

Model matematyczny potencjału membranowego dwuwarstwowego polimerowego opatrunku membranowego

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Stosując formalizm termodynamiczny Kedem-Katchalsky'ego, opracowano model matematyczny potencjału membranowego generowanego w komórce elektrochemicznej, zawierającej dwa roztwory elektrolityczne rozdzielone dwuwarstwową membraną polimerową. Ów model przedstawia stężeniowe i ciśnieniowe zależności potencjału membranowego. Otrzymane równania modelowe, można użyć do analizy potencjałów membranowych generowanych w układzie, zawierającym dwuwarstwowy opatrunek membranowy.

Słowa kluczowe: potencjał membranowy, równania Kedem-Katchalsky'ego, opatrunek membranowy, zeolity srebra

Mathematical model of the membrane potential in double-membranous polymeric dressing

Summary

Using the Kedem-Katchalsky's thermodynamical formalism, the mathematical model of membrane potential, generated in the electrochemical cell, contained two electrolytic solutions separated by double-layer polymeric membrane. This model presented the concentration and pressure dependencies of the membrane potential. The model equations maybe use to analysis the membrane potentials generated in the system containing the double-layer membrane dressing.

Key words: membrane potential, Kedem-Katchalsky equations, membranous dressing, silver zeolite

WSTĘP

W procesie leczenia trudno gojących się ran, istotną rolę odgrywa właściwe dobranie i zastosowanie opatrunku, które ma na celu między innymi utrzymanie wilgotnego środowiska, właściwej temperatury i pH w miejscu uszkodzenia [1, 2]. Owe warunki są zapewniane przez opatrunki interaktywne, pełniące zarówno rolę ochronną, jak i stymulującą naturalne procesy zachodzące na gojącej się ranie [3]. Opatrunki interaktywne chronią włókna nerwowe przed nadmierną stymulacją bólem i traumą podczas stosowania i zmiany opatrunku. Chronią także delikatne tkanki przed działaniem bodźców mechanicznych i wpływem środowiska zewnętrznego. Zmniejszają też ryzyko infekcji różnego typu drobnoustrojami. Ich stosowanie intensyfikuje zarówno aktywność lityczno-fagocytarną jak i proliferacyjną, stymulując gojenie we wszystkich etapach tego procesu. Ponadto stosowanie opatrunków interaktywnych zapobiega wysychaniu powierzchni rany, tworzenia się strupa i zlepow włókniaka, powodujących supresję ziarniny.

Opatrunki zawierające srebro stanowią nowoczesną grupę opatrunków interaktywnych, stosowanych w miejscowym zachowawczym leczeniu ran o różnej etiologii. Wysoka

aktywność przeciwdrobnoustrojowa srebra w połączeniu z zaawansowaną technologią samych opatrunków powoduje, że są one polecane zwłaszcza w przypadku ran powikłanych i zakażonych. Jednym z przykładów opatrunku złożonego/mieszanego jest dwuwarstwowy polimerowy opatrunek membranowy Textus Bioactiv [4]. Zgodnie z opisem producenta ów opatrunek zbudowany jest z trzech rodzajów niejednorodnych i współpracujących ze sobą termoplastycznych włókien polietylenowych, ułożonych w dwie warstwy. Pierwsza warstwa zawiera włókna z hydrofilową powierzchnią i hydrofobowym rdzeniem, oraz całkowicie hydrofilowe włókna absorpcyjne (SAP).

