

Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji biernego transportu membranowego binarnych roztworów nieelektrolitów: ocena współczynników P_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Streszczenie

W pracy wyprowadzono równania Kedem-Katchalsky'ego, przy pomocy hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera. Równania te zastosowano do interpretacji transportu membranowego binarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach polaryzacji stężeniowej. Obliczono współczynniki P_{ij}^* ($i, j = 1, 2$) dla membrany Nephrophan i wodnych roztworów glukozy.

Z obliczeń wynika, że wartości współczynników P_{11}^* , P_{12}^* , P_{21}^* i P_{22}^* są nieliniowo zależne zarówno od stężenia roztworów ($\bar{C}$), jak i konfiguracji układu membranowego. Ponadto wartości tych współczynników porównano z wartościami współczynników oporowych P_{11} , P_{12} , P_{21} oraz P_{22} , obliczonych dla warunków jednorodności roztworów dla tych samych wartości $\bar{C}$ i różnych konfiguracji układu membranowego są różne. Pokazano, że istnieje progowa wartość stężenia, powyżej której stosunki P_{11}^*/P_{11} , P_{12}^*/P_{12} i P_{22}^*/P_{22} są zależne od konfiguracji układu membranowego.

Słowa kluczowe: transport membranowy, termodynamika sieciowa Peusnera, równania Kedem-Katchalsky'ego, polaryzacja stężeniowa, współczynniki hybrydowe P_{ij}

Application of the Peusner's network thermodynamics to interpretation of the passive membrane transport of binary non-electrolytic solution: evaluation the P_{ij} coefficients of polymeric membrane in polarization concentration conditions

Summary

In this paper the Kedem-Katchalsky equations were derived, using hybrid transformation of Peusner's network. These equations were applied to interpretation of a transport through polymeric membrane of binary nonelectrolyte solutions under concentration polarization conditions. The values of coefficients P_{ij}^* ($i, j = 1, 2$) were calculated for Nephrophan membrane and aqueous glucose solutions.

From the calculations it results that the coefficient values P_{11}^* , P_{12}^* , P_{21}^* and P_{22}^* are nonlinear depend on a solution concentration ($\bar{C}$) and configuration of the membrane system. Moreover, the values of coefficients P_{11}^* , P_{12}^* , P_{21}^* and P_{22}^* were compared to the values of coefficients H_{11} , H_{12} , H_{21} and H_{22} , calculated for conditions of solution homogeneity for the same values $\bar{C}$ and varied configurations of membrane system. It is shown that a threshold value exists and when exceeded, coefficients relations P_{11}^*/P_{11} , P_{12}^*/P_{12}

and P_{22}^*/P_{22} depend on a configuration of the membrane system.

Key words: membrane transport, Peusner's network thermodynamics, Kedem-Katchalsky equations, concentration polarization, P_{ij} hybrid coefficients

WPROWADZENIE

Jednym z ważniejszych obszarów zastosowań polimerów zarówno naturalnych jak i syntetycznych jest medycyna [1–4]. Szczególne wymagania stawiane tym substancjom przez żywy organizm zostały podkreślone, poprzez wprowadzenie terminów polimery biomedyczne (biomateriały) i polimery biogodne [1]. Wśród tych materiałów istotną rolę odgrywają naturalne polimery błonotwórcze, takie jak celuloza, chityna i chitozan oraz sztuczne polimery błonotwórcze, takie jak celofan, octan celulozy, poliakrylonitryl czy poliweglany [1–3]. Biomateriały błonotwórcze wykazujące biogodność, znalazły zastosowanie w produkcji membran polimerowych do hemodializy [2, 4] oraz opatrunki na rany oparzeniowe [5] i żyłne owrzodzenia podudzi [6]. Ponadto membrany z polimerów rozpuszczalnych w wodzie są stosowane do produkcji systemów (np. kapsulek, sfer), do kontrolowanego uwalniania leków [1, 2].

Membrana, w różnego typu aparatach medycznych spełnia różne role, ze względu na swoje właściwości transportowe, których miarą zgodnie z formalizmem termodynamicznym Kedem-Katchalsky'ego są współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności dyfuzyjnej (ω) [7]. Z medycznego punktu widzenia najważniejszą cechą membrany jest selektywność, której miarą jest współczynnik odbicia membrany (σ).

Generalnie, wartości owego współczynnika spełniają relację $0 \leq \sigma \leq 1$, przy czym $\sigma = 0$ oznacza, że membrana jest nieselektywna. Warunek $\sigma = 1$ jest spełniony dla membrany półprzepuszczalnej. Należy zaznaczyć, że półprzepuszczalne membrany dla elementów morfotycznych krwi stosowane są w hemodializatorach. Z kolei w systemach kontrolowanego uwalniania leków stosowane są membrany selektywne, tzn. takie, dla których $0 < \sigma < 1$.

Kontrolowane uwalnianie leków polega na regulowaniu (spowalnianiu lub przyspieszaniu) przy pomocy membrany i wielkości siły termodynamicznej wywołującej transport, szybkości uwalniania leku z makro- lub mikrosystemu [1, 2]. Szybkość uwal-

niania można wyrazić jako stosunek strumienia substancji rozpuszczonej do stężenia leku w systemie. Efektem tego jest zapewnienie niezbędnego poziomu stężenia leku w organizmie, specyficznego profilu uwalniania oraz szybkości uwalniania leku, dostosowanych do aktualnego stanu organizmu wyrażanego temperaturą, pH czy stężeniem glukozy. Taki sposób wprowadzania leku do organizmu przedłuża działanie i zmniejsza częstotliwość podawania leku.

Istotnym czynnikiem biorącym udział w regulowaniu szybkości uwalniania substancji (leku), jest polaryzacja stężeniowa membrany rozdzielającej rezerwar i otoczenie. Jej miarą jest współczynnik polaryzacji stężeniowej (ζ), zwany także współczynnikiem Katchalsky'ego. Ów współczynnik może przyjmować wartości z przedziału $\zeta_{\min} \leq \zeta \leq 1$. Oznacza to, że gdy $\zeta \rightarrow \zeta_{\min}$ polaryzacja stężeniowa membrany dąży do wartości maksymalnej. Odpowiada to warunkom dyfuzyjnym, czyli warunkom bez niestabilności. Współczynnik polaryzacji stężeniowej, którego wartość spełnia warunek $\zeta = \zeta_{\min}$ odpowiada wartości krytycznej, która jest miarą odległości układu od równowagi termodynamicznej. Spontaniczne lub wymuszone pojawienie się niestabilności zwiększa wartość owego współczynnika. W przypadku, gdy $\zeta \rightarrow 1$ polaryzacja stężeniowa membrany jest eliminowana, a stan dla którego $\zeta = 1$ odnosi się do roztworów jednorodnych i izotropowych. Zatem poznanie mechanizmów molekularnych transportu membranowego zarówno w warunkach jednorodności jak i polaryzacji jest ważne i pożądane [8]. Ostatnio do tego celu zastosowano termodynamikę sieciową Peusnera [9–11].

