



Praca zrealizowana na **UNIWERSYTECIE KAZIMIERZA WIELKIEGO**
w Bydgoszczy
w Instytucie Mechaniki i Informatyki Stosowanej

Przewód doktorski w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Rozprawa doktorska

Symulacja procesów chemo- mechanicznych w porowatych żelach i identyfikacja parametrów modelu

Katarzyna KAZIMIERSKA-DROBNY

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

maj 2011

Nauka jest jak niezmiernie morze.
Im więcej jej pijesz, tym bardziej jesteś spragniony.

Stefan Żeromski

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować **prof. Mariuszowi Kaczmarkowi** mojemu promotorowi za podjęcie decyzji zostania moim promotorem. Jego cierpliwość, wyrozumiałość, poświęcony czas, inspiracje, a przede wszystkim nieocenione naukowe wsparcie we wszystkich aspektach zaowocowały niniejszą rozprawą.

Pragnę również podziękować Profesorowi **Józefowi Kubikowi** oraz **Profesorowi Mieczysławowi Cieszko**, którzy przyjęli mnie do zespołu naukowego. Wszystkim pracownikom **Instytutu Mechaniki i Informatyki Stosowanej** (Koleżankom i Kolegom) zawdzięczam wyjątkowe warunki do pracy, silne bodźce do dalszego rozwoju i wiele inspiracji związanych ze wspólnie realizowanymi projektami, które wpłynęły na moje wybory i kształtowanie moich zainteresowań. W tym miejscu serdecznie podziękowania składam Karolowi Pawełkowskiemu oraz Monice Galanciak za pomoc okazaną w prowadzeniu pomiarów.

Serdeczne podziękowania kierują do Pani Prof. Mirosławy EL Fray z Instytutu Polimerów Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego za udostępnienie próbek hydrożelowych.

Jestem niezwykle wdzięczna całemu zespołowi z Departamentu Spraw Społecznych Urzędu Marszałkowskiego Województwa Kujawsko-Pomorskiego kierowanemu przez **Pana Dyrektora Romana Bickiego** za zaangażowanie oraz rzetelną pracę na rzecz pozyskiwaniu funduszy na badania naukowe dla doktorantów. Zakup aparatury badawczej niezbędnej do przeprowadzenia badań w ramach niniejszych pracy nie byłby możliwy bez finansowego wsparcia udzielonego mi w ramach projektów „**Krok w Przyszłość – stypendia dla doktorantów**”.

Dziękuję również wszystkim moim wyjątkowym Przyjaciołom, którzy towarzyszyli mi i towarzyszą na różnych etapach mojego życia.

Wreszcie dziękuję najbliższym, mojej wspaniałej **Rodzinie**. Kochani bez Waszej miłości, wiary we mnie oraz cierpliwości i wsparcia nic nie byłoby możliwe. W tym największe i szczególne podziękowania należą się mojej Mamie. Pracę doktorską – owoc moich wieloletnich zmagania i poszukiwań dedykuję mojemu mężowi Tomaszowi i córce Majce.

Katarzyna Kazimierska-Drobny

Spis treści

Streszczenie	4
Abstract	5
Wstęp	7
Motywacja	7
Cel i zakres pracy	11
Rozdział 1. Opis właściwości i zastosowań hydrożeli	14
1.1. Podziały hydrożeli; Charakterystyka hydrożelu PVA.....	14
1.2. Właściwości hydrożeli.....	15
1.2.1. Usieciowana struktura.....	16
1.2.2. Woda w hydrożelach. Pęcznienie hydrożeli.....	17
1.2.3. Porowatość hydrożeli. Wymiary porów.....	20
1.2.4. Dyfuzja w hydrożelach.....	23
1.2.5. Przepuszczalność hydrożeli.....	24
1.2.6. Sprężenia osmotyczne oraz ultrafiltracyjne w objętości hydrożelu.....	27
1.2.7. Zjawiska osmotyczne na granicy faz hydrożel-woda.....	27
1.2.8. Właściwości mechaniczne.....	29
1.2.9. Własności akustyczne.....	34
1.3. Reaktywność hydrożeli.....	35
1.4. Zastosowania hydrożeli.....	39
Rozdział 2. Podstawy teoretyczne. Rozwiązania odpowiadające testom identyfikacji	42
2.1. Założenia ogólne.....	42
2.2. Równania bilansu.....	44
2.2.1. Równanie bilansu masy.....	44
2.2.2. Równania bilansu pędu faz.....	44
2.2.3. Warunki wymiany masy i pędu na powierzchni międzyfazowej.....	44
2.2.4. Równania bilansu sił dla układu obu faz i płynu.....	45
2.2.5. Równania bilansu masy składników rozpuszczonych w fazie ciekłej.....	45
2.3. Związki konstytutywne.....	46
2.3.1. Strumień masy.....	46
2.3.2. Siła oddziaływania międzyfazowego.....	47
2.3.3. Chemo-mechaniczne związki konstytutywne.....	47
2.3.4. Wymiana masy.....	48
2.4. Równania modelu odpowiadającego testom identyfikacyjnym.....	50