Na rycinach 1, 2 i 3 przedstawiono obrazy powierzchni membrany Textus Bioactiv, otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Zeiss Supra 35). Obrazy te, przedstawione w poprzednich pracach [5, 6] ujawniają przekroje dwóch typów włókien oraz siateczkę zapobiegającą przywieraniu opatrunku membranowego do leczonej rany. Powierzchnia włókien hydrofilowo-hydrofobowych posiada zainkorporowane zeolity srebra; średnio na każdy centymetr kwadratowy opatrunku przypada około 0,2 mg srebra w postaci jonowej (Ag^+) i/lub zmikronizowanej (Ag). Proces aktywacji opatrunku, polegający na uwalnianiu i wymianie jonów Ag^+ zawartych w zeolicie na jony Ca^{2+} , następuje po zwilżeniu opatrunku płynem Ringera. Migracja jonów Ag^+ systematycznie uwalnianych z zeolitów odbywa się skokowo, od zeolitów do włókien SAP. W tym procesie jony Ag^+ przebywają odległość około 150 nm i są wychwytywane przez towarzyszące włóknom polimerowym zawierającym zeolity włókna SAP. Trzeci rodzaj włókien polimerowych znajduje się w drugiej warstwie membrany i jest ułożony równolegle do powierzchni skóry, tworząc specjalną siateczkę zapobiegającą przywieraniu opatrunku do leczonej rany.

W poprzednich pracach [7-9], przy pomocy równań Kedem-Katchalsky'ego, opracowano model transportu osmotyczno-dyfuzyjnego przez podwójną membranę Textus Bioactiv i wyznaczono czasowe i stężeniowe charakterystyki współczynników: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności dyfuzyjnej. Wykazano, że wartość współczynników odbicia i przepuszczalności dyfuzyjnej nie zależy zarówno od czasu jak i od stężenia. Wyniki badań doświadczalnych pokazały, że polimerowy opatrunek membranowy Textus Bioactiv posiada nieliniowe właściwości transportowe w zakresie objętościowego transportu osmotycznego, które są konsekwencją jego struktury i właściwości fizykochemicznych. Na podstawie wyznaczonych doświadczalnie ciśnieniowych charakterystyk strumienia objętościowego stwierdzono, że ów strumień jest zależny zarówno od różnicy ciśnień hydrostatycznych (ΔP) jak i różnicy stężeń roztworów (ΔC) rozdzielanych przez membranę. Przeprowadzone eksperymenty uzasadniają tezę o właściwościach

prostowniczych opatrunku membranowego Textus Bioactiv, w odniesieniu do objętościowych przepływów osmotycznych. Te właściwości występują powyżej krytycznej wartości ΔC .

W obecnej pracy przedstawiamy model matematyczny potencjału membranowego generowanego polimerowego w komórce elektrochemicznej, zawierającej dwa roztwory elektrolityczne rozdzielone dwuwarstwową membraną polimerową, opracowany w ramach formalizmu termodynamicznego Kedem-Katchalsky'ego. Ów model przedstawiający zależności stężeniowe i ciśnieniowe potencjału membranowego, można wykorzystać między innymi do analizy potencjałów membranowych generowanych w układzie, w którym dwuwarstwowa membrana polimerowa wykorzystywana jako opatrunek membranowy, rozdziela wodne roztwory soli o różnych stężeniach.

MODEL MATEMATYCZNY POTENCJAŁU MEMBRANOWEGO

Opatrunek Textus Bioactiv jest dwuwarstwową membraną polimerową (M), składającą się z dwóch warstw α oraz β , ułożonych w serię. Na rycinie 4 przedstawiono graficznie schemat owej membrany. Warstwa α zawiera włókna polimerowe z hydrofobowym rdzeniem oraz hydrofilową powierzchnią, zawierającą zeolity srebra oraz całkowicie hydrofilowe polietylenowe włókna absorpcyjne. Warstwa β zawiera włókna polimerowe, tworzące siateczkę zapobiegającą przywieraniu opatrunku do leczonej rany. W prezentowanym modelu każdą z warstw traktujemy jak niezależną membranę (M_α , M_β) o określonych właściwościach transportowych.