Termodynamika sieciowa (NT), jest wynikiem syntezy termodynamiki nierównowagowej, teorii obwodów elektrycznych, teorii grafów i geometrii różniczkowej. Jest ona jednym ze sposobów wykorzystywanych do opisu transportu membranowego, umożliwiających analizę dynamiki nierównowagowych procesów transportu masy, ładunku, energii i informacji [12–15]. Podstawowe prawa owej termodynamiki sformułowali Oster, Perelson i Katchalsky [13]. Obecnie znane są dwa równorzędne sposoby zapisu danego zjawiska w ramach NT: metoda grafu połączeń (bond graph metod) opracowana przez Paytnera [16] i wprowadzona do NT przez Ostera i współpracowników (Oster, Perelson and Katchalsky's NT) [13] oraz metoda Peusnera, wykorzystująca symbolikę i teorię analogowych obwodów elektrycznych (Peusner's NT) [12, 17–19].

W przypadku binarnych roztworów nieelektrolitów, termodynamika sieciowa Peusnera wprowadza do analizy transportu membranowego cztery grupy

współczynników: L_{ij} , R_{ij} , H_{ij} oraz P_{ij} [12, 17–19]. Owe współczynniki występują w równaniach fenomenologicznych, które można zapisać w postaci macierzowej [18]. Współczynniki L_{ik} i R_{ik} wynikają bezpośrednio z równania fenomenologicznego Onsagera. Z kolei wprowadzenie współczynników H_{ik} i P_{ik} jest konsekwencją stosowania technik termodynamiki sieciowej.

W przypadku dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera ($i = 1, 2$), posiadającego pojedyncze wejście dla przepływu J_1 i sprzężonej z nim siły X_1 oraz pojedyncze wejście dla przepływu J_2 i sprzężonej z nim siły X_2 , źródłem współczynników H_{ij} ($i, j = 1, 2$) jest równanie hybrydowe [17, 18]

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\text{gdzie: } [P] = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix} \quad (1a)$$

Równanie (1) można zastosować do układów membranowych, w których membrana rozdziela dwa jednorodnie (równomiernie wymieszane mechanicznie) roztwory. W takich układach gradienty bodźców termodynamicznych występują jedynie w poprzek membrany. Ponadto, równanie (1) można zastosować do wyprowadzenia, przy pomocy transformacji hybrydowych sieci termodynamicznych, równań Kedem-Katchalsky'ego (równania K-K) opisujących transport membranowy jednorodnych roztworów nieelektrolitów [12, 17–19]. Jak wiadomo [7], te równania są jednymi z podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego. W warunkach jednorodności binarnych roztworów nieelektrolitów rozdzielanych przez membranę, ich klasyczna postać jest następująca

$$J_v = L_p \Delta P - L_p \sigma \Delta \pi \quad (2)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + \bar{C}(1 - \sigma) J_v \quad (3)$$

gdzie: J_v i J_s oznaczają strumień odpowiednio objętościowy solutu przez membranę w warunkach jednorodności roztworów; L_p , σ oraz ω oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności solutu; $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego), a $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ – różnica ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej a temperatury termodynamicznej, natomiast C_h i C_l – stężenia roztworów).

$\bar{C} = (C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx \frac{1}{2}(C_h + C_l)$ jest śred-

nim stężeniem solutu w membranie. Wartości liczbowe współczynników L_p , σ oraz ω można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów [7].

Przy pomocy prostych manipulacji algebraicznych, równania (2) i (3) można przekształcić do postaci [18]

$$J_v = \frac{L_p \omega}{\omega + L_p(1 - \sigma)^2 \bar{C}} (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{L_p(1 - \sigma)}{\omega + L_p(1 - \sigma)^2 \bar{C}} J_s \quad (4)$$

$$\frac{\Delta \pi}{\bar{C}} = -\frac{(1 - \sigma)L_p}{\omega + L_p(1 - \sigma)^2 \bar{C}} (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{1}{\bar{C}[\omega + L_p(1 - \sigma)^2 \bar{C}]} J_s \quad (5)$$

Powyższy układ równań, stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego, można zapisać w postaci równania macierzowego [17, 18]

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ J_s \end{bmatrix} \quad (6)$$

gdzie: $[P]$ jest macierzą współczynników oporowych dla warunków jednorodności roztworów daną wyrażeniem

$$[P] = \begin{bmatrix} \frac{L_p \omega}{\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p} & \frac{L_p(1 - \sigma)}{\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p} \\ -\frac{L_p(1 - \sigma)}{\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p} & \frac{1}{\bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p]} \end{bmatrix} \quad (6a)$$

lub

$$[P] = \frac{1}{\frac{\bar{C}\omega}{L_p} + \bar{C}^2(1 - \sigma)^2} \begin{bmatrix} \bar{C}\omega & \bar{C}(1 - \sigma) \\ -\bar{C}(1 - \sigma) & \frac{1}{L_p} \end{bmatrix} \quad (6b)$$

Porównując równania (1a) i (6a) otrzymujemy

$$P_{11} = \frac{L_p \omega}{\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p} \quad (6c)$$

$$P_{12} = \frac{L_p(1 - \sigma)}{\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p} = -P_{21} \quad (6d)$$

$$P_{22} = \frac{1}{\bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p]} \quad (6e)$$

Na występujące w równaniach (2)–(3) i (6a)–(6d) współczynniki L_p , σ i ω nałożone są warunki $0 \leq L_p \leq (L_p)_{max}$, $0 \leq \sigma \leq 1$ oraz $0 \leq \omega \leq \omega_{max}$, określające właściwości transportowe membrany. Dla membrany nie selektywnej $L_p = (L_p)_{max}$, $\sigma = 0$ oraz $\omega = \omega_{max}$.

W związku z tym z równań (6c)–(6e) wynika, że dla membrany nieselektywnej $P_{11}=[(L_p)_{\max}\omega_{\max}][\omega_{\max}+\bar{C}(L_p)_{\max}]^{-1}$, $P_{12}=(L_p)_{\max}[\omega_{\max}+\bar{C}(L_p)_{\max}]^{-1}$, $P_{22}=\{\bar{C}[\omega_{\max}+\bar{C}(L_p)_{\max}]\}^{-1}$. Membranę półprzepuszczalną charakteryzuje $L_p > 0$, $\sigma = 1$ oraz $\omega = 0$. W związku z tym dla takiej membrany, wartość równą zero przyjmują mianowniki w wyrażeniach dla współczynników P_{11} , P_{12} , P_{21} i P_{22} . Z kolei dla membrany selektywnej $L_p > 0$, $0 < \sigma < 1$ oraz $\omega > 0$. Oznacza to, że wartości współczynników P_{11} , P_{12} , P_{21} i P_{22} wynikają z równań (6c)–(6e). W związku z tym przedstawiony formalizm jest słuszny jedynie dla membran nieselektywnych i selektywnych.

