

dr hab. inż. Michał Basista, prof. IPPT PAN
Zakład Mechaniki Materiałów
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Warszawa, 8 grudnia 2011 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Mgr inż. Katarzyny KAZIMIERSKIEJ-DROBNY

pt. „Symulacja procesów chemo-mechanicznych w porowatych żelach i identyfikacja parametrów modelu”

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN z dnia 30 czerwca 2011 r.

1. Ocena trafności wyboru tematu, ogólna charakterystyka pracy, jej układu i doboru źródeł.

Przedłożona rozprawa dotyczy hydrożeli na bazie polialkoholu winylowego (PVA), które są grupą nowoczesnych polimerowych materiałów wielofunkcyjnych o dużym potencjale aplikacyjnym, stosowanych w szczególności w inżynierii tkankowej (jako skafoldy) i farmacji (do kontrolowanego transportu i uwalniania leków w organizmie). Jest to aktualna i bardzo potrzebna tematyka badań naukowych o dużym przełożeniu na konkretne zastosowania. Wybór tematyki uważam za trafny, a tytuł pracy za adekwatny i komunikatywny przy zachowaniu waloru zwięzłości.

Należy zauważyć, że niewiele jest w literaturze przedmiotu tak kompleksowych prac badawczych nt. sprzężeń chemo-mechanicznych w porowatych hydrożelach, obejmujących sformułowanie modeli matematycznych, zaprojektowanie i przeprowadzenie eksperymentów w celu wyznaczenia właściwości mechanicznych, chemo-mechanicznych i transportowych hydrożeli oraz opracowanie procedur identyfikacji tych parametrów przy wykorzystaniu przyjętej teorii i przeprowadzonych pomiarów eksperymentalnych.

Rozprawa składa się ze wstępu, siedmiu rozdziałów merytorycznych, dwóch dodatków (A, B) oraz bibliografii obejmującej 134 pozycje.

We wstępie, Autorka podaje motywację podjęcia tematyki opisu deformacji i sprzężeń chemo-mechanicznych w hydrożelach, sygnalizuje najważniejsze podejścia innych autorów i dokonuje analizy dostępnej literatury w celu syntetycznego przedstawienia stanu wiedzy w tym zakresie (str. 10) ze szczególnym uwypukleniem luk i obszarów otwartych w

dotychczasowych badaniach. Ponadto, we wstępie sprecyzowano cel i zakres rozprawy doktorskiej.

W rozdziale 1 omówiono właściwości fizyczne, transportowe i mechaniczne (m.in. usieciowanie przestrzenne, pęcznienie, porowatość, współczynnik dyfuzji, przepuszczalność, stałe sprężystości (moduł Younga i liczbę Poissona) w stanie bez odsączenia i z odsączeniem, właściwości akustyczne oraz cechy reaktywne hydrożeli w odpowiedzi na bodźce chemiczne, fizyczne i biochemiczne. Przy omawianiu ww. właściwości przytoczono istotne pozycje literatury dotyczące każdej z tych właściwości. Na zakończenie rozdziału 1 Autorka dokonała podsumowania praktycznych zastosowań hydrożeli w medycynie, farmacji, biotechnologii, a także konstrukcjach inteligentnych (sensory, czujniki) oraz górnictwie, geologii i budownictwie (jako materiały uszczelniające).

W rozdziale 2 przedstawiono makroskopowy chemo-mechaniczny model hydrożelu jako ośrodka dwufazowego składającego się z fazy stałej (szkieletu polimerowego) oraz fazy ciekłej, którą jest ciecz porowa zawierająca wodę i kilka innych składników. Model ten wyprowadzony został z równań termodynamiki procesów nierównowagowych i obejmuje równania bilansu sił dla faz, bilansu mas składników, równania konstytutywne dla nasyconego ośrodka porowatego oraz rozwiązania równań odpowiadających testom identyfikacyjnym. Przy konstruowaniu modelu przyjęto szereg założeń upraszczających (str. 42 i 43) dotyczących transportu masy oraz założono izotermiczność rozważanych procesów. Należy również zauważyć, że przyjęte zostały liniowe związki konstytutywne i małe deformacje szkieletu.