Owe właściwości opisują współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_{pa} , $L_{p\beta}$), odbicia (σ_α , σ_β), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_α , ω_β) oraz liczby przenoszenia dla anionów (t_{aa}) i kationów (t_{ac}). W chwili początkowej membrana M rozdziela dwa jednorodne roztwory elektrolityczne o stężeniach C_h i C_l ($C_h > C_l$), na które działa ciśnienie hydrostatyczne odpowiednio P_h i P_l . Stężenie i ciśnienie roztworu na granicy warstw α oraz β oznaczmy odpowiednio przez C_m i P_m . Potencjały membranowe dla warstw α i β oznaczmy odpowiednio przez $\Delta\psi_\alpha$ i $\Delta\psi_\beta$.

Zgodnie z formalizmem termodynamicznym opisanym w pracy [10], równania dla $\Delta\psi_\alpha$ i $\Delta\psi_\beta$ można zapisać w następującej postaci

$$\Delta\psi_\alpha = -\frac{RT}{F}(t_{aa} - t_{ac}) \ln \frac{C_h}{C_m} \quad (1)$$

$$\Delta\psi_\beta = -\frac{RT}{F}(t_{\beta a} - t_{\beta c}) \ln \frac{C_m}{C_l} \quad (2)$$

Dla rozpatrywanego w pracy układu membranowego spełniony jest warunek

$$\Delta\psi = \Delta\psi_\alpha + \Delta\psi_\beta \quad (3)$$

Uwzględniając równania (1) i (2) w równaniu (3) otrzymujemy

$$\Delta\psi = -\frac{RT}{F} \left[(\Delta t_\beta - \Delta t_\alpha) \ln C_m + \Delta t_\alpha \ln C_h - \Delta t_\beta \ln C_l \right] \quad (4)$$

gdzie: $\Delta t_\alpha = t_{\alpha a} - t_{\alpha c}$, $\Delta t_\beta = t_{\beta a} - t_{\beta c}$.

Występująca w równaniu (4) wielkość C_m , określająca stężenie roztworu na granicy warstwy α /warstwy β jest nieznana. Można ją jednak obliczyć przy pomocy równań Kedem-Katchalsky'ego. Stosując owe równania i procedurę opisaną w pracy [11], równania opisujące strumienie solutu przez warstwę α ($J_{s\alpha}$) i przez warstwę β ($J_{s\beta}$), można zapisać w następującej postaci.

$$J_{s\alpha} = \omega_\alpha \zeta RT(C_h - C_m) + \frac{1}{2} J_{v\alpha} (1 - \sigma_\alpha)(C_h + C_m) \quad (5)$$

$$J_{s\beta} = \omega_\beta \zeta RT(C_m - C_l) + \frac{1}{2} J_{v\beta} (1 - \sigma_\beta)(C_m + C_l) \quad (6)$$

gdzie:

$$J_{v\alpha} = J_{v\beta} = J_v = \frac{L_{p\alpha} L_{p\beta}}{L_{p\alpha} + L_{p\beta}} \{ (P_h - P_l) - \zeta RT [C_m (\sigma_\beta - \sigma_\alpha) + \sigma_\alpha C_h - \sigma_\beta C_l] \} \quad (7)$$

W równaniach (5)-(8), ζ ($0 \leq \zeta \leq 2$) oznacza współczynnik Van Hoff, a RT jest iloczynem stałej gazowej i temperatury termodynamicznej. W stanie ustalonym spełniony jest warunek

$$J_{s\alpha} = J_{s\beta} = J_s \quad (8)$$

W celu obliczenia C_m , weźmy pod uwagę równania (5)-(8). Ich stosunkowo proste przekształcenia upoważniają nas do zapisania następującego równania kwadratowego

$$\gamma_1 C_m^2 + \gamma_2 C_m + \gamma_3 = 0 \quad (9)$$

gdzie:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} RT \zeta L_s (\sigma_\beta - \sigma_\alpha) (\sigma_\alpha - \sigma_\beta) \quad (10)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2} (\sigma_\beta - \sigma_\alpha) \{ A + L_s RT \zeta [(1 - \sigma_\beta) C_l - (1 - \sigma_\alpha) C_h] \} - \zeta RT (\omega_\alpha + \omega_\beta) \quad (11)$$