Jak już wielokrotnie podkreślano [7, 20–25], założenie o jednorodności roztworów można zrealizować w układach fizykochemicznych, poprzez mechaniczne wyeliminowanie polaryzacji stężeniowej, która jest zjawiskiem zachodzącym spontanicznie. Celem cyklu prac, którą rozpoczęły prace [9–11] jest rozwinięcie termodynamiki sieciowej Peusnera na układy membranowe, w których transport odbywa się w warunkach polaryzacji stężeniowej. W cytowanych pracach obliczono współczynniki R_{ij}^* , L_{ij}^* i H_{ij}^* ($i, j = 1, 2$). W tych pracach, równania Kedem-Katchalsky'ego wyprowadzone przy pomocy symetrycznych lub hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, zastosowano do interpretacji transportu wodnych roztworów glukozy przez membranę *Nephrophan* w warunkach polaryzacji stężeniowej. Z obliczeń wynika, że wartość tych współczynników może być zależna zarówno od stężenia roztworów ($\bar{C}$) jak i od konfiguracji układu membranowego.

W obecnej pracy zostanie oceniony wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość współczynników P_{ij}^* wynikających z termodynamiki sieciowej Peusnera, t.j. obliczone zostaną współczynniki P_{11}^* , P_{12}^* , P_{21}^* oraz P_{22}^* dla wodnych roztworów glukozy i membrany hemodializacyjnej *Nephrophan*. Wartości tych współczynników zostaną porównane z wartościami współczynników przewodnictwa P_{11} , P_{12} , P_{21} oraz P_{22} , obliczonych dla warunków jednorodności roztworów i tych samych stężeń roztworów i różnych konfiguracji układu membranowego.

OPIS TRANSPORTU MEMBRANOWEGO W WARUNKACH POLARYZACJI STĘŻENIOWEJ PRZY POMOCY TERMODYNAMIKI SIECIOWEJ PEUSNERA

Założenie o jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę tworzy sytuację wyidealizowaną,



RYC. 1. Ogólna reprezentacja liniowego dwu-portu składającego się z dwóch przepływów (J_1^* , J_2^*) i dwóch sił (X_1 , X_2) dla warunków polaryzacji stężeniowej. Dodatni kierunek przepływu jest skierowany do skrzynki. Odpowiednia definicja końcowego portu wymaga, aby przepływ wchodził do dodatniego terminalu (+) i był równy przepływowi wychodzącemu z węzła ujemnego (–) [6]

FIG. 1. General linear two port representation of a two flow (J_1^* , J_2^*) and two force (X_1 , X_2) system for the concentration polarization conditions. The positive direction of flow is into box. The consistent definition of the terminal port requires that the flow going into positive terminal (+) equals the flow leaving the negative (–) node [6]

waną, realizowalną w warunkach rzeczywistych tylko w przybliżeniu, poprzez intensywne mieszanie roztworów rozdzielanych przez membranę, przy pomocy odpowiednich mieszadeł mechanicznych. W warunkach rzeczywistych po obydwu stronach membrany tworzą się warstwy dyfuzyjne [20–25] (ryc. 1). W związku z tym gradienty bodźców termodynamicznych w poprzek membrany maleją, a ubytek owych gradientów rozkłada się na gradienty w poprzek warstw dyfuzyjnych. W pewnych uzasadnionych hydrodynamicznie warunkach warstwy dyfuzyjne mogą być częściowo niszczone przez inne procesy, jak np. przez konwekcję swobodną [21–23] (ryc. 1). W związku z tym dla warunków rzeczywistych, co zilustrowano na rycinie 1, równanie (1) można zapisać w dwóch alternatywnych postaciach. Pierwsza postać jest równaniem zawierającym zmodyfikowany macierzowy współczynnik $[P]^*$ oraz przepływy J_1^* i J_2^*

$$\begin{bmatrix} J_1^* \\ J_2^* \end{bmatrix} = [P^*] \begin{bmatrix} X_1^* \\ X_2^* \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$\text{gdzie: } [P^*] = \begin{bmatrix} P_{11}^* & P_{12}^* \\ P_{21}^* & P_{22}^* \end{bmatrix} \quad (7a)$$

Jak widać, w stosunku do równania (1) niezmiennicze pozostają bodźce X_1 i X_2 . W powyższych rów-

naniach nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $P_{12}^* = -P_{21}^*$.

Z kolei druga postać jest równaniem zawierającym zmodyfikowane bodźce termodynamiczne X_1^* i X_2^* oraz zmodyfikowane przepływy J_1^* i J_2^* , a mianowicie

$$\begin{bmatrix} J_1^* \\ X_2^* \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} X_1^* \\ J_2^* \end{bmatrix} \quad (8)$$

Jak widać, w tej grupie równań, w stosunku do równania (1), niezmienione pozostają współczynniki $[P]$. Równania (7) i (8) rozszerzają zakres stosowności NT Peusnera. W dalszej części pracy ograniczymy się do równania (7).

Dla warunków polaryzacji stężeniowej równania Kedem-Katchalsky'ego można zapisać w następującej postaci [10, 24]

$$J_{vs} = \zeta_p L_p \Delta P - \zeta_p L_p \zeta_v \sigma \Delta \pi \quad (9)$$

$$J_{ss} = \zeta_s \omega \Delta \pi + \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) J_{vs} \quad (10)$$

W powyższych równaniach J_{vs} oznacza strumień objętościowy, a J_{ss} – strumień solutu w warunkach polaryzacji stężeniowej. Z kolei ζ_p , ζ_v i ζ_s są współczynnikami odpowiednio hydraulicznej, osmotycznej i dyfuzyjnej polaryzacji stężeniowej. ζ_p , ζ_v i ζ_s nazwiemy odpowiednio hydraulicznym, osmotycznym i dyfuzyjnym czynnikiem Katchalsky'ego [10].