W rozdziale 3 umieszczono analizę wrażliwości modelu chemo-mechanicznego, modelu pełzania i modelu transportu w celu ustalenia ilościowego wpływu wybranych parametrów modeli na ich zdolność predykcyjną w odniesieniu do wielkości mierzonych eksperymentalnie w testach opisanych w rozdziale 4. W przypadku modelu testu chemo-mechanicznego jako zmienne zależne, których wrażliwość badano, przyjęto przemieszczenie górnej podstawy próbki, ciśnienie porowe na dnie próbki i koncentrację substancji w zbiorniku. W przypadku modelu testu pełzania, jako wielkość zależną przyjęto odkształcenie osiowe, a w przypadku modelu transportu dyfuzyjnego – koncentrację soli w zbiorniku. Wielkościami niezależnymi, wobec których przeprowadzono analizę wrażliwości, były zależne od czasu parametry podlegające identyfikacji wyszczególnione w podrozdziałach 3.1, 3.2 i 3.3.

W rozdziale 4 przedstawiono opis stanowisk badawczych zaprojektowanych i zbudowanych w laboratorium Instytutu Mechaniki i Informatyki Stosowanej UKW w Bydgoszczy dla potrzeb programu badań niniejszej pracy doktorskiej oraz opis wykonanych testów. Przeprowadzone przez Autorkę testy dotyczyły pomiarów: (i) właściwości mechanicznych i przepuszczalności hydrożeli (test ściskania jednoosiowego bez odsączenia, test pełzania ze swobodną powierzchnią boczną próbki), (ii) właściwości transportowych i chemo-mechanicznych (test zbiornikowy standardowy i zmodyfikowany chemo-mechaniczny test zbiornikowy). Godna podkreślenia i uznania jest różnorodność i liczba

przeprowadzonych eksperymentów oraz analiza wyników, podporządkowana nadrzędnemu celowi naukowemu pracy, czyli opracowaniu procedur identyfikacji właściwości porowatych hydrożeli (m. in. dyfuzyjności, retardacji, stałych sprężystości, przewodności hydraulicznej i chemo-osmotycznej oraz zależności naprężeń i ciśnienia porowego od zmiany koncentracji roztworu).

W rozdziale 5 scharakteryzowano cztery rodzaje hydrożeli PVA, wytworzonych w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, które zostały użyte przez Doktorantkę w badaniach eksperymentalnych do wyznaczenia właściwości mechanicznych, chemo-mechanicznych i transportowych. Większą część rozdziału 5 poświęcono przedstawieniu wyników pomiarów tych właściwości na podstawie uzyskanych krzywych naprężenie-odkształcenie, krzywych pełzania, krzywych koncentracji, krzywych zależności przemieszczenia górnej podstawy próbek od czasu pod działaniem obciążenia chemicznego. Należy zwrócić uwagę na następujące efekty zaobserwowane podczas testów: (i) pętla histerezy w cyklach obciążenie-odciążenie, (ii) wyraźna redukcja modułu Younga dla hydrożelu z 22% PVA domieszkowanego kwasem glukonowym vs. zwyżka modułu E dla hydrożelu z 25% PVA z taką samą domieszką kwasu, (iii) brak stabilizacji odkształceń pełzania w czasie, (iv) różny wpływ soli KCl i NaCl na deformację hydrożelu PVA, (v) nieudane pomiary ciśnienia porowego w dolnej podstawie próbek. Nie wszystkie z tych obserwacji zostały zinterpretowane w pracy, co będzie podniesione w pkt. 3 niniejszej recenzji.

W rozdziale 6, będącym ukoronowaniem całej pracy doktorskiej, zaproponowano dwustopniowy schemat identyfikacji parametrów modelu chemo-mechanicznego oraz wyniki identyfikacji dla badanych czterech rodzajów hydrożeli PVA. Bardzo pomocny dla zrozumienia dwustopniowej koncepcji identyfikacji jest schemat przedstawiony już we Wstępie pracy i zastosowany następnie w rozdziale 6. Etap I procesu identyfikacji obejmuje dwie niezależne procedury optymalizacyjne: (1) wyniki pomiarów zmian koncentracji w czasie ze standardowego testu zbiornikowego + modele transportu ► współczynniki transportu i sorpcji równowagowej, (2) wyniki testów pełzania + dwufazowy model poro-sprężystości Biota ► moduły sprężystości i przepuszczalność. W etapie II identyfikacji, na podstawie pomiarów przemieszczeń górnej powierzchni próbki w chemo-mechanicznym teście zbiornikowym i zastosowaniu modelu chemo-mechanicznego wyznacza się współczynniki sprzężenia chemo-mechanicznego i chemo-osmotycznego. Zdefiniowano funkcję celu dla wszystkich analizowanych przypadków (suma kwadratów błędów dopasowania wyników teoretycznych do doświadczalnych) i przedstawiono w klarowny sposób algorytm procedury optymalizacyjnej oraz jego implementację w środowisku Matlab zawierającym pakiety optymalizacyjne do minimalizacji funkcji celu. Przedstawiono wyniki identyfikacji I etapu dla: (1) stałych sprężystości z odsączeniem oraz parametru przewodności hydraulicznej (testy pełzania), (2) właściwości transportowych: współczynnika dyfuzji i współczynnika retardacji (standardowy test zbiornikowy). Zastosowano wyznaczone w procesie optymalizacji wielkości parametrów do wyznaczenia przebiegów teoretycznych krzywych odkształcenie-czas w przypadku testu pełzania oraz krzywych koncentracja-czas w

