

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kazimierskiej-Drobny
pt. „**Symulacja procesów chemo-mechanicznych w porowatych żelach i identyfikacja parametrów modelu**”

Promotor: dr hab. inż. Mariusz Kaczmarek, prof. nadzw. UKW

Krótką charakterystyką rozprawy i jej celu

Praca dotyczy badań sprzężonego transportu chemicznie aktywnej substancji w porowatych hydrożelach organicznych PVA wyprodukowanych na bazie poli-alkoholu-winylowego i opisu deformacji tych hydrożeli spowodowanych działaniem substancji chemicznie aktywnych. Przedmiotem pracy było opracowanie metody identyfikacji właściwości mechanicznych i transportowych wspomnianych hydrożeli z uwzględnieniem sprzężonych efektów oddziaływań chemo-mechanicznych i chemo-osmotycznych.

Głównym celem badań było wyznaczenie współczynników mechanicznych, transportowych i chemo-mechanicznych występujących w zaproponowanym chemo-mechanicznym modelu w zastosowaniu do hydrożeli PVA, a mianowicie:

1. Bazując na danych eksperymentalnych określających zmiany koncentracji substancji chemicznej w zbiorniku zasilającym i w próbce hydrożelu oraz wykorzystując rozwiązanie zagadnienia transportu dyfuzyjnego wyznaczono: *współczynnik dyfuzji D* , *współczynnik retardacji R* oraz *współczynnik podziału na granicy faz hydrożel – woda K'* .
2. Na podstawie danych uzyskanych z testu pełzania z odsączeniem wyznaczono stałe dwufazowego modelu porosprężystości Biota: *moduł Younga E_s* , *współczynnik Poissona ν_s* oraz *przepuszczalność hydrauliczną K* .
3. Na podstawie wyników doświadczeń uzyskanych z chemo-mechanicznego testu zbiornikowego oraz rozwiązań chemo-mechanicznego modelu wyznaczono współczynniki sprzężenia chemo-mechanicznego: *stałą sprzężenia z naprężeniem d* , *stałą sprzężenia z ciśnieniem porowym γ* , oraz *współczynnik przepuszczalności osmotycznej k_c* i *współczynnik ultrafiltracji D_1* .

Praca ma charakter teoretyczno-doświadczalny. Część teoretyczna bazuje na istniejącym modelu poro-sprężystości Biota rozbudowanym przez Promotora pracy o część chemo-mechaniczną. W części teoretycznej Doktorantka opracowała oryginalną procedurę identyfikacji współczynników tego rozbudowanego modelu, czyli identyfikację jego właściwości mechanicznych i transportowych z uwzględnieniem sprzężeń chemo-mechanicznych i osmotycznych. Część doświadczalną stanowi opracowanie procedur eksperymentalnych i zbudowanie stanowiska badawczego dla wyznaczenia wyżej wymienionych współczynników występujących w modelu dla czterech rodzajów hydrożeli typu PVA.

Krótką charakterystyką podjętej tematyki badawczej

Motywację podjęcia tematu rozprawy Doktorantka opisała dość szczegółowo we Wstępie, a przedstawione tam argumenty uzasadniające ważność i atrakcyjność tematu zasługują w mojej opinii na pełną aprobatę. Temat w zasadniczej swej mierze dotyczy inżynierii medycz-

nej, gdzie badane przez Doktorantkę hydrożele mogą znaleźć zastosowanie jako matryce do regenerowania tkanek organów ludzkich oraz jako implanty i sztuczne mięśnie. Mogą także być zastosowane jako soczewki kontaktowe oraz opatrunki przy leczeniu oparzeń i uszkodzeń skóry. W farmacji mogą być wykorzystane jako nośniki leków pozwalających na uwalnianie w sposób kontrolowany i selektywny związków aktywnych. Ponadto, oprócz zastosowań medycznych hydrożele mogą być wykorzystane w różnego rodzaju zaworach i sensorach, w których wymagana jest właściwość szybkiego reagowania na zmianę środowiska zewnętrznego poprzez zmianę kształtu lub objętości.