	2
2.5. Rozwiązania dla testu chemo-edometrycznego.....	53
2.5.1. Opis testu.....	53
2.5.2. Warunki początkowo – brzegowe.....	53
2.5.3. Rozwiązania.....	54
2.6. Rozwiązania dla chemo-mechanicznego testu zbiornikowego.....	59
2.6.1. Opis testu.....	59
2.6.2. Warunki graniczne.....	60
2.6.3. Rozwiązanie.....	60
2.7. Rozwiązania dla standardowego testu zbiornikowego.....	65
2.7.1. Opis testu.....	65
2.7.2. Warunki graniczne.....	65
2.7.3. Rozwiązanie.....	66
2.8. Rozwiązania dla testu pełzania.....	67
2.8.1. Opis testu.....	67
2.8.2. Rozwiązanie.....	67
Rozdział 3. Analiza parametryczna	71
3.1. Model chemo-mechaniczny.....	71
3.2. Model pełzania.....	76
3.3. Model transportu (standardowy test zbiornikowy).....	79
Rozdział 4. Metody badań eksperymentalnych	82
4.1. Metody badań własności mechanicznych i przepuszczalności hydrożeli.....	82
4.1.1. Opis stanowiska pomiarowego.....	82
4.1.2. Test ściskania bez odsączania.....	84
4.1.3. Test pełzania (jedno-osiowe ściskanie ze swobodną powierzchnią boczną z odsączaniem).....	86
4.2. Metody badania własności transportowych oraz chemo-mechanicznych.....	87
4.2.1. Opis stanowiska pomiarowego.....	87
4.2.2. Standardowy test zbiornikowy.....	89
4.2.3. Chemo-mechaniczny test zbiornikowy.....	89
Rozdział 5. Materiały i wyniki badań eksperymentalnych	90
5.1. Materiały do badań.....	90
5.2. Wyniki badań mechanicznych.....	92
5.2.1. Wyniki badań dla testów ściskania bez odsączania.....	92
5.2.2. Wyniki testów pełzania (ściskania z odsączaniem).....	98
5.3. Wyniki badań chemo-mechanicznych i transportowych.....	100
5.3.1. Wyniki badań ewolucji koncentracji w zbiorniku.....	101
5.3.2. Wyniki badań deformacji chemo-mechanicznej.....	104
5.3.3. Wyniki badań ciśnienia porowego indukowanego z sprzężenia chemo-mechanicznego.....	108
5.3.4. Wpływ temperatury na wielkość deformacji.....	108

Rozdział 6. Identyfikacja własności mechanicznych, transportowych i chemo-mechanicznych hydrożeli PVA	111
6.1. Opis algorytmu procedury optymalizacyjnej.....	112
6.2. Realizacja procedury optymalizacyjnej w środowisku MATLAB.....	114
6.3. Wyniki identyfikacji z testu pełzania.....	116
6.4. Wyniki identyfikacji z standardowego testu zbiornikowego.....	118
6.5. Wyniki z chemo-mechanicznego testu zbiornikowego – II etap identyfikacji.....	121
6.6. Zestawienie wyników dla I i II etapu identyfikacji.....	126
Rozdział 7. Wnioski i uwagi końcowe	129
Dodatek A	133
Dodatek B	136
Bibliografia	145

Streszczenie

Prezentowana rozprawa doktorska dotyczy opracowania procedur identyfikacji parametrów transportowych, mechanicznych oraz sprzężeń chemo-mechanicznych i chemo-osmotycznych w porowatych hydrożelach organicznych. Badania skoncentrowane są na wyznaczeniu współczynnika dyfuzji, retardacji, modułu Younga i stałej Poissona z odsączaniem, przewodności hydraulicznej oraz chemo-osmotycznej, ultrafiltracji, a także współczynników określających zależność naprężenia w materiale i ciśnienia porowego od obciążenia chemicznego.

W zakresie badań teoretycznych i numerycznych rozważane są odpowiadające proponowanym testom makroskopowe modele procesów mechanicznych i chemo-mechanicznych sprzężonych z transportem substancji. W symulacjach komputerowych podane są numeryczne rozwiązania sprzężonych zagadnień parabolicznych, zaimplementowane w środowiskach Matlab i Comsol.

W zakresie badań eksperymentalnych opracowano procedury oraz stanowiska badawcze dedykowane testom hydrożeli. Pomiar własności transportowych i sprzężeń chemo-mechanicznych oparto na zmodyfikowanym teście zbiornikowym. Testy mechaniczne w warunkach bez odsączania oraz z odsączaniem wykonano wykorzystując test jednoosiowego ściskania ze swobodną powierzchnią boczną próbek. Pomiary deformacji chemo-mechanicznej, mechanicznej oraz zmian właściwości mechanicznych realizowane są za pomocą nieinwazyjnej metody ultradźwiękowej. Testowanymi materiałami są wielofunkcyjne porowate hydrożele organiczne wyprodukowane na bazie poli(alkoholu winylowego) PVA.

Zaproponowana procedura numeryczna identyfikacji parametrów opiera się na zintegrowanym zastosowaniu symulacji numerycznych (do rozważanych początkowo-brzegowych zagadnień chemo-mechanicznych) oraz metody numerycznej optymalizacji (globalnej oraz lokalnej) w połączeniu z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi określającymi przebieg procesów transportu i deformacji.

Słowa kluczowe: *procesy chemo-mechaniczne, hydrożele PVA, badania eksperymentalne, stałe porosprężystości, identyfikacja parametrów*

Abstract

This paper presents procedures of identification of parameters of transport, mechanical and coupled chemo-osmotic and chemo-mechanical processes in porous organic hydrogels. The studies are focused on determination: diffusion coefficient, retardation factor, Young's modulus with/without draining, Poisson's ratio with draining, hydraulic and osmotic conductivity and also chemo-mechanical coupling measuring dependence of total stress and pore pressure on increment of pore fluid concentration.

The macroscopic models of chemo-mechanical deformation and reactive transport corresponding to the proposed experimental test are considered and 1-D initial – boundary value problems are solved analytically or numerically using Matlab and Comsol environments.

The measurements of mechanical, chemo-mechanical and transport processes were carried out with specially designed experimental set-up. The chemo-mechanical experiment is based on modified classical reservoir test. The methods based on unconfined one dimensional compression are applied to determine mechanical and rheological parameters. From the former one the undrained Young's modulus is determined. The later one belongs to the time-dependent method using the creep behavior of hydrogel. The theory used to identify mechanical properties from the creep test uses Biot's poroelasticity. The chemical and mechanical deformation of sample were continuously recorded by time of flight method using Optel ultrasonic testing system and pulse signal. The tested material are poly (vinyl alcohol) (PVA) hydrogels. The procedure of identification was carried out with help of the optimization methods, implemented in the Matlab environment.