Przy pomocy prostych manipulacji algebraicznych, równania (9) i (10) można przekształcić do postaci

$$J_{vs} = \frac{\zeta_p \zeta_s L_p}{\zeta_s \omega + \zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 \bar{C}} (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{\zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega + \zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 \bar{C}} J_{ss} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta \pi}{\bar{C}} = - \frac{\zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega + \zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 \bar{C}} (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{1}{\bar{C} [\zeta_s \omega + \zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 \bar{C}]} J_{ss} \quad (12)$$

Powyższy układ równań, jest kolejną wersją (hybrydową) transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego dla warunków polaryzacji stężeniowej, który można zapisać w postaci równania macierzowego

$$\begin{bmatrix} J_{vs} \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = [P^*] \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ J_{ss} \end{bmatrix} \quad (13)$$

gdzie: $[P^*]$ jest macierzą współczynników hybrydowych dla warunków polaryzacji stężeniowej daną wyrażeniem

$$[P^*] = \begin{bmatrix} \frac{\zeta_p \zeta_s L_p \omega}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} & \frac{\zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} \\ - \frac{\zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} & \frac{1}{\bar{C} [\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p]} \end{bmatrix} \quad (13a)$$

lub

$$[P^*] = \frac{1}{\frac{\bar{C} \zeta_s \omega}{\zeta_p L_p} + \bar{C}^2 (1 - \zeta_v \sigma)^2} \begin{bmatrix} \bar{C} \zeta_s \omega & \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) \\ - \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) & \frac{1}{\zeta_p L_p} \end{bmatrix} \quad (13b)$$

Porównując równania (7a) i (13a) otrzymujemy

$$P_{11}^* = \frac{\zeta_p \zeta_s L_p \omega}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} \quad (13c)$$

$$P_{12}^* = \frac{\zeta_p L_p (1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} = -P_{21}^* \quad (13d)$$

$$P_{22}^* = \frac{1}{\bar{C} [\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p]} \quad (13e)$$

Dzieląc stronami równania (13c) i (6c), (13d) i (6d) oraz (13e) i (6e) otrzymujemy

$$\frac{P_{11}^*}{P_{11}} = \frac{\zeta_p \zeta_s [\omega + \bar{C} (1 - \sigma)^2 L_p]}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} \quad (13f)$$

$$\frac{P_{12}^*}{P_{12}} = \frac{\zeta_p (1 - \zeta_v \sigma) [\omega + \bar{C} (1 - \sigma)^2 L_p]}{(1 - \sigma) [\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p]} = \frac{P_{21}^*}{P_{21}} \quad (13g)$$

$$\frac{P_{22}^*}{P_{22}} = \frac{\omega + \bar{C} (1 - \sigma)^2 L_p}{\zeta_s \omega + \bar{C} \zeta_p (1 - \zeta_v \sigma)^2 L_p} \quad (13h)$$

Powyższe wyrażenia ukazują wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość współczynników P_{ij} membrany.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

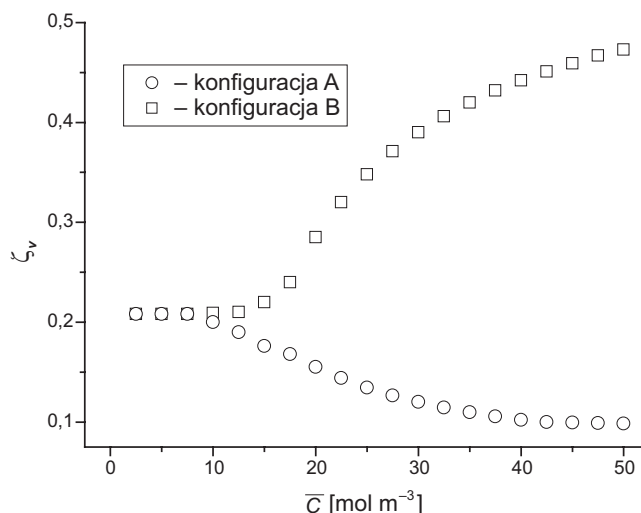
W celu obliczenia współczynników P_{11}^* , P_{12}^* , P_{21}^* oraz P_{22}^* występujących w macierzy $[P^*]$ wykorzystamy, podobnie jak w poprzednich pracach [9–11], parametry transportowe membrany zawarte

w formalizmie Kedem i Katchalsky'ego i występujące w równaniach (13b), (13c) i (13d). Jak wiadomo [7] w formalizmie Kedem-Katchalsky'ego występują współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności dyfuzyjnej (ω), wyznaczane w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, t.j. w warunkach intensywnego mieszania roztworów przez mieszadła mechaniczne, umieszczone w układzie pomiarowym po obydwu stronach membrany. Dla membrany polimerowej *Nephrophan* rozdzielającej wodę ($C_l = 0$) i wodne roztwory glukozy o stężeniach od $C_h = 2,5$ mol m⁻³ do $C_h = 50$ mol m⁻³, wartości tych współczynników są niezależne od stężenia roztworów i wynoszą: $L_p = 5 \times 10^{-12}$ m³N⁻¹s⁻¹, $\sigma = 0,068$ i $\omega = 0,8 \times 10^{-9}$ mol N⁻¹s⁻¹. Należy zaznaczyć, że wartości tych współczynników są także niezależne od konfiguracji układu membranowego, czyli sposobu ustawienia membrany i rozdzielanych przez nią roztworów względem wektora grawitacji.

W przypadku membrany ustawionej w płaszczyźnie horyzontalnej rozróżniamy konfigurację A i B [24]. Przez konfigurację A układu jednomembranowego rozumiemy sytuację, w której roztwór o stężeniu mniejszym znajduje się w przedziale nad membraną, a o stężeniu większym – pod membraną. Odwrotne ustawienie roztworów względem poziomo ustawionej membrany daje konfigurację B.

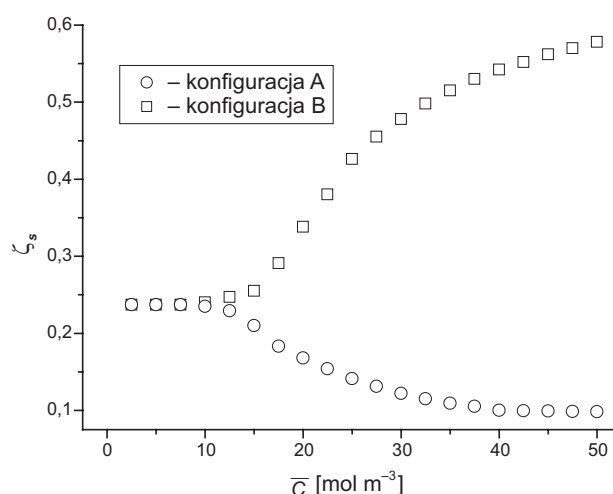
W warunkach polaryzacji stężeniowej, t.j. w sytuacji, gdy roztwory rozdzielane przez membranę są pozbawione mieszania mechanicznego, po obydwu stronach membrany tworzą się w wyniku dyfuzji molekularnej stężeniowe warstwy graniczne, ograniczające przepływy objętościowe i dyfuzyjne solutu. Fakt ten można uwzględnić, wprowadzając do termodynamicznego opisu transportu membranowego dodatkowe współczynniki ζ_v , ζ_s i ζ_p . Współczynniki ζ_v i ζ_s wyznaczane w warunkach polaryzacji stężeniowej, są zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę i konfiguracji układu membranowego [10, 25] i spełniają warunki $(\zeta_v)_{\min} \leq \zeta_v \leq (\zeta_v)_{\max}$ oraz $(\zeta_s)_{\min} \leq \zeta_s \leq (\zeta_s)_{\max}$. Z kolei wartość współczynnika $\zeta_p = 1$ zarówno w warunkach jednorodności roztworów jak i w warunkach polaryzacji stężeniowej, niezależnie od ΔC_1 i konfiguracji układu membranowego [10].