Aby takie materiały, zwane niekiedy inteligentnymi lub wielofunkcyjnymi, mogły być zastosowane, koniecznym jest sporządzenie charakterystyk tych materiałów oraz określenie ich właściwości strukturalnych i fizycznych rzutujących na ich reaktywność pod działaniem aktywnego chemicznie środowiska zewnętrznego. Wymaga to przeprowadzenia złożonych badań eksperymentalnych z równoczesnym zbudowaniem adekwatnego chemo-mechanicznego modelu matematycznego umożliwiającego w sposób możliwie dokładny opis i komputerowe symulacje rzeczywistego zachowania się materiału. Trud przeprowadzenia takich badań podjęła właśnie Doktorantka. Uważam, że podjęta w pracy tematyka z pogranicza inżynierii materiałowej, mechaniki i chemii realizowana pod kątem zastosowań biomedycznych jest bardzo aktualna i mająca perspektywę dalszego rozwoju.

Merytoryczna ocena rozprawy

Bardzo wysoko oceniam przygotowanie warsztatu do badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych polegających na sformułowaniu modelu matematycznego i opracowaniu procedur identyfikacji właściwości chemo-mechanicznych hydrożeli.

Za oryginalne osiągnięcia niniejszej rozprawy uważam więc:

- Jasne sformułowanie dwufazowego chemo-poro-sprężystostego modelu służącego do opisu deformacji i transportu aktywnych substancji w porowatych hydrożelach PVA, dla którego to modelu Doktorantka podjęła się wyznaczenia stosownych współczynników.
- Opracowanie metodyki identyfikacji parametrów transportowych, mechanicznych oraz sprzężeń chemo-mechanicznych i chemo-osmotycznych występujących w wymienionym modelu matematycznym oraz udane przeprowadzenie eksperymentów niezbędnych do wyznaczenia współczynników i walidacji modelu.
- Zaprojektowanie i wykonanie stanowiska do przeprowadzenia eksperymentów wyposażonego w niezbędną aparaturę kontrolno-pomiarową.
- Uzyskanie pełnego zestawu zoptymalizowanych współczynników chemo-mechanicznych, strukturalnych i transportowych dla czterech różnych hydrożeli PVA.

W wyniku swoich badań Doktorantka dostarczyła interesującego materiału doświadczalnego, który może być bardzo pomocny przy wykorzystaniu hydrożeli w medycynie farmacji i biotechnologii. Wykazała się dobrym opanowaniem narzędzia badawczego i wiedzy niezbędnej do wykonania postawionego zadania, zarówno w zakresie badań eksperymentalnych jak i w teorii oraz metodach obliczeniowych. Wysoko oceniam jej zdolności inżynierskie związane z projektowaniem i wykonaniem stanowiska badawczego. Nie stwierdzam istotnych uchybień merytorycznych w przeprowadzonych badaniach doświadczalnych i zastosowanej teorii oraz w obliczeniach numerycznych. Sama praca zredagowana jest poprawnie pod względem logiki wywodu.

Uwagi krytyczne

Uwagi krytyczne dotyczą głównie precyzji pewnych sformułowań i strony redakcyjnej.