przypadku standardowego testu zbiornikowego, notując dobrą zgodność z krzywymi eksperymentalnymi. Uzyskano również dobrą zbieżność wyników modelu chemo-mechanicznego z wynikami pomiarów przemieszczeń górnej krawędzi próbki przy wykorzystaniu parametrów wyznaczonych w II etapie identyfikacji (chemo-mechaniczny test zbiornikowy). Całość wyników dla I i II etapu identyfikacji zestawiono w przejrzysty sposób w tabelach 6.4.

Podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań i analiz, podkreślenie oryginalnych elementów pracy, ale też ograniczeń zaproponowanego modelu chemo-mechanicznego i wykonanych eksperymentów przedstawiono w rozdziale 7. Wnioski z rozległej przecież pracy są sformułowane w sposób konkretny, ze wskazaniem najważniejszych ustaleń i pominięciem zbędnych szczegółów. Świadczy to o zdolności Autorki do syntezy, obok umiejętności do szczegółowych analiz, czego dowodem są pozostałe rozdziały pracy.

Dobór literatury, której spis zamyka pracę, jest reprezentatywny i wyczerpujący dla rozważanej tematyki. Dodatek A dotyczący wyznaczania stałych dwufazowego modelu nasyconych materiałów porowatych wrażliwych chemicznie i Dodatek B zawierający rozwiązanie numeryczne modelu chemo-mechanicznego w środowisku obliczeniowym Matlab oraz Comsol są logicznym i pomocnym uzupełnieniem rozważań w zasadniczej części pracy.

2. Ogólna ocena merytoryczna

Modelowanie procesów chemo-mechanicznych w materiałach polimerowych jest ważnym kierunkiem badań współczesnej mechaniki materiałów. Z kolei problematyka porowatych hydrożeli podjęta w recenzowanej pracy należy do stosunkowo mało zbadanych obszarów chemo-mechaniki. Cel pracy, którym było opracowanie procedur identyfikacji właściwości porowatych hydrożeli, poprzedzone zbudowaniem modelu teoretycznego oraz zaprojektowaniem serii testów i przeprowadzeniem pomiarów parametrów podlegających optymalizacji – został osiągnięty.

Ogólna ocena przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest wysoka. Zaproponowane i zrealizowane z powodzeniem kompleksowe podejście do problemu identyfikacji właściwości porowatych hydrożeli (model – eksperyment - identyfikacja) było ambitnym przedsięwzięciem badawczym, które wymagało rozległej wiedzy zarówno z zakresu mechaniki (w szczególności termodynamiki procesów nierównowagowych), inżynierii materiałowej, metod doświadczalnych, metod numerycznych oraz metod optymalizacji.

Najbardziej wartościowe z uwagi na swą oryginalność elementy pracy to:

1. Rozszerzenie liniowych związków konstytutywnych dla nasyconego materiału porowatego o człony reprezentujące sprzężenia chemo-mechaniczne, chemo-osmotyczne, ultra filtracyjne i mechano-sorpcyjne, przy założeniu obecności jednego

składnika aktywnego chemicznie w cieczy porowej. Otrzymane równania zastosowano do opisu deformacji i transportu w porowatych hydrożelach PVA.

2. Koncepcja eksperymentów i wykonanie stanowisk badawczych do przeprowadzenia standardowego testu zbiornikowego, zmodyfikowanego (chemo-mechanicznego) testu zbiornikowego oraz testu pełzania.
3. Opracowanie procedury identyfikacji parametrów modelu chemo-mechanicznego dla hydrożeli PVA oraz uzyskanie na tej podstawie kompletu parametrów strukturalnych i transportowych dla czterech rodzajów hydrożeli analizowanych w pracy.