Keywords: *chemo-mechanical processes, PVA hydrogels, experimental tests, poroelasticity parameters, identification procedures*



WOJEWÓDZTWO
KUJAWSKO-POMORSKIE



Badania eksperymentalne realizowane w pracy zostały współfinansowane w ramach projektów:

1. „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów ” realizowanego w ramach Działania 2.6 „Regionalne Strategie Innowacyjne i Transfer Wiedzy” ZPORR (2006-2007)

2. „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów II edycja”, realizowanego w ramach poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji, Priorytetu VIII, POKL (2008)

3. „Stypendia dla doktorantów 2008/2009 – ZPORR” realizowanego w ramach Działania 2.6 „Regionalne Strategie Innowacyjne i Transfer Wiedzy” ZPORR (2009)

4. „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów III edycja”, realizowanego w ramach poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji, Priorytetu VIII, POKL (2009)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

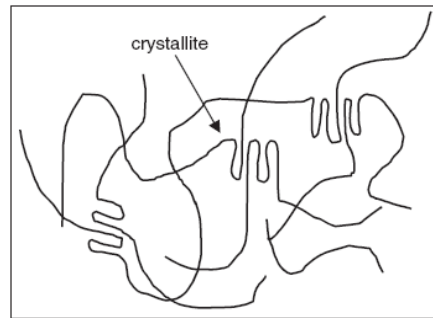


Rozdział 1. Opis właściwości i zastosowań hydrożeli

1.1. Podziały hydrożeli; Charakterystyka hydrożelu PVA

W literaturze istnieje szereg klasyfikacji hydrożeli. W zależności od rodzaju oddziaływań pomiędzy cząsteczkami tworzącymi usieciowaną strukturę żelu, możemy podzielić je na: **żele chemiczne i fizyczne**. W hydrożelach chemicznych makrocząsteczki są połączone ze sobą poprzez wiązania kowalencyjne, w związku z czym są one zazwyczaj odporne chemicznie i termicznie. Żele fizyczne powstają w wyniku oddziaływań fizycznych, a ich struktura może być utrzymywana poprzez połączenia molekularne, wiązania wodorowe bądź oddziaływania jonowe. W podwyższonej temperaturze, przy zmianie pH, bądź pod wpływem innych substancji żele fizyczne mogą ulegać przejściu w stan zolu, przy czym przejście to najczęściej jest odwracalne. Ze względu na skład chemiczny substancji tworzącej trójwymiarową sieć, żele można podzielić na **organiczne i nieorganiczne**. Kolejne kryterium podziału hydrożeli stanowi **naturalne** lub **syntetyczne** źródło pochodzenia polimeru tworzącego fazę stałą. Inna klasyfikacja hydrożeli dotyczy posiadania lub nie w sieciach polimerowych ładunku elektrycznego. Polimery z grupami jonowymi lub ulegającymi jonizacji nazywa się **polielektrolitami**. Wśród polielektrolitów można wyróżnić hydrożele anionowe, kationowe oraz amfoteryczne. Hydrożele nie posiadające ładunku definiuje się jako neutralne. Jeszcze jedna klasyfikacja oparta jest na różnicach struktury hydrożeli. Wg takiego kryterium podziału wyróżniamy hydrożele o strukturze **amorficzej**, powstałej wskutek przypadkowego łączenia się łańcuchów polimerowych i hydrożele o strukturze **semikrystalicznej**, w której występują wtrącenia krystaliczne [53].

Ważną z punktu widzenia zastosowań grupę stanowią hydrożele posiadające cechy hydrożeli chemicznych usieciowanych fizycznie poprzez krystalizację w wyniku wielokrotnego zamrażania i odmrażania. Przykładem takiego hydrożelu jest żel utworzony na bazie poli(alkoholu winylowego) (PVA). Technika sieciowania PVA poprzez zamrażanie i odmrażanie została przedstawiona po raz pierwszy w 1975 roku przez Peppasa i współpracowników i polega na rozpuszczeniu PVA o stężeniu wagowym od 2.5 do 15 % (obecnie także więcej) w wodzie a następnie przelanie do odpowiednich form i cykliczne zamrażanie do temperatury -20°C i rozmrażanie do temperatury pokojowej [50]. Podczas procesu zamrażania dochodzi do krystalizacji struktury hydrożelu – rys. 1.1.



Rys. 1.1. Struktura hydrożelu PVA otrzymanego techniką zamrażania i odmrażania [101]

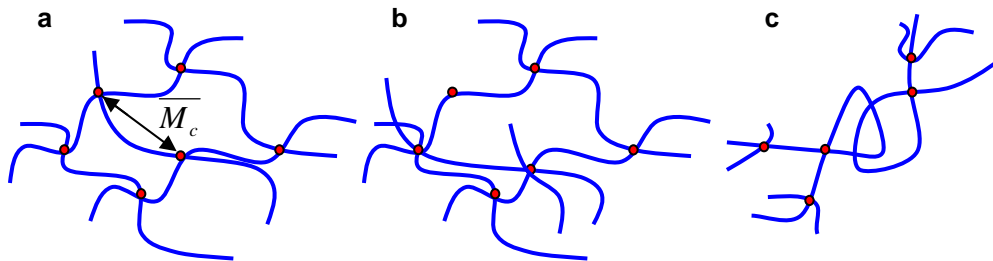
Gdy temperatura roztworu PVA spada poniżej temperatury otoczenia struktury krystaliczne tworzą się na skutek między cząsteczkowych oddziaływań pomiędzy łańcuchami. Zjawisko to jest dodatkowo wzmacniane poprzez tworzenie się wiązań wodorowych. W fazie rozmrażania zasięg formujących się kryształów początkowo wzrasta, a następnie ulega częściowej redukcji. Jest to związane z rozkładem struktury kryształu. Semikrystaliczność hydrożeli jest charakteryzowana przez **stopień krystaliczności** definiowany jako stosunek objętości kryształitów do objętości całkowitej hydrożelu. W zależności od ilości periodycznych cykli zamrażania i odmrażania w hydrożelu PVA stopień krystaliczności wynosi od 2 do 6 % [108]. Ilość i stabilność fazy krystalicznej wzrasta wraz ze wzrostem ilości cykli zamrażania i odmrażania. Główną zaletą opisaną techniki fizycznego sieciowania jest wytworzenie nietoksycznych trwałych fizycznie hydrożeli. Takie hydrożele posiadają wysoki stopień pęcznienia w wodzie lub innych płynach biologicznych, potrafią zaadsorbować wodę w ilości do 1000 razy w stosunku do suchej masy [50, 53, 101].