1. Uważam za zbędną część rozdziału 2 dotyczącą wyprowadzenia modelu (str. 44 – 49), która nie jest oryginalnym osiągnięciem Doktorantki. Moim zdaniem wystarczyłoby przytoczyć same równania modelu przedstawione na stronie 49, które są znane z prac Promotora, i szczegółowo zinterpretować współczynniki i poszczególne człony występujące w tych równaniach oraz podać założenia, przy których te równania obowiązują. Głównym celem badań Doktorantki jest bowiem identyfikacja i wyznaczenie współczynników właśnie dla tych równań. Wspomniane wyprowadzenie, a szczególnie strona termodynamiczna, są zbyt uproszczone i nasuwają wiele pytań dotyczących konstrukcji strumieni masy, czy wymiany masy, np. jakie jest uzasadnienie postaci równań (2.7), (2.17), i innych? Jak jest zdefiniowany i jak został wprowadzony do równania dyfuzji (2.35) współczynnik retardacji (str. 65)?
2. W tabeli 2.2 na str. 56 podano wartości parametrów modelu. Nie podano natomiast dla jakiego materiału te parametry się odnoszą. Czy symulacje rozkładu ciśnienia, koncentracji soli i roli efektów sprzężonych przedstawione na rysunkach 2.3 – 2.5, wykonano na podstawie danych z Tabeli 2.3, czy innych?
3. Na stronie 73 stwierdzono „*Dla dostatecznie długich czasów ciśnienie to (chodzi o ciśnienie porowe) jest całkowicie dysypowane*”. Co to znaczy i czy to stwierdzenie ma sens?
4. Na rys. 3.2 (str. 74) przedstawiono ewolucję przemieszczenia górnej powierzchni próbki oraz ciśnienia porowego u podstawy i pokazano bardzo duży wpływ współczynnika chemo-mechanicznego γ na te wielkości. Wyniki różnią się drastycznie dla różnych wartości γ zarówno jakościowo jak i ilościowo. Tymczasem we wniosku 13 na stronie 131 stwierdzono, że zgodnie z analizą parametryczną współczynnik ten nie ma istotnego wpływu na rząd deformacji oraz generowanego chemicznie ciśnienia porowego i stała ta może być pomijana. Skąd ta niekonsekwencja.
5. Analiza parametryczna mogłaby być bardziej wnikliwa, polegająca nie tylko na stwierdzeniu faktu, że dany parametr powoduje wzrost czy spadek czegoś, ale także wyjaśnienie jaki ten wzrost czy spadek może nieść ze sobą skutek w odniesieniu do przykładowych zastosowań hydrożelu, np. implantu, sztucznego mięśnia, soczewki kontaktowej, czy opatrunku przy leczeniu oparzeń i uszkodzeń skóry.
6. Ze względu na sporą ilość symboli matematycznych, niektóre są nie objaśnione, a niektóre powtarzające się, wskazany byłby spis ważniejszych oznaczeń, co ułatwiłoby czytanie pracy

Szczegółowe uwagi dotyczące precyzji pojęć i strony redakcyjnej:

Te uwagi odnoszą się, między innymi, do następujących sformułowań:

1. str. 7. dotyczy stwierdzenia, „...*model matematyczny, opisujący rzeczywiste zachowanie się materiału.*” – nie ma takich modeli. Modele mogą tylko opisywać rzeczywistość w sposób mniej lub bardziej przybliżony.
2. Str. 8 i 23. Określenie „*I prawo Ficka dla procesów stacjonarnych oraz II prawo Ficka dla procesów niestacjonarnych*” jest nieprecyzyjne. I prawo Ficka jest swego rodzaju związkem fizycznym, odnoszącym się nie tylko do procesów stacjonarnych. Natomiast jako II prawo Ficka przyjęto nazywać równanie różniczkowe dyfuzji, otrzymane właśnie przez podstawienie I prawa Ficka do równania bilansu masy.
3. str. 10. Co znaczy określenie „... *przestrzenie zero-wymiarowe modele potęgowe*”?
4. str. 10. Stwierdzenie: „*Powyżej scharakteryzowany stan badań i wiedzy o hydrożelach jest istotną przeszkodą w szerszym zastosowaniu oraz projektowaniu materiałów reaktywnych*”. Dlaczego ... stan badań i wiedzy ... jest istotną przeszkodą?