$$\gamma_3 = \zeta RT (\omega_\alpha C_h + \omega_\beta C_l) + \frac{1}{2} A [(1 - \sigma_\alpha) C_h - (1 - \sigma_\beta) C_l] \quad (12)$$

$$A = L_s [(P_h - P_l) - \zeta RT (\sigma_\alpha C_h - \sigma_\beta C_l)] \quad (13)$$

$$L_s = L_{p\alpha} L_{p\beta} (L_{p\alpha} + L_{p\beta})^{-1} \quad (14)$$

Równanie (9) można rozwiązać przy pomocy typowego algorytmu rozwiązywania równania kwadratowego. Dla dodatniego wyróżnika tego równania otrzymujemy rozwiązania w postaci $C_m = -\gamma_2 \pm (\gamma_2^2 - 4\gamma_1\gamma_3)^{0.5} (2\gamma_1)^{-1}$.

DYSKUSJA

Dyskusja współczynników opisanych równaniami (10)-(14), pozwala rozpatrzeć następujące przypadki:

1. Jeśli jedna z warstw jest nieselektywna (np. warstwa β), co narzuca warunek $\sigma_\beta = 0$, to zamiast wyrażeń (10)-(14) możemy napisać

$$\gamma_1 = -\frac{1}{2} RT \zeta L_s \sigma_\alpha^2 \quad (10a)$$

$$\gamma_2 = -\frac{1}{2} \sigma_\alpha \{A + L_s RT \zeta [C_l - (1 - \sigma_\alpha) C_h]\} - \zeta RT (\omega_\alpha + \omega_\beta) \quad (11a)$$

$$\gamma_3 = \zeta RT (\omega_\alpha C_h + \omega_\beta C_l) + \frac{1}{2} A [(1 - \sigma_\alpha) C_h - C_l] \quad (12a)$$

$$A = L_s [(P_h - P_l) - \zeta RT \sigma_\alpha C_h] \quad (13a)$$

2. Jeśli warstwy α i β są selektywne i ich właściwości transportowe są identyczne, co implikuje warunki $L_{p\alpha} = L_{p\beta} = L_p$, $\sigma_\alpha = \sigma_\beta = \sigma$ oraz $\omega_\alpha = \omega_\beta = \omega$, to równanie (9) upraszcza się do postaci

$$C_m = \frac{1}{2} (C_h + C_l) + \frac{1}{8} \frac{L_p}{RT \omega} [(P_h - P_l) - RT \sigma (C_h - C_l)] (1 - \sigma) (C_h - C_l) \quad (15)$$

3. Jeśli warstwy α i β mają jednakowe właściwości transportowe i ponadto są nieselektywne, co oznacza, że $L_{p\alpha} = L_{p\beta} = L_p$, $\sigma_\alpha = \sigma_\beta = 0$ oraz $\omega_\alpha = \omega_\beta = \omega$, wtedy równanie (9) upraszcza się do postaci

$$C_m = \frac{1}{2} (C_h + C_l) \quad (16)$$

Procedurę pomiarową potencjału membranowego narzuca równanie (4). Do wyznaczenia owych potencjałów można wykorzystać typowy układ pomiarowy oraz metodykę pomiarów opisane w poprzedniej pracy [12]. Opisany zestaw pomiarowy składa się z komórki elektrochemicznej dwóch elektrod odwracalnych i elastycznych mostków elektrolitycznych, łączących komórkę z elektrodami. Jeśli roztwory rozdzielane przez membranę zawierają jon Cl^- , to do pomiarów potencjałów membranowych można wykorzystać dwie elektrody $Ag/AgCl$.