1.2. Właściwości hydrożeli

Właściwości fizyczne hydrożeli zależą od wielu czynników, m. in. rodzaju polimeru, z którego są utworzone, charakteru grup funkcyjnych, stopnia usieciowania polimeru, stopnia rozdrobnienia produktu, składu chemicznego pochłanianej cieczy. Wśród właściwości hydrożeli polimerowych, które stanowią o ich szerokim zastosowaniu należy przede wszystkim wymienić: przestrzenne usieciowanie, zdolność wchłaniania bardzo dużych ilości wody, nietoksyczność, często biokompatybilność i biodegradowalność, odporność chemiczną i termiczną (w przypadku żeli chemicznych) oraz elastyczność [53].

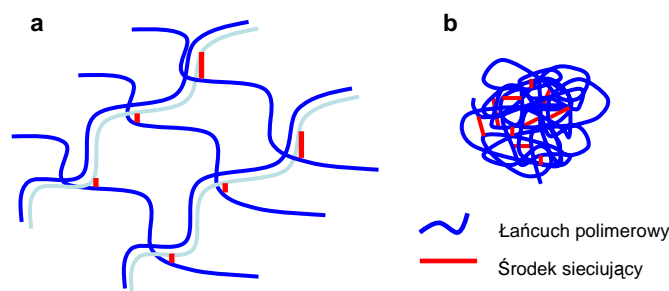
1.2.1. Usieciowana struktura

Hydrożele zbudowane są z łańcuchów polimerowych połączonych ze sobą w pewnej liczbie punktów, przez co tworzą trójwymiarową usieciowaną strukturę. W wyniku istnienia wiązań chemicznych pomiędzy łańcuchami polimerowymi możliwe jest tworzenie przestrzennej struktury zwanej siecią polimerową. Proces tworzenia tego typu struktur nazywany jest sieciowaniem. W usieciowanej strukturze hydrożelu można wyróżnić pojedyncze połączenia wiązań kowalencyjnych (rys. 1.2 a), połączenia wielofunkcyjne (wielokrotne) (rys. 1.2 b) oraz splećnięcia molekularne (rys. 1.2 c).



Rys. 1.2. Rodzaje połączeń w hydrofilowej sieci hydrożeli [na podstawie 107]

Porównanie struktur hydrożelu i kserożelu pokazano na rys. 1.3. W stanie suchym łańcuchy polimerów mają postać ściśle zwiniętych kłębków (rys 1.3 b). Pod wpływem wody obecne w łańcuchach grupy funkcyjne ulegają solwatacji i dysocjują a kłębek ulega rozluźnieniu (rys 1.3 a), przez co polimer może wchłaniać duże ilości wody. Zakończenie procesu wchłaniania wody następuje, gdy poszczególne łańcuchy polimeru tworzącej przestrzenną sieć ulegają maksymalnemu wydłużeniu.



Rys. 1.3. a) Łączenie łańcuchów polimerowych w przestrzenną sieć
b) Kłębek polimerowy [na podstawie 107]

Hydrożele mogą przyjmować różne formy fizyczne w tym formy ciała stałego, matryce ze sprasowanego proszku, mikrocząsteczki, powłoki, membrany, kapsułki stałe lub płynne (podczas ogrzania hydrożelu lub chłodzenia) [53].

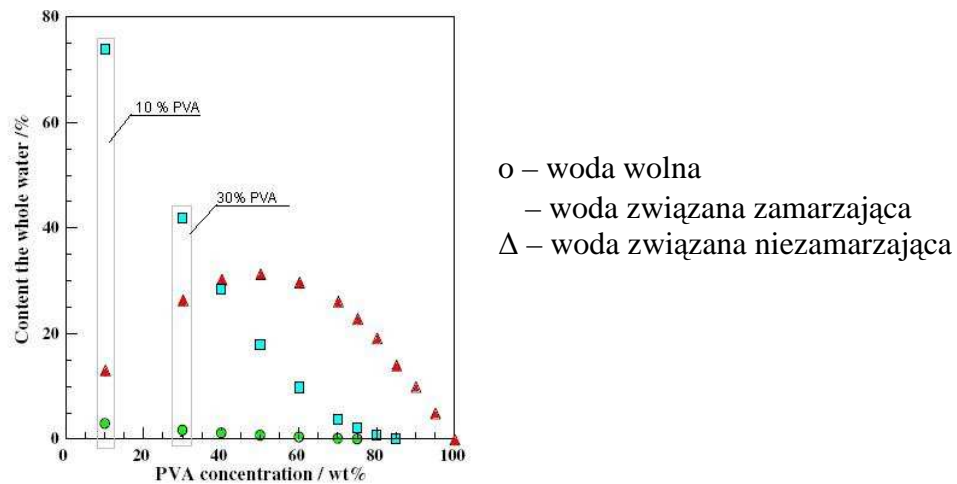
1.2.2. Woda w hydrożelach. Pęcznienie hydrożeli

Woda jest głównym składnikiem hydrożelu, w znaczącym stopniu wpływającym na jego właściwości fizyczne. Uznaje się, iż w hydrożelu woda może stanowić od 40 do 99 % całej masy [23]. Bazując na własnościach termodynamicznych w hydrożelach można wyróżnić dwa główne rodzaje wody tj. wodę związaną (*bound water*) oraz wodę niezwiązaną (*free water*). Ponadto wodę związaną można dodatkowo podzielić na wodę nie ulegającą wymrożeniu (*non-freezable bound water*) oraz wodę ulegającą wymrożeniu (*freezable bound water*). Woda nie ulegająca wymrożeniu nie ulega krystalizacji w temperaturach poniżej 0 °C (nawet do ok. -100°C). Woda ulegająca wymrożeniu krystalizuje w temperaturze blisko poniżej 0 °C, zaś woda wolna w temperaturze 0 °C. Te anomalne zachowanie się wody w hydrożelach związane jest z silnym oddziaływaniem pomiędzy molekułami wody w polarnych grupach hydrofilowych polimerów a także z występowaniem w żelach zjawisk kondensacji kapilarnych oraz uformowanych klastrów w wiązaniach polimerowych [10, 53, 103].