Przytoczone na rycinach 2 i 3 zależności współczynników ζ_v i ζ_s od średniego stężenia glukozy ($\bar{C}$), przedstawiono w pracach [10, 25]. Zostaną one wykorzystane wraz ze współczynnikami L_p , σ i ω , do obliczenia współczynników przewodnictwa P_{11}^* , $P_{12}^* = -P_{21}^*$ oraz P_{22}^* . Przedstawione na tych rycinach wykresy uzyskano dla konfiguracji A i B układu membranowego.



RYC. 2. Zależność współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_v) od średniego stężenia glukozy ($\bar{C}$) [9, 11]

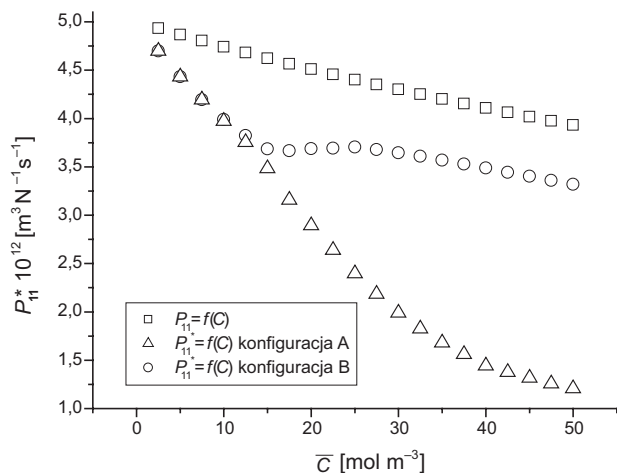
FIG. 2. Dependences of the concentration polarization coefficient (ζ_v) on a mean concentration of glucose ($\bar{C}$) [9, 11]



RYC. 3. Zależność współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_s) od średniego stężenia glukozy ($\bar{C}$) [9, 11]

FIG. 3. Dependences of the concentration polarization coefficient (ζ_s) on a mean concentration of glucose ($\bar{C}$) [9, 11]

Dane, które zamieszczono na rycinach 2 i 3 świadczą o tym, że wartości ζ_v i ζ_s , dla $\bar{C} > 7,5$ mol m⁻³ są różne dla konfiguracji A i B, czyli różne dla obydwu grawitacyjnych kierunków transportu membranowego. Związane jest to z różnym charakterem hydrodynamicznym stężeniowych warstw granicznych. Dla rozpatrywanego warunku dla $\bar{C}$, owe war-



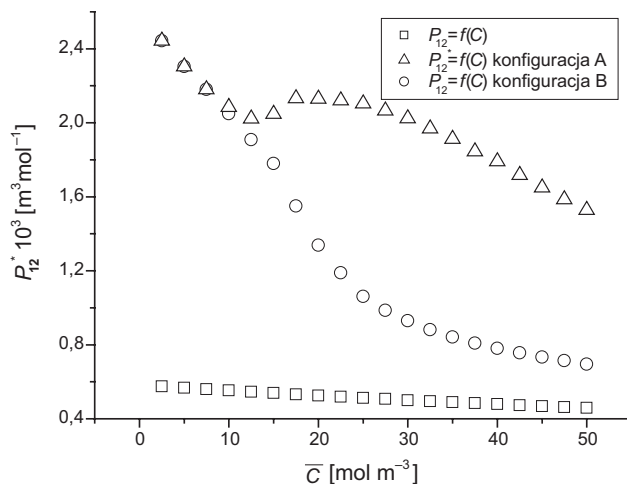
RYC. 4. Graficzna ilustracja zależności $P_{11}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika P_{11}^* obliczono na podstawie równania (13c)

FIG. 4. Graphic illustration of dependence $P_{11}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient P_{11}^* it was calculated on the basis of equation (13c)

stwy są stabilne hydrodynamicznie, a w konfiguracji B niestabilności konwekcyjne, dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$, powodują destrukcję tych warstw. Jest to przyczyną większych wartości ζ_v i ζ_s w konfiguracji B, w porównaniu z wartościami ζ_v i ζ_s w konfiguracji A. Powyższe oznacza, że dla $\bar{C}$ spełniającego warunek $0 \leq \bar{C} \leq 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości ζ_v i ζ_s są niezależne od konfiguracji układu membranowego.

Stabilność hydrodynamiczna w układach membranowych jest kontrolowana przez stężeniową liczbę Rayleigha, której wartość zależy od stężenia transportowanej substancji [22, 23, 25]. W przypadku, gdy wartość tej liczby osiągnie wartość krytyczną, obserwowane jest przejście ze stanu bezkonwekcyjnego (stabilnego) do konwekcyjnego (niestabilnego). W poprzednich pracach [22, 25] pokazano, że dla $\bar{C} = 7,5 \text{ mol m}^{-3}$, krytyczna wartość stężeniowej liczby Rayleigha wynosi $(R_C)_{crit.} = 1709,3$ [15], a krytyczna wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha zwanej liczbą Katchalsky'ego – $(Ka)_{crit} = 3,11$ [22].

Obliczenia wykonane na podstawie równań (6c) i (13c) i przedstawione na rycinie 4 pokazują, że wartości współczynnika P_{11} maleją wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}$. Z kolei wartości współczynnika P_{11}^* dla $\bar{C}$ spełniającego warunek $0 \leq \bar{C} \leq 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ maleją. Owa wartość jest jednak niezależna od konfiguracji układu membranowego. Dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$, wartość



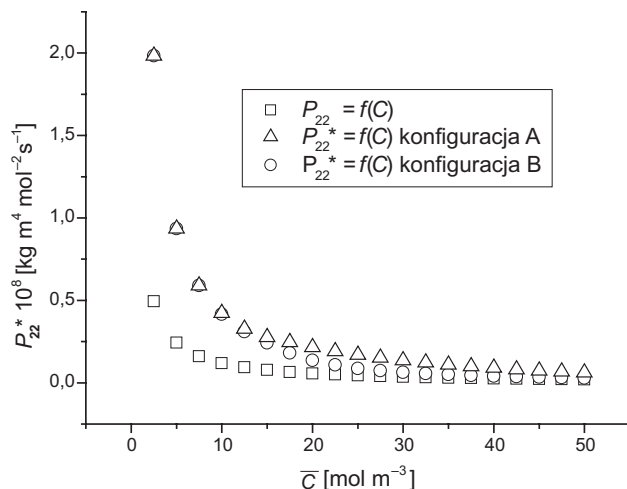
RYC. 5. Graficzna ilustracja zależności $P_{12}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika P_{12}^* obliczono na podstawie równania (13d)

FIG. 5. Graphic illustration of dependence $P_{12}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient P_{12}^* it was calculated on the basis of equation (13d)

współczynnika P_{11}^* jest zależna zarówno od wartości $\bar{C}$ jak i konfiguracji układu membranowego. Należy zaznaczyć, że dla tych samych wartości $\bar{C}$, wartości współczynnika P_{11}^* są większe dla konfiguracji B, w porównaniu z konfiguracją współczynników oraz, że wartości współczynników P_{11} są większe od P_{11}^* .