Opisana w tej w pracy komórka elektrochemiczna składa się z dwóch cylindrycznych naczyń plexiglasowych (h, l) o objętości 200 cm^3 , rozdzielonych membraną M o powierzchni

1,15 cm² i wyposażonych w mieszadła mechaniczne. Naczynie h należy wypełnić roztworem o stężeniu C_h , natomiast naczynie l roztworem o stężeniu C_l ($C_h > C_l$). Do naczynia h jest przyłączona wykalibrowana pipeta (K), służąca do pomiaru przyrostu objętości (ΔV). Z kolei naczynie l jest połączone za pomocą elastycznego wężyka z rezerwuarem roztworu o stężeniu C_l (N). Wysokość ustawienia tego rezerwuaru względem pipety K, może być regulowana w celu zadania różnicy ciśnień hydrostatycznych (ΔP). Naczynia z elektrodami należy wypełnić wodnym roztworem KCl, o stężeniu 10^3 mol m^{-3} nasyconym AgCl. Sposób konstrukcji elektrod Ag/AgCl jest opisany w pracy [13]. Komórkę elektrochemiczną i elektrody należy umieścić w termostатовanej osłonie elektrostatycznej. W celu zapewnienia jednorodności roztworów należy zastosować mieszanie mechaniczne z szybkością przynajmniej 300 obrotów na minutę.

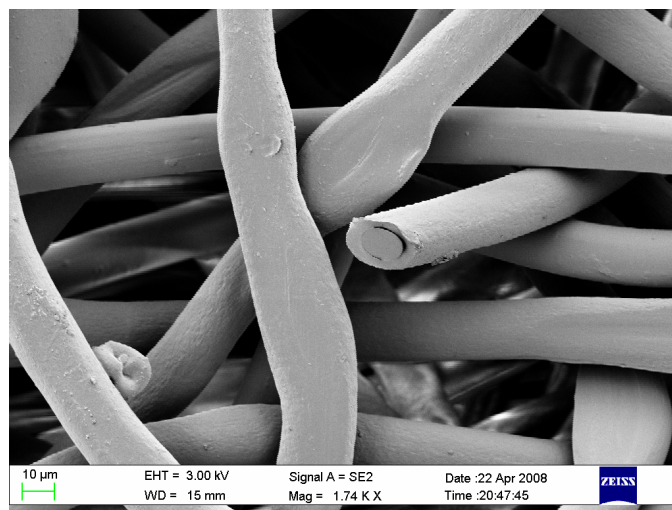
LITERATURA

- [1] SZEWCZYK M. T., JAWIEŃ A., CWAJDA J., CIERZNIAKOWSKA K.: Local treatment of venous leg ulcers – principles of dressing choice. *Klinika Zakażeń* (2005), 1, 80-88.
- [2] BENBOW M., BURG G., GOMACHO MARTINEZ F.: Guidelines for the outpatient treatment of chronic wound and burns. *Blackwell Science, Berlin-Vienne* (1997), 6, 62-68.
- [3] TURNER T. D.: The development of wound management products. *Wounds* (1989), 31, 55-171.
- [4] info@biocell.de
- [5] ŚLĘZAK A.: Termodynamiczna ocena źródła entropii w układzie zawierającym dwuskładnikowy opatrunek membranowy. *Inż. Biomed.* (2008) praca złożona w Redakcji.
- [6] ŚLĘZAK A.: Źródło entropii w układzie zawierającym dwuwarstwową membranę polimerową i binarne roztwory elektrolityczne. *Ann. Med. Siles.* (2008) praca złożona w Redakcji.
- [7] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK I. M., BRYLL A.: Study on the volume and solute flows through double-membranous polymeric dressing with silver ions. *J. Membr. Sci.* (2006), 285, 68-74.