Proces wnikania wody do matrycy suchego żelu rozpoczyna się od uwodnienia najbardziej polarnych grup hydrofilowych, pęcznienia hydrożelu a w konsekwencji odsłonięcia grup hydrofobowych, które także zaczynają oddziaływać z cząsteczkami wody. Po tym jak odsłonięte są miejsca polarne i hydrofobowe, sieć polimeru posiada zdolność do pochłaniania dodatkowej ilości wody na skutek ciśnienia osmotycznego, jakie wytwarza się wokół sieci polimeru, dążącej do uzyskania równowagi w stanie pełnego nasycenia. Dodatkowa ilość pochłoniętej wody wypełnia wolną przestrzeń pomiędzy łańcuchami tj. pory hydrożelu. Spęczniały hydrożel posiada strukturę wielofazową, na którą składa się faza krystaliczna, pęczniejąca faza amorficzna oraz woda. Wg Ricciardiego oraz Nakaoki [94, 108] faza pęczniejąca nazywana także fazą przejściową zawiera wodę niezamarzającą, ponieważ molekuły wody w tej fazie są uwikłane w łańcuchy polimerowe. Zatem właściwości żeli są silnie zależne od wzajemnego oddziaływania pomiędzy wodą a łańcuchami. Z uwagi na różne rodzaje wody niektóre cechy hydrożeli jak np. udział porów (porowatość) są trudne do zdefiniowania w sensie teoretycznych jak i eksperymentalnym.

Istnieje wiele metod do oceny stanu wody w hydrożelach w tym skaningowa kolorymetria różnicowa (DSC), spektroskopia NMR, spektroskopia FTIR lub spektroskopia Ramana. A także techniki kombinowane tj. np. analiza termiczna wykorzystująca równania termodynamiczne połączona ze spektroskopią ramanowską. Ponadto do oceny stanu wody w hydrożelach wykorzystuje się pomiary sorpcji lub dyfuzji wody w żelach oraz badania pęcznienia. Jeszcze jedną grupę stanowią badania z wykorzystaniem technik ultradźwiękowych, w których bada się hydrozele w stanie nasycenia w warunkach naturalnych wykorzystując dwufazowy model Biota [23]. Szczegółowy opis w/w eksperymentów można znaleźć m.in. w pracy [10, 23, 94, 104]. Próbie ilościowego oszacowania udziału poszczególnych rodzajów wody w hydrożelu

PVA w oparciu o analizę termiczną i spektroskopię ramanowską można znaleźć m.in. w pracy [94]. Na rysunku 1.4 przedstawiono oszacowanie zawartości poszczególnych wód w 1 gramie hydrożelu w funkcji zmieniającego się stężenia poli(alkoholu winylowego).



Rys. 1.4. Zawartość wody w PVA w funkcji koncentracji polimeru [94]

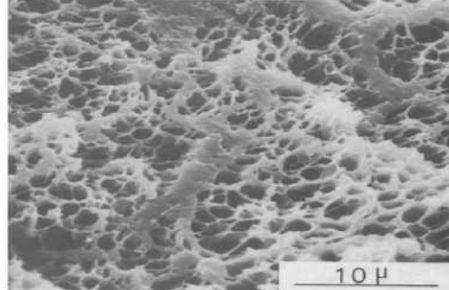
Jak wynika z wykresu pokazanego na rysunku 1.4, dla małych koncentracji polimeru w żelu przeważa głównie woda związana zamarzająca, której w 10% PVA jest ok. 75% (ilość wody związanej niezamarzającej oraz wody wolnej wynosi kolejno 13 oraz 3%). Wzrost koncentracji powoduje zmianę proporcji występowania poszczególnych wód. Ilość wody związanej niezamarzającej początkowo rośnie ze wzrostem koncentracji do ilości maksymalnej ok. 30% i po przekroczeniu stężenia ok. 50% jej zawartość zaczyna systematycznie maleć przy jednoczesnym spadku sumarycznej ilości wody w samych hydrożelu. Przy stężeniu ok. 80% PVA w hydrożelu występuje tylko woda niezamarzająca. W przypadku wody wolnej oraz wody zamarzającej wzrost koncentracji powoduje ich systematyczny spadek. Zmiana zawartości poszczególnych wód ze zmianą koncentracji żelu związana jest głównie z liczbą łańcuchów polimerowych, które są zdolne do trwałego wiązania wody niezamarzającej. Innym czynnikiem istotnie wpływającym na zawartość wody w hydrożelach otrzymywanych przez krystalizację jest liczba powtórzeń cykli zamrażania i odmrażania. Jak pokazują wyniki dla 10% PVA, przedstawione w pracy [23], ze wzrostem ilości cykli zawartość wody związanej spada.

Zdolność adsorbowania wody jest jedną z unikalnych właściwości hydrożeli. Suchy hydrożel zwany jest kserożelem. Proces dyfuzji wody do kserożelu z uwagi na jego upakowaną strukturę sieci polimerowej przebiega bardzo wolno i ma charakter izotopowy, skutkujący zdolnością hydrożelu do utrzymywania swojego kształtu podczas i po procesie wnikania wody.