Na uznanie zasługuje merytoryczna rozległość rozprawy oraz jej logiczna struktura. Od strony języka i logiki wyводу praca napisana jest bardzo dobrze - czyta się ją z przyjemnością. Błędy językowe zdarzają się rzadko i są drobne (por. pkt. 3 recenzji).

3. Uwagi szczegółowe, pytania, uwagi edytorskie

Mimo wysokiej ogólnej oceny pracy, są w niej także punkty wymagające wyjaśnień, a mianowicie:

1. Jakie są przyczyny pojawienia się pętli histerezy podczas cyklu obciążenie-odciążenie dla schematu nr 2 (Rys. 5.7) w porównaniu ze schematem nr 1 (Rys. 5.6)? Innymi słowy, dlaczego moduł Younga jest inny przy obciążaniu i odciążaniu dla schematu 2, dla wszystkich czterech materiałów hydrożelowych PVA w teście ściskania bez odsączania?
2. Dlaczego krzywe pełzania na Rys. 5.10 nie stabilizują się w czasie? Czy przyczyna leży w założeniu liniowości związków konstytutywnych dla szkieletu polimerowego? Pominięcie jakich efektów może być odpowiedzialne za tego typu przebieg krzywych odkształcenie-czas w teście pełzania?
3. Pomiary ciśnienia porowego na dnie próbki zakończyły się niepowodzeniem (Rys. 5.20). Dlaczego? Jakie są najbardziej prawdopodobne tego przyczyny?
4. Czy zachowana jest, założona w pracy, jednowymiarowość testów eksperymentalnych (np. tylko odkształcenia osiowe w teście chemo-edometrycznym, rozdz. 2.5.1)?
5. Czy ma uzasadnienie pominięcie efektów tarcia w teście pełzania (rozdz. 2.8.2 i 5.2.2)?
6. Czy zbadano jednorodność materiału próbek zastosowanych w testach? Czy zdiagnozowano próbki pod kątem obecności uszkodzeń (pustek, mikroszczelin) powstałych podczas wytwarzania hydrożeli (cykle zamrażanie-odmrażanie)?
7. Dlaczego dodanie kwasu glukonowego zwiększa moduł Younga hydrożeli z 25% PVA (o ok. 7%), a zmniejsza (o ok. 20%) ten moduł dla hydrożeli z 22% PVA (Tabela 5.3) ?

8. Dlaczego po lewej stronie równania (2.13) występuje przyrost tensora naprężenia, a po prawej stronie nie ma przyrostu tensora odkształcenia?
9. Czy wzór (1.3) jest poprawny (V_t w liczniku) biorąc pod uwagę zdanie „... objętość porów powinna być pomniejszona o objętość fazy nieporowatej V_{nonp} ”?

Uwagi językowe

1. Błędy maszynopisowe na str. 5⁹, 16, 18 (*macroscopis, determin, method*) oraz na str. 84⁹.
2. Str. 29 oraz wielokrotnie w tekście pracy występuje sformułowanie „stałe sprężyste”. Powinno być „stałe sprężystości”.
3. Zastosowanie tego samego symbolu K na oznaczenie różnych wielkości: bezwymiarowego współczynnika dystrybucji (str. 27) oraz przepuszczalności hydraulicznej (np. str. 98).
4. Błędna pisownia nazwiska Cauchy (str. 44).

4. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Kazimierskiej-Drobny jest wartościowym studium zachowania się hydrożeli poddanym obciążeniom mechanicznym i chemicznym. Przedstawione wyniki mają walory poznawcze i aplikacyjne. Nie ulega mojej wątpliwości, że praca zawiera elementy oryginalne, które można uznać za wkład Autorki do problematyki chemo-mechaniki. Przedstawione uwagi krytyczne nie umniejszają mojej wysokiej oceny merytorycznej przedłożonej rozprawy, a są raczej wskazówką które elementy pracy należałoby pogłębić w dalszych badaniach.

Uważam, że rozprawa doktorska p. mgr inż. Katarzyny Kazimierskiej-Drobny spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Przedkładam również wniosek o **wyróżnienie** tej rozprawy z uwagi na jej wysoką wartość merytoryczną, rozległość zrealizowanego programu badań i interesujące wyniki, które zostały już opublikowane w kilka artykułach w renomowanych czasopismach naukowych.



8.12.2011