- [8] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK I. M., KUCHARZEWSKI M.: Badanie przepływów objętościowych przez polimerowy opatrunek membranowy z jonami srebra. Polim. Med. (2006), 36, 27-39.
- [9] ŚLĘZAK A., KUCHARZEWSKI M., GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK I. M.: Badanie właściwości transportowych polimerowego opatrunku membranowego z jonami srebra. Polim. Med. (2005), 35, 3-11.
- [10] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge 1965.
- [11] KEDEM O., KATCHALSKY A.: Permeability of composite membranes. Series array of elements. Trans. Faraday Soc. (1963), 59, 1941-1953.
- [12] ŚLĘZAK A.: A model equation for gravielectric effectc in electrochemical cells. Biophys. Chem. (1990), 38, 189-199.
- [13] IVES S. G. J., JANZ G. J.: Reference electrodes. Academic Press, New York 1961.

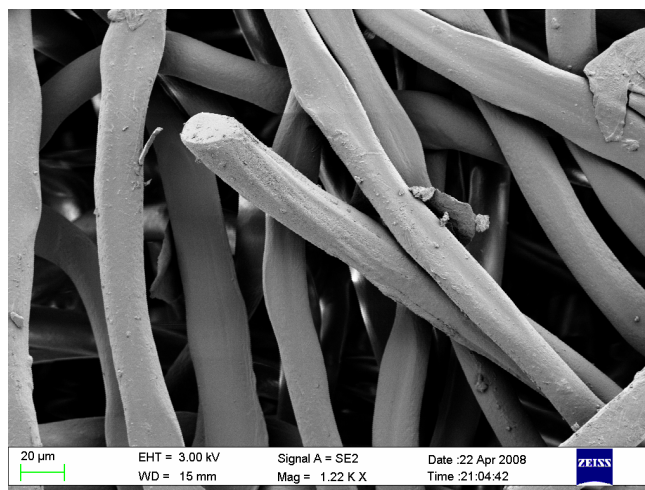
Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania
 Politechnika Częstochowska
 ul Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa
 tel. (034) 325 0395, tel./fax (034)361 3876
 e-mail: aslezak52@gmail.com



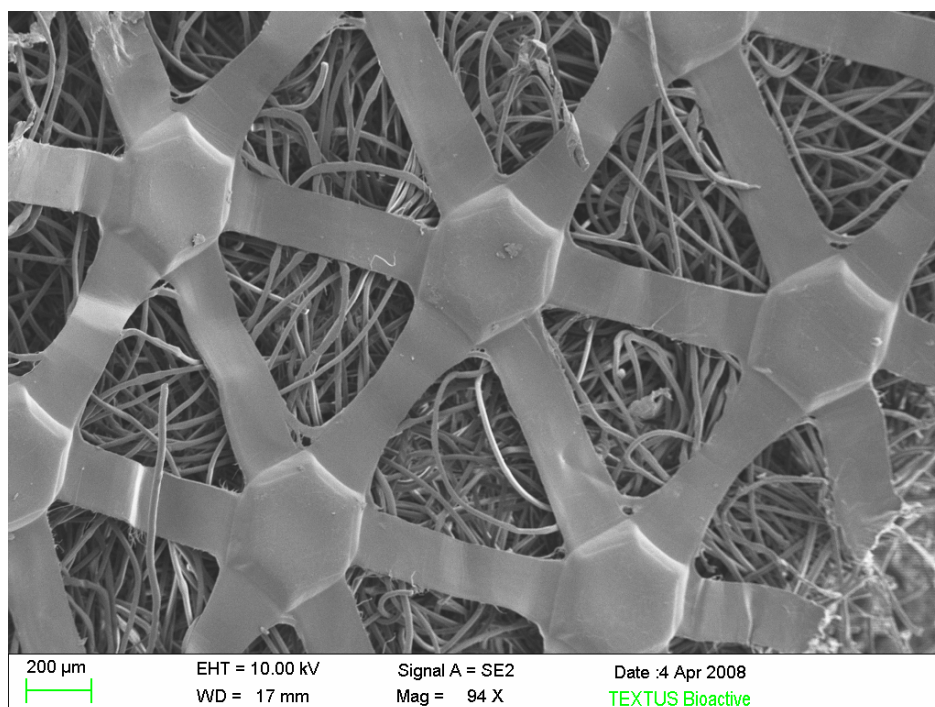
RYC. 1. Obraz powierzchni dwuwarstwowej membrany Textus Bioactiv od strony włókien polietylenowych, otrzymane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego przy zastosowaniu powiększenia 1250 razy. Widoczne są przekroje włókien dwuwarstwowych, których rdzeń jest hydrofobowy a hydrofilowe powierzchnie zawierają zeolity srebra oraz całkowicie hydrofilowe polietylenowe włókna absorpcyjne. Badania wykonano dla membrany w stanie suchym [5]