Głównym czynnikiem wpływającym na uwodnienie hydrożelu jest stopień usieciowania. Wysoko usieciowane hydrożele mają zwartą strukturę, co wiąże się ze zmniejszoną ruchliwością łańcuchów polimerowych i w konsekwencji z obniżeniem stopnia ich pęcznienia. Nie bez znaczenia pozostaje także rodzaj chemicznej struktury, jaką posiada hydrożel tj. zawartość grup hydrofilowych oraz hydrofobowych. Bardziej pęczniającymi są te hydrożele, które zawierają dużą ilość grup hydrofilowych wykazujących silne powinowactwo do wody. Grupy hydrofobowe w obecności wody ulegają odpadaniu i w efekcie minimalizują dalsze pochłanianie wody przez hydrożel. Bazując na zdolności hydrożeli do pochłaniania wody można dokonać ich klasyfikacji na hydrożele wysoko chłonne, do których zalicza się m.in. pochodne celulozy, PVA, PNVP, PEO oraz hydrożele nisko chłonne jak pHEMA i jej pochodne. Stopień uwodnienia jest parametrem decydującym o wielu właściwościach fizycznych hydrożeli, gdyż w sposób istotny wpływa m.in. na wartość współczynnika dyfuzji soli, własności mechaniczne oraz optyczne [99]. Stan pełnego nasycenia wodą hydrożeli jest określony przez bilans czynników sprzyjających i przeciwdziałających temu procesowi. Do pierwszej grupy zalicza się energię swobodną łańcuchów sieci i rozpuszczalnika, ciśnienie osmotyczne wewnątrz sieci, wynikające z ruchliwości przeciwnów otoczonych grupami stałych ładunków (tzw. ciśnienie pęcznienia jonu). Do drugiej grupy należy głównie elastyczna odpowiedź sieci. Stan równowagi (stan pełnego nasycenia wodą) ma miejsce, gdy wypadkowe siły równoważą się. Równowagowa zawartość wody (*Equilibrium Water Content*) – EWC, w temperaturze pokojowej jest definiowana jako masa wody zaadsorbowana przez suchy żel do masy w pełni napęczniałego hydrożelu [116].

1.2.3. Porowatość hydrożeli. Wymiary porów

Porowatość jest jednym z głównych parametrów charakteryzujących strukturę i właściwości hydrożeli. Usieciowane przestrzennie wiązania polimerowe tworzą wzajemnie połączoną strukturę porowatą (rys. 1.5), wypełnioną wodą w stanie pełnego nasycenia.



Rys. 1.5. Zdjęcie kserożelu PVA (10%) uzyskane za pomocą skaningowego mikrotomografu elektronowego [131]

Porowatość rozumiana jako stosunek objętości porów V_p do objętości całkowitej hydrożelu V_t wyrażona jest wzorem:

$$n = \frac{V_p}{V_t} \quad (1.1)$$

Porowatość całkowitą utożsamia się z ułamkową (fractional) zawartością wody definiowaną jako:

$$n = \frac{V_{H_2O}}{V_t} \quad (1.2)$$

Wg Yanagawy objętość porów powinna zostać pomniejszona o objętość fazy nieporowatej V_{nonp} , a wzór (1.1) przekształcony do postaci [129]:

$$n = \frac{V_t - V_{nonp}}{V_t} \quad (1.3)$$

Tak definiowana porowatość nosi nazwę porowatości pozornej.

Z uwagi na fakt, że część wody związana jest trwale z fazą nieporowatą ten sam autor dokonuje kolejnej korekty w wyrażeniu porowatości do postaci:

$$n' = \frac{W_w - W_d - W_{mH_2O}}{W_w} \quad (1.4)$$

gdzie W_w jest masą hydrożelu w stanie nasycenia, W_d oznacza masę suchego hydrożelu,

W_{mH_2O} oznacza masę wody zawartą w fazie nieporowatej wyznacza w oparciu o wyrażenie [129]:

$$W_{mH_2O} = \frac{(W_{wnon} - W_{dnon})W_d}{W_{dnon}} \quad (1.5)$$

gdzie W_{wnon} oraz W_{dnon} oznaczają kolejno masę próbki nieporowatej spęczniałej oraz suchej.

W materiałach hydrożelowych woda stanowi od 40 do 99 % [23] całej masy, ale z uwagi na występowanie trzech rodzajów wód (tj związanej niezamarzającej, zamarzającej oraz wolnej), określenie porowatości jest trudne do zdefiniowania i oszacowania. Do oceny porowatej struktury stosuje się różne techniki eksperymentalne. Jedną z nich jest porozymetria rtęciowa [54], której główną wadą jest to, iż badanie dokonuje się na żelach suchych tzw. kserożelach. W badaniach z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej [12] oraz mikroskopii elektronowej [71, 117] próbki hydrożelu w trakcie badania poddawane są obróbce chemicznej lub termicznej, co także bezpośrednio może rzutować na końcowy wynik. Kolejną grupę badań eksperymentalnych stanowią pomiary z wyznaczaniem zdolności adsorpcyjnej hydrożeli [27, 129], dla których obliczenia porowatości dokonuje się zgodnie ze wzorami 1.1–1.5. W tabeli 1.1 zebrano wyniki porowatości dla wybranych hydrożeli otrzymane różnymi metodami.

Tabela 1.1. Wartości porowatości dla wybranych hydrożeli

Rodzaj hydrożelu	Porowatość [%]	Technika pomiaru	Autorzy
PVA (10%)	87.4 ÷ 89.5	Ułamkowa ilość wody (wzór 1.2)	[23]
PVA sieciowany chemicznie	36.6	Badania zdolności adsorpcyjnej (wzór 1.1)	[127]
PVA-PEG*, sieciowany chemicznie	56.4		
PVA sieciowany przez napromieniowanie	43.3	Mikroskopia elektronowa	[71]
PVA–PVP**	22.3 ÷ 52.6	Skaningowa mikroskopia elektronowa	[117]
pHEMA***	71 ÷ 79	Badania zdolności adsorpcyjnej (wzór 1.5)	[129]
pHEMA	81 ÷ 91	Porozymetria rtęciowa	[54]
PEG-DA****	78 ÷ 88	Mikrotomografia komputerowa	[12]

*PEG – glikol etylenowy, **PVP – poliwinylpirlidon, ***pHEMA – polimetakrylan 2-hydroksyetylowy, ****DA – diakrylan

Czynnikami determinującymi porowatą strukturę żeli są: rodzaj i stężenie wyjściowych reagentów (skład chemiczny reagentów), stężenie i pH zolu ponadto temperatura i czas dojrzewania hydrożelu oraz gęstość usieciowania [53]. Dla potwierdzenia ścisłej zależności pomiędzy koncentracją polimeru i zawartością wody, a tym samym całkowitą porowatością w tabeli 1.2 przedstawiono wyniki uzyskane dla hydrożeli PVA przez Nakaoki [94].