Zależności współczynników $P_{12} = P_{21}$ i $P_{12}^* = -P_{21}^*$ od średniego stężenia ($\bar{C}$) i konfiguracji układu membranowego przedstawiono na rycinie 5. Z ryciny tej wynika, że wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}$, wartości współczynników $P_{12} = -P_{21}$ maleją w przybliżeniu liniowo i są niezależne od konfiguracji układu membranowego. Z kolei wartości współczynnika $P_{12}^* = -P_{21}^*$ dla $\bar{C}$ spełniającego warunek $0 \leq \bar{C} \leq 7,5 \text{ mol m}^{-3}$, maleją w przybliżeniu liniowo. Podobnie jak w przypadku współczynnika P_{11}^* , wartość współczynnika $P_{12}^* = -P_{21}^*$ jest niezależna od konfiguracji układu membranowego. Dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$, wartość współczynnika $P_{12}^* = -P_{21}^*$ jest zależna zarówno od wartości $\bar{C}$ jak i konfiguracji układu membranowego. Należy zaznaczyć, że dla tych samych wartości $\bar{C}$, wartości współczynnika $P_{12}^* = -P_{21}^*$ są większe dla konfiguracji A w porównaniu z konfiguracją B oraz, że wartości współczynników P_{11} są mniejsze od P_{11}^* .

Przedstawiona na rycinie 6 zależność $P_{22} = f(\bar{C})$, otrzymana dla warunków jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę jest hiperbolą. Po-



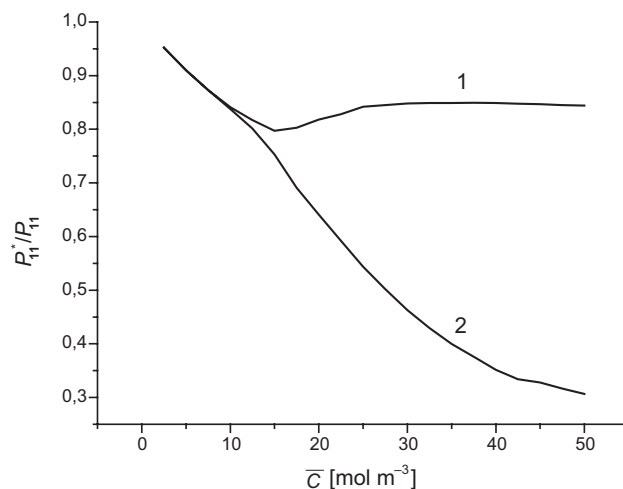
RYC. 6. Graficzna ilustracja zależności $P_{22}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika P_{22}^* obliczono na podstawie równania (13e)

FIG. 6. Graphic illustration of dependence $P_{22}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient P_{22}^* it was calculated on the basis of equation (13e)

nadto wartości P_{22} tworzące tę krzywą są niezależne od konfiguracji układu membranowego. Z kolei hiperboliczne zależności $P_{22}^* = f(\bar{C})$, otrzymane dla konfiguracji A i B układu membranowego i warunków polaryzacji stężeniowej pokazują, że współczynnik P_{22}^* jest nieliniowo zależny od średniego stężenia $\bar{C}$ i dla $\bar{C} \leq 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ – niezależny od konfiguracji układu membranowego. Ów współczynnik jest zależny od konfiguracji układu membranowego dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$.

Na podstawie wyników, przedstawionych na rysunku 4, można uchwycić ilościowe różnice między stężeniowymi zależnościami współczynników P_{11}^* i P_{11} oraz zależność wartości współczynnika P_{11}^* od konfiguracji układu membranowego. W związku z tym na rysunku 7 przedstawiono zależność $P_{11}^*/P_{11} = f(\bar{C})$ dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2) układu membranowego. Zależności te obliczono na podstawie równania (13f) i danych zamieszczonych na rysunku 4. Z rysunku tego wynika, że dla $\bar{C} \leq 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości stosunku P_{11}^*/P_{11} są niezależne a dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ – zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego.

Z ryciny tej wynika, że punkt o współrzędnych $P_{11}^*/P_{11} = 0,873$ i $\bar{C} = 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ jest ostatnim punktem wspólnym krzywych 1 i 2. Punkt ten można trak-



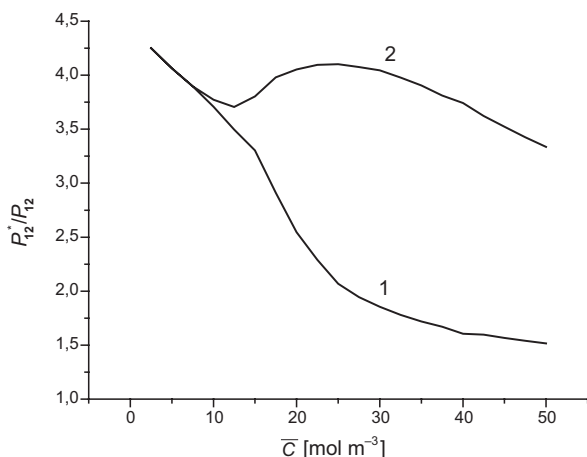
RYC. 7. Graficzna ilustracja zależności $P_{11}^*/P_{11} = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej dla konfiguracji A (krzywa 1) i B (krzywa 2). Wartości P_{11}^*/P_{11} obliczono na podstawie równania (13f)

FIG. 7. Graphic illustration of dependence $P_{11}^*/P_{11} = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions for configuration A (curve 1) and B (curve 2). Values of P_{11}^*/P_{11} it was calculated on the basis of equation (13f)

tować jak punkt bifurkacyjny. Oznacza to, że przejście przez punkt bifurkacyjny i przyjęcie przez P_{11}^* wartości należącej do krzywej 1 lub 2, ilustruje wybór między stanem konwekcyjnym (konfiguracja B) lub bezkonwekcyjnym (konfiguracja A) układu membranowego. Ponadto wykresy zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości stosunku P_{11}^*/P_{11} dla konfiguracji A są większe w porównaniu z wartościami tego stosunku w konfiguracji B.

