мембраны. - 1989. - 6, № 9. - С. 987-994.
33. Ульберг З.Р., Духин А.С., Карамушка В.И. Биоспецифический механизм формирования двойного электрического слоя // Коллоид. журн. - 1989. - 51, № 1. - С. 204-205.
34. О внешней функции трансмембранного потенциала / А.С.Духин, З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, Ф.Д.Овчаренко // Докл. АН СССР. - 1989. - 308, № 6. - С. 1482-1485.
35. О внешней функции трансмембранного потенциала в гетерогенной модели клеточной оболочки / В.И.Карамушка, Т.Г.Грузина, А.Г.Скляров, А.С.Духин, З.Р.Ульберг // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем. - Киев: Наук. думка, 1989. - Вып. 20. - С. 60-66.
36. Dukhin A.S. Aggregative stability of sedimentizing suspensions // Abs.Conference on Colloid Chemistry, Balatonfüred. - 1988, p.12.
37. Ulberg Z.R., Dukhin A.S., Karamushka V.I., Gruzina T.G. Membrane potential as a factor of cell suspensions stability // Proc. of 5th Conference on Colloid Chemistry, Balatonfüred 1988. - Budapest, 1990, P. 26-33.
38. Dukhin A.S. Interrelation of transmembrane and electrokinetic potentials of cells // Proc. of Symp. Electrokinetic phenomena

AB 30.424

- "89" Dresden, 1989, part 2, P. 373-381.
39. Ulberg Z.R., Dukhin A.S. Electrodialysis - Film Formation in AC and DC Electrical Fields and its Application for Bactericidal Coatings // Progress in Organic Coatings, 1990, v. 18, 1, P. 1-41.

---

Подп. в печ. 2 .05.91. Формат 60x84/16. Бумага типогр. Офс.печать.  
Усл.печ.л. 2,55. Усл.-кр.отт. 2,55. Уч.-изд.л. 2,1. Тираж 100 экз.  
Заказ 205. Бесплатно.

---

Отпечатано в Институте математики АН УССР.  
252601 Киев 4, ГСП, ул. Релина, 8.

ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ  
АН УССР