Tabela 1.2. Zawartość wody w PVA [na podstawie 94]

Rodzaje wód	10% PVA	30% PVA	40% PVA	60% PVA
Sumaryczna ilość wody w 1 g hydrożelu	93	70	60	40
Woda związania niezamarzająca	13	26	30	29.5
Woda związana zamarzająca	77	42	29	10
Woda wolna	3	2	1	0.5

Z tabeli 1.2 wynika, iż ze wzrostem koncentracji polimeru maleje sumaryczna zawartość wody, a tym samym porowatość całkowita. Do podobnych wniosków doszli autorzy prac [38, 131], którzy badali hydrożele PVA o stężeniu od 4 do 15% polimeru z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej. Z przedstawionych obrazów wynika, iż wzrost koncentracji PVA systematycznie redukuje porowatość a sumaryczna liczba porów spada. Ponadto ze wzrostem koncentracji wzrasta stopień krystaliczności. W hydrożelach sieciujących poprzez krystalizację porowatość całkowita (utożsamiana z ułamkową zawartością wody) maleje ze wzrostem cykli zamrażania/odmrażania [23].

W hydrożelach PVA rozpiętość średnicy porów waha się w granicach od 0.007 do 120 μm [19]. Największy udział w objętości całkowitej porów w przypadku 10% PVA przypada dla średnicy porów od 10 do 50 μm [20].

1.2.4. Dyfuzja w hydrożelach

Współczynnik dyfuzji należy do parametrów fizycznych określających transport masy w materiałach. Dyfuzja będąca procesem wyrównywania koncentracji w drodze molekularnego przenoszenia masy jest najważniejszym mechanizmem transportu substancji w materiałach charakteryzujących się niską przepuszczalnością, jak np. ility, gliny łupkowe i morenowe a także polimery i żele [26].

Oszacowanie wielkości współczynnika dyfuzji jest koniecznym wymogiem zarówno w projektowaniu przyrządów biotechnologicznych a także w projektowaniu systemów kontrolowanego uwalniania leków z matrycy hydrożelowej [1, 46]. Główny transport leków przez błony biologiczne odbywa się na drodze dyfuzji. Poszukiwanie prawidłowego opisu uwalniania leków jest obecnie jednym z najważniejszych wyzwań modelowania sprzężonych procesów chemo-mechanicznych. Model taki byłby użyteczny w projektowaniu systemów z wykorzystaniem hydrożeli i w interpretacji uzyskiwanych wyników badań eksperymentalnych. W modelowaniu zjawiska dyfuzji stosuje się różne podejścia teoretyczne. Pęczniejące hydrożele są najczęściej modelowane jako trójwymiarowe sieci tworzące strukturę przestrzenną wypełnioną cieczą. Transport substancji występuje głównie wewnątrz obszarów wypełnionych cieczą. Czynniki limitującymi wielkość wolnych przestrzeni są gęstość usieciowania oraz grubość i sztywność sieci polimerowej. Dyfuzyjność substancji rozpuszczonej maleje ze wzrostem gęstości usieciowania [1].

Badanie transportu masy w hydrożelach organicznych prowadzi się najczęściej dla dwóch przypadków: gdy materiałem wyjściowym jest suchy żel oraz gdy badana próbka jest od samego początku nasycona. W większości prac poświęconych tematyce uwalniania leków proces kontrolowanego uwalniania opisany jest przy pominięciu porowatości i założeniu jednorodnej matrycy, z której transport czynnika aktywnego kontrolowany jest za pomocą dyfuzji molekularnej, opisanej przez I Prawo Ficka dla procesów stacjonarnych oraz II Prawo Ficka lub Stefana-Maxwella dla procesów niestacjonarnych [74, 113]. Ważnym założeniem przy takim opisie jest przyjęcie nideformowalności materiału podczas procesu dyfuzji. Biorąc pod uwagę fakt, że żel jest materiałem porowatym, współczynnik dyfuzji w równaniu Ficka określany jest jako współczynnik efektywny, gdzie stosunek pomiędzy współczynnikiem dyfuzji w cieczy swobodnej (poza materiałem porowatym) a efektywnym współczynnikiem dyfuzji jest współczynnikiem krętości [110]. W tabeli 1.3 przedstawiono przykładowe wartości współczynników dyfuzji dla różnych hydrożeli i różnych substancji dyfundujących.

Tabela 1.3. Wartości współczynników dyfuzji w hydrożelach

Rodzaj hydrożelu	Rodzaj substancji dyfundującej	Efektywny współczynnik dyfuzji 10^{-11} [m ² /s]	Temperatura pomiaru [°C]	Autorzy
PVA (sieciowany chemicznie)	NaCl	2	–	[55]
pHEMA	Ca ²⁺	1.5	37	[132]
PVA-PAA*	Teofilina Witamina B ₁₂ Mioglobina	45.3 ÷ 60.2 27.6 ÷ 35.7 0.16 ÷ 0.17	37	[102]
PAA	Na ⁺ Cl ⁻	115 215	–	[56]
pHEMA	Prednizolon	11. ÷ 41.5	37	[77]
pHEMA	4-cyjanofenol	0.089 ÷ 1.7 1	37	[22]
pHEMA	Lidocaine	20.3	–	[48]
Dekstryna	BSA** glukoza	1.5 ÷ 4.2 8.7 ÷ 11.0	37	[18]
Hydrożel celulozowy (HPMC)	Teofilina	1.05	37	[115]
Hydrożel alginianowy	BSA Enzym pepsyna Albumina białka kurzego	1.39 5.63 3.36	–	[1]

*PAA – polikwas akrylowy, **BSA – białko surowicza albumina wołowa,

1.2.5. Przepuszczalność hydrożeli

Szczególną i fizycznie bardzo ważną cechą ciał porowatych jest ich przepuszczalność lub związana z nią przewodność hydrauliczna. Jest to miara zdolności (łatwości) transportu cieczy i gazów wewnętrznymi kanałami utworzonymi przez wzajemnie połączone pory pod wpływem przyłożonej różnicy ciśnienia. Przepuszczalność zależy od mikrostruktury materiałów porowatych w tym porowatości, wymiarów porów, rozkładu porów oraz krętości. Jednoznaczną zależność pomiędzy tymi parametrami trudno uzyskać dla większości materiałów [25]. W przypadku hydrożeli przepuszczalność jest parametrem regulującym możliwość zasiedlania się kultur komórkowych na rusztowaniach (skafaldów), ponieważ limituje możliwość przepuszczania składników odżywczych do rosnących kultur oraz jest bardzo istotnym parametrem świadczącym o jakości używanych soczewek kontaktowych, gdyż przewodność hydrauliczna jest parametrem decydującym o możliwości przenikania łez przez soczewki.