Dane przedstawione na rysunku 5, umożliwiając dokonanie ilościowej analizy stężeniowych zależności współczynników P_{12}^* i P_{12} oraz stężeniowych zależności współczynnika P_{12}^* od konfiguracji układu membranowego. W tym celu na rysunku 8 przedstawiono zależności $P_{12}^*/P_{12} = f(\bar{C})$ dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2) układu membranowego. Zależności te obliczono na podstawie równania (13f) i danych zamieszczonych na rysunku 5. Z tej ryciny wynika, że dla $\bar{C} \leq 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości stosunku P_{12}^*/P_{12} są niezależne a dla $\bar{C} > 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ – zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego.

Ponadto można zauważyć, że punkt o współrzędnych $P_{12}^*/P_{12} = 3,8967$ i $\bar{C} = 7,5 \text{ mol m}^{-3}$ jest



Ryc. 8. Graficzna ilustracja zależności $P_{12}^*/P_{12} = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej dla konfiguracji A (krzywa 1) i B (krzywa 2). Wartości P_{12}^*/P_{12} obliczono na podstawie równania (13g)

FIG. 8. Graphic illustration of dependence $P_{12}^*/P_{12} = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions for configuration A (curve 1) and B (curve 2). Values of P_{12}^*/P_{12} it was calculated on the basis of equation (13g)

ostatnią częścią wspólną krzywych 1 i 2. Punkt ten nosi znamiona punktu bifurkacyjnego, co oznacza, że przejście przez ten punkt i przyjęcie przez P_{12}^* wartości należącej do krzywej 1 lub 2 ilustruje wybór między stanem konwekcyjnym (konfiguracja B) lub bezkonwekcyjnym (konfiguracja A) układu membranowego. Ponadto wykresy zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości stosunku P_{12}^*/P_{12} dla konfiguracji A są mniejsze, w porównaniu z wartościami tego stosunku w konfiguracji B.

Rycina 8 ilustruje zależność $P_{22}^*/P_{22} = f(\bar{C})$, dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2), obliczoną na podstawie równania (13h). Z rysunku tego wynika, że dla $\bar{C} \leq 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości stosunku P_{22}^*/P_{22} są liniowo zależne i niezależne od konfiguracji układu membranowego, a dla $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ – nieliniowo zależne od stężenia $\bar{C}$ oraz zależne od konfiguracji układu membranowego. Z tej ryciny wynika, że punkt o współrzędnych $P_{22}^*/P_{22} = 3.6796$ i $\bar{C} = 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ jest ostatnim punktem wspólnym krzywych 1 i 2.

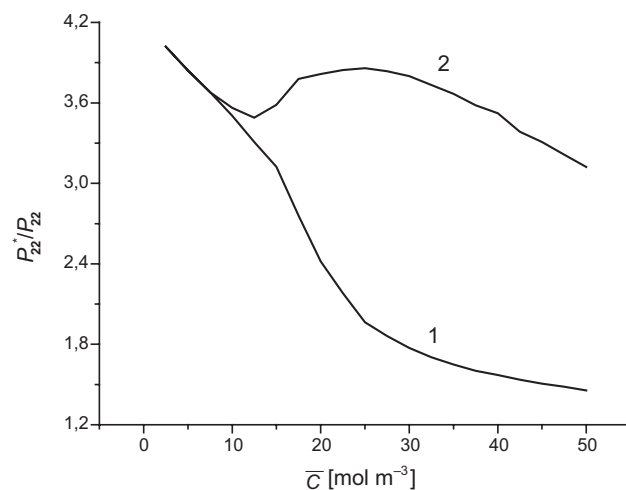
Podobnie jak w przypadku stosunków P_{11}^*/P_{11} i P_{12}^*/P_{12} omawiany punkt spełnia kryterium punktu bifurkacyjnego. Oznacza to, że przejście przez ten

punkt i przyjęcie przez P_{22}^*/P_{22} wartości należącej do krzywej 1 lub 2, ilustruje wybór między stanem konwekcyjnym (konfiguracja B) lub bezkonwekcyjnym (konfiguracja A) układu membranowego. Ponadto wykresy zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla tych samych wartości $\bar{C}$ spełniających warunek $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$, wartości stosunku P_{22}^*/P_{22} dla konfiguracji A są mniejsze, niż wartości tego współczynnika dla konfiguracji B.

Układ stężeniowych warstw granicznych jest symetryczny względem płaszczyzny horyzontalnej, w której ustawiona jest membrana rozdzielająca roztwory o stężeniach C_l i C_h , jeśli wartości współczynników P_{11}^* , P_{12}^* i P_{22}^* są niezależne od konfiguracji układu membranowego. Oznacza to, że $P_{11}^*/P_{11} = P_{12}^*/P_{12} = P_{22}^*/P_{22} = 1$. W celu pokazania relacji między konfiguracjami B i A układu membranowego, obliczymy odpowiednie ilorazy współczynników P_{11}^* , $P_{12}^* = -P_{21}^*$ lub P_{22}^* dla konfiguracji B i A układu membranowego zgodnie z wyrażeniem

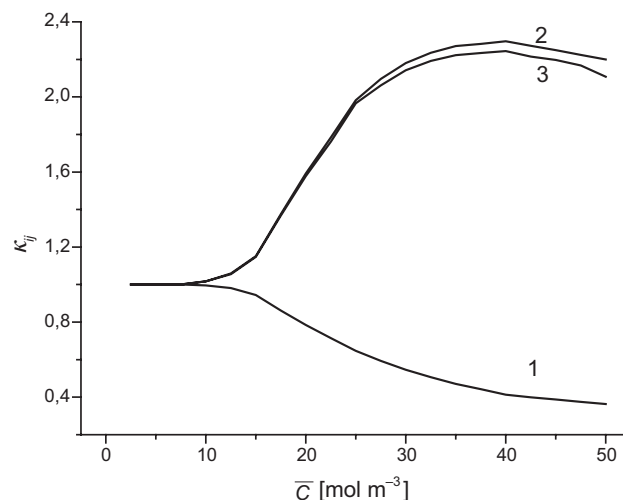
$$\kappa_{ij} = \frac{(P_{ij}^*)_B}{(P_{ij}^*)_A}, \quad i, j = 1, 2 \quad (14)$$

Wyniki obliczeń przedstawiono na rycinie 10, przy pomocy krzywych 1, 2 i 3 ilustrujących odpo-



Ryc. 9. Graficzna ilustracja zależności $P_{22}^*/P_{22} = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej dla konfiguracji A (krzywa 1) i B (krzywa 2). Wartości P_{22}^*/P_{22} obliczono na podstawie równania (13h)

FIG. 9. Graphic illustration of dependence $P_{22}^*/P_{22} = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions for configuration A (curve 1) and B (curve 2). Values of P_{22}^*/P_{22} it was calculated on the basis of equation (13h)