FIG. 1. The scanning electron microscope image of a surface of the double-layer membrane Textus Bioactiv from a side of polyethylene fibers was obtained with magnification 1250×. We show the cross section of double-layer fibers with hydrophobic core and hydrophilic surfaces containing silver zeolites, and hydrophilic super absorbing polymers. The image of membrane was performed in a dry state [5]



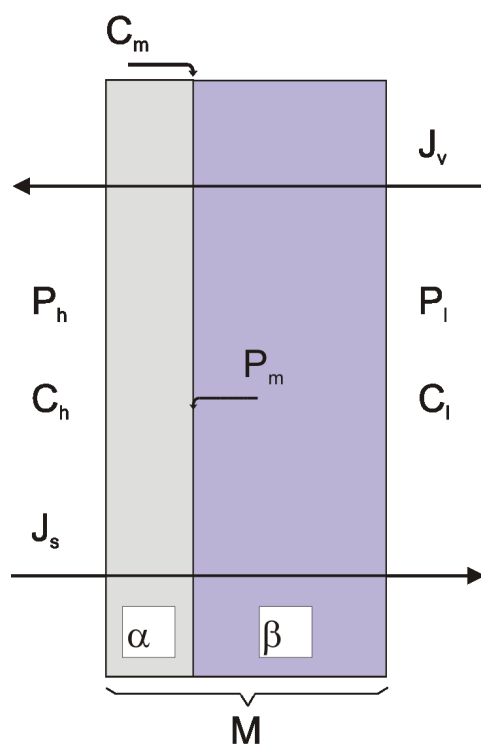
RYC. 2. Obraz powierzchni dwuwarstwowej membrany Textus Bioactiv od strony włókien polietylenowych, otrzymane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego przy zastosowaniu powiększenia 1250 razy. Widoczny jest przekrój jednorodnego całkowicie hydrofilowego polietylenowego włókna absorpcyjnego. Badania wykonano dla membrany w stanie suchym [5]

FIG. 2. The scanning electron microscope image of a surface of the double-layer membrane Textus Bioactiv from a side of polyethylene fibers was obtained with magnification 1250×. We show the cross section of hydrophilic super absorbing polymers. The image of membrane was performed in a dry state [5]



RYC. 3. Obraz powierzchni dwuwarstwowej membrany Textus Bioactiv od strony siateczki zapobiegającej przywieraniu opatrunku membranowego do leczonej rany, otrzymane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego przy zastosowaniu powiększenia 94 razy. W oczkach siateczki widoczne są włókna polietylenowe. Badania wykonano dla membrany w stanie suchym [6]

FIG. 3. The scanning electron microscope image of a surface of the double-layer membrane Textus Bioactiv. A view from a side of a net that prevents from sticking to a tread wound was obtained with magnification 94×. The polymeric fibers are visible in a mesh of the net. The image of membrane was performed in a dry state [6]



RYC 4. Ilustracja dwuwarstwowej (α , β) membrany (M): (C_h , C_m , C_l – stężenia roztworu; P_h , P_m , P_l – ciśnienia hydrostatyczne; J_v – strumień objętościowy; J_s – strumień substancji rozpuszczonej) [11]

FIG. 4. Graphic illustration of the double-layer (α , β) membrane (M): (C_h , C_m , C_l – solution concentrations; P_h , P_m , P_l – hydrostatic pressures; J_v – volume flux; J_s – solute flux [11]