5. Definicje porowatości, z podziałem na całkowitą, rzeczywistą, efektywną, pory ślepe, zamknięte, itp., są dość jasno sformułowane w książkach Aksielruda i Altszulera lub Scheideggera. Te podane w pracy na str. 20 są inne i chyba nie tak precyzyjne. Czy jest jakieś uzasadnienie dla zastosowania tych innych definicji?
6. Str. 22. „*W hydrożelach PVA rozpiętość średnicy porów waha się w granicach od 0,007 do 120 μm* ”. Należałoby wspomnieć, co rozumiemy przez średnicę porów, bowiem pory nie mają kształtu kulistego.
7. Różni autorzy zajmujący się zagadnieniem dyfuzji stosują pojęcie „*efektywnego współczynnika dyfuzji*”, przy czym często autorzy Ci rozumieją pod tym pojęciem co innego. A co Doktorantka rozumie pod tym pojęciem? (str. 23).
8. Przez całą pracę Doktorantka używa przemiennie określenie „*własności*” i „*właściwości*” w tym samym znaczeniu. Charakterystyczny jest np. tytuł podrozdziału 1.2.9. *Własności akustyczne*. A pierwsze zdanie w tym podrozdziale zaczyna się od „*Właściwości akustyczne ..*”. Zatem brak konsekwencji. Według mnie w rozważanym w pracy kontekście bardziej poprawne byłoby konsekwentne stosowanie określenia „*właściwości*”.
9. str. 42. Bardziej poprawne wydaje się określenie „*z równań termodynamiki nierównowagowej*” niż „*z nierównowagowych równań termodynamiki*”. Mamy tu bowiem na myśli stany równowagi bądź nierównowagi w termodynamice.
10. str. 46. „*lepkie tarcie*” kojarzy się raczej z nazwiskiem Newtona niż Darcy. Zatem jakie „*lepkie tarcie (typu Darcy)*” Doktorantka ma na myśli?
11. Określenie „*górną podstawą*”, „*dolną podstawą*” jest nieprecyzyjne. Proponuję określenia „*górną powierzchnia próbki*” i „*podstawa próbki*” bez przymiotnika „*dolna*” bowiem podstawa zawsze kojarzy się z tym co jest pod spodem, czyli na dole.
12. Niekonsekwencja w stosowaniu jednostek czasu na osiach rysunków, na przykład, na rys. 2.4 stosowano jednostkę [d] (= dni) w liczbie max 0.01, a na rys. 2.5 jednostkę [s] (= sekundy) w liczbie 400 000, podobnie na rys. 2.8 i 2.9 oraz innych..
13. Nazwa rozdziału **3. Analiza wrażliwości modelu** zamiast **3. Analiza parametryczna**, wydaje mi się bardziej adekwatna co do treści i podtytułów tego rozdziału. Dalej rozważane są bowiem: 3.1. *Model chemo-mechaniczny*, 3.2. *Model pełzania*, itd., a nie 3.1. *Parametr chemo-mechaniczny* czy 3.2. *Parametr pełzania*.

Posumowanie

Przedstawione wyżej uwagi dotyczące precyzji sformułowań i strony redakcyjnej nie obniżają poznawczych i praktycznych walorów pracy doktorskiej wykonanej przez mgr inż. Katarzynę Kazimierską-Drobny. Wykonała ona ogromną pracę podejmując trudny i wielowątkowy temat. W wyniku swoich badań dostarczyła ważnych informacji i szczegółowych danych materiałowych o badanych hydrożelach, które mogą być bardzo pomocne dla zastosowań hydrożeli w medycynie farmacji i biotechnologii. Doceniam duży zakres wiedzy i przemyślaną metodologię sposobu przeprowadzenia badań.

Stwierdzam zatem, że mgr inż. Katarzyna Kazimierska-Drobny wykonała pracę doktorską wnoszącą znaczący wkład do wiedzy dotyczącej chemo-mechanicznego zachowania się hydrożeli poddanych działaniu środków chemicznie aktywnych oraz, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