RYC. 10. Graficzna ilustracja zależności $\kappa_{ij} = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Krzywa 1 ilustruje zależność $\kappa_{11} = f(\bar{C})$, krzywa 2 – zależność $\kappa_{12} = f(\bar{C})$, a krzywa 3 – zależność $\kappa_{22} = f(\bar{C})$. Wartości współczynnika κ_{ij} obliczono na podstawie równania (14)

FIG. 10. Graphic illustration of dependence $\kappa_{ij} = f(\bar{C})$, for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Curve illustrate the dependence $\kappa_{11} = f(\bar{C})$, curve 2 – dependence $\kappa_{12} = f(\bar{C})$ and curve 3 – dependence $\kappa_{22} = f(\bar{C})$. Values of κ_{ij} it was calculated on the basis of equation (14)

wiednio zależności $\kappa_{11} = f(\bar{C})$, $\kappa_{12} = f(\bar{C})$ i $\kappa_{22} = f(\bar{C})$ obliczone na podstawie na podstawie równania (14). Z rysunku tego wynika, że dla $\bar{C} \leq 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynników κ_{11} , κ_{12} i κ_{22} , są niezależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego. Ich wartość, podobnie jak wartość ostatniego wspólnego punktu krzywych 1, 2 i 3 wynosi $\kappa_{11} = \kappa_{12} = \kappa_{22} = 1$. Podobnie jak w przypadku krzywych przedstawionych na rycinach 6, 7 i 8, ostatni wspólny punkt o współrzędnych $\kappa_{11} = \kappa_{12} = \kappa_{22} = 1$ oraz $\bar{C} = 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ posiada cechy punktu bifurkacyjnego. Dla $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynników κ_{11} , κ_{12} i κ_{22} są zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę.

Z porównania tych charakterystyk wynika, że dla tych samych wartości $\bar{C}$ najmniejsze wartości przyjmuje współczynnik κ_{11} . Ponadto wartości tego współczynnika dla $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ spełniają warunek $\kappa_{11} < 1$. Z ryciny 8 wynika także, że przebieg krzywych ilustrujących zależności $\kappa_{12} = f(\bar{C})$ i $\kappa_{22} = f(\bar{C})$ nie pokrywa się ze sobą jedynie dla $\bar{C} > 20 \text{ mol m}^{-3}$. Z przebiegu tych krzywych wynika także, że dla $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ spełnione są warunki $\kappa_{12} > 1$ oraz $\kappa_{22} > 1$.

WNIOSKI

Z przedstawionych badań wynika, że:

1. Termodynamika sieciowa Peusnera jest jednym z alternatywnych sposobów opisu transportu membranowego, zarówno w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę jak i w warunkach polaryzacji stężeniowej.
2. Dla $\bar{C} \leq 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ współczynniki P_{11}^* , $P_{12}^* = -P_{21}^*$ i P_{22}^* przyjmują wartości nieliniowo zależne od stężenia roztworów i niezależne od konfiguracji układu membranowego.
3. Istnieje progowa wartość stężenia $\bar{C} = 7.5 \text{ mol m}^{-3}$, powyżej której współczynniki P_{11}^* , $P_{12}^* = -P_{21}^*$ i P_{22}^* są zależne zarówno od konfiguracji układu membranowego. Dla $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ współczynniki P_{11}^* , $P_{12}^* = -P_{21}^*$ i P_{22}^* przyjmują wartości nieliniowe, zależne od stężenia roztworów i konfiguracji układu membranowego.
4. Dla tych samych wartości $\bar{C} > 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ wartość współczynnika P_{11}^* w stanie konwekcyjnym jest większa niż w stanie bezkonwekcyjnym, natomiast wartości współczynników $P_{12}^* = -P_{21}^*$ i P_{22}^* w stanie konwekcyjnym są mniejsze niż w stanie bezkonwekcyjnym.

LITERATURA

- [1] RABEK J. F.: Współczesna wiedza o polimerach. Wyd. Nauk. PWN Warszawa, 2009.
- [2] BAKER R.: Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [3] ULBRICHT M.: Advanced functional polymer membranes. Polymer (2006), 47, 2217–2262.
- [4] KLEMM D., SCHUMANN D., UDHARDT U., MARSCH S.: Bacterial synthesized cellulose – artificial blood vessels for microsurgery. Prog. Polym. Sci. (2001), 26, 1561–1603.
- [5] CZAJA W., KRYSZYNOWICZ A., BIELECKI S., BROWN JR R. M.: Microbial cellulose—the natural power to heal wounds. Biomaterials (2006), 27, 145–151.
- [6] Ślęzak A., Kucharzewski M., Franek A., TWARDOKĘS W.: Evaluation of the efficiency of Venous leg ulcer treatment with a membrane dressing. Med. Eng. Phys. (2004), 26, 53–60.
- [7] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge 1965.
- [8] DWORECKI K., WĄSIK S., ŚLĘZAK A.: Temporal and spatial structure of the concentration bo-

- undary layers in a membrane system, *Physica A* (2003), 326, 360–369.
- [9] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. *Polim. Med.* (2011), 1, 41, 30–41.
- [10] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej *Polim. Med.* (2011), 1, 41, 43–51.
- [11] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: ocena współczynników L_{ik} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* (złożona w redakcji).
- [12] PEUSNER L.: The principles of network thermodynamics and biophysical applications. PhD Thesis, Harvard Univ., Cambridge, 1970.
- [13] OSTER G. F., PERELSON A. S., KATCHALSKY A.: Network Thermodynamics. *Nature* (1971), 234, 393–399.
- [14] PERELSON A. S.: Network thermodynamics. *Biophys. J.* (1975), 15, 667–685.
- [15] MIKULCEKY D.: The circle that never ends: can complexity be made simple? W: Complexity in chemistry, biology and ecology, D.D. Bonvchev, D. Rouvaray, red. Springer, Berlin 2005, 97–153.
- [16] PLAYTNER H.: Analysis and design of engineering systems. MIT, Cambridge 1961.
- [17] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems: a network thermodynamics approach. I. Linear steady state without storage. *J. Theoret. Biol.* (1983), 102, 7–39.
- [18] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* (1985), 115, 319–335.
- [19] PEUSNER L.: Studies in Network Thermodynamics. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [20] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [21] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94–100.
- [22] JASIK-ŚLĘZAK J., OLSZÓWKA K., ŚLĘZAK A.: Estimation of thickness of concentration boundary layers by osmotic volume flux determination. *Gen. Physiol. Biophys.* (2011), 30, 186–195.
- [23] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J. E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability. *J. Membrane Sci.* (1985), 23, 71–81.
- [24] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [25] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane, *Transport in Porous Media* (2010), 84, 685–698.

Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego

Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska

al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa

tel. (34) 325 0395, tel./fax (34)361 3876

e-mail: andrzej.slezak@poczta.onet.pl