Przepuszczalność materiału określa współczynnik przewodności hydraulicznej k lub współczynnik przepuszczalności K^* . Wartość przewodności hydraulicznej jest zdeterminowana przez strukturę porowatego materiału i własności płynu, natomiast przepuszczalność dla umiarkowanych prędkości przepływu nie zależy od własności

płynu i jest parametrem charakteryzującym wyłącznie strukturę. Relacje pomiędzy parametrami jest następująca:

$$\frac{k}{\rho g} = \frac{K^*}{\mu} \quad (1.6)$$

gdzie ρ określa gęstość płynu, g jest stałą grawitacji a μ lepkością.

W niektórych pracach [3, 28, 90, 95, 114] zamiast przewodności hydraulicznej k używa się przepuszczalności hydraulicznej K w jednostce [m^4/Ns]. Wielkości k i K związane są poprzez relacje:

$$K = \frac{k}{\rho g} \quad (1.7)$$

Z przeglądu literaturowego wynika, iż rzadko do wyznaczania przepuszczalności hydrożeli stosuje się tradycyjne układy pomiarowe. Wynika to z faktu, iż w większości z tych testów jako medium przepuszczające używana jest woda lub olej. Takie systemy wymagają wysokich ciśnień do wymuszenia przepływu przez próbkę oraz długich czasów prowadzenia eksperymentu. Wysokie ciśnienia mogą prowadzić do deformacji próbki i w efekcie dawać zafałszowane wyniki. W pracy [86] wykorzystano permeameter do wyznaczenia przepuszczalności soczewek wykonanych z poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (pHEMA). Soczewki z pHEMA mają przepuszczalność rzędu $4.0 \pm 0.4 \mu\text{m}^2$. W pracy [25] autorzy przebadali porowate próbki kserożelu poli(akrylanu metylu) (PMMA) oraz PVA suchym powietrzem. Przepuszczalność wyznaczono w oparciu o prawo Darcy oraz równanie Ergu. Dodatkowo na podstawie równania Ergu wyznaczono dla każdej próbki efektywną porowatość. Przepuszczalność gazowa dla próbek PMMA wynosiła od 1.25 do $5.37 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ a porowatość efektywna wynosiła od 19 do 30 %, w przypadku PVA przepuszczalność gazowa wahała się w granicach od 1.83 do $2.47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ a porowatość efektywna wynosiła ok. 60 % [25].

Odrębną grupę prac, w których wyznacza się przepuszczalność porowatych hydrożeli stanowią prace dotyczące badania większej liczby właściwości mechanicznych hydrożeli z wykorzystaniem prób ściskania ze swobodną lub ograniczoną powierzchnią boczną oraz testów twardości [47, 56, 70, 95, 114, 117]. We wszystkich tych przypadkach występuje wpływ cieczy na zewnątrz materiału porowatego podczas obciążania próbki oraz ruch do wewnątrz próbki podczas odciążania.

W tabeli 1.4 przedstawiono wartości przewodności hydraulicznej oraz przepuszczalności hydraulicznej dla różnych typów hydrożeli

Tabela 1.4. Wartości przewodności oraz przepuszczalności hydraulicznej dla różnych hydrożeli

Rodzaj hydrożelu	Przepuszczalność hydrauliczna $K \cdot 10^{-15}$ [m ⁴ /N s]	Przewodność hydrauliczna $k \cdot 10^{-11}$ [m/s]	Autorzy
p(HEMA)	0.004	0.004	[86]
Chrzątka	0.1	0.1	[56]
Chrzątka bydlęca	2.72±0.641	2.72±0.641	[56]
Tkanka miękka	0.5	0.5	[130]
Hydrożel agarowy	1000	1000	[73]
Hydrożel agarowy 2%	661±62.4	661±62.4	[47]
6%	30.1±3.84	30.1±3.84	
15%	1.91±0.453	1.91±0.453	
PVA – PAA	0.012	0.012	[24]
Etafilcon A(kopolimer pHEMA –MAA [*])	1 ÷ 5	1 ÷ 5	[70]
PVA 30 oraz 35 %		0.00025 mm/s	[114]
Agar	13200	13200	[95]
PVA-PVP 10% PVA	19 ÷ 32.6	19 ÷ 32.6	[117]
NVP-MMA ^{**} z celulozą	0.0012 ÷ 0.07	0.0012 ÷ 0.07	[45]
Etafilcon A (kopolimer pHEMA–MAA)	1 ÷ 5	1 ÷ 5	[21]

MAA – kwas metakrylowy, ^{*}NVP – N-winylopropionidon

W literaturze obok prac poświęconych badaniu właściwości przepływu cieczy przez materiał porowaty wiele uwagi poświęca się także badaniu zjawisk membranowych [97, 102, 132]. W takim przypadku termin przenikanie (permeacja) oznacza transport płynów przez membrany lub rozdział (separacje) składników. Z transportem substancji przez membrany jest związana tzw. przepuszczalność membranowa lub przepuszczalność dyfuzyjna określana w [cm²/s]. Przepuszczalność membranowa P wyraża strumień składnika transportowanego przez membranę w przeliczeniu na jednostkę siły powodującej przepływ. Przepuszczalność membranowa P związana jest ze współczynnikiem dyfuzji D poprzez relacje:

$$D = \frac{P \cdot l}{K_d} \quad (1.8)$$

gdzie l jest grubością membrany w stanie pełnego nasycenia a K_d oznacza współczynnik rozdziału i definiowany jest jako stosunek koncentracji składnika rozpuszczonego w hydrożelu do stężenia składnika rozpuszczonego w roztworze do którego (lub z którego) następuje przenikanie.

1.2.6. Sprężenia osmotyczne oraz ultrafiltracyjne w objętości hydrożelu

Materiały hydrożelowe należą do materiałów porowatych charakteryzujących się niewielkimi porami i niską przepuszczalnością. W takim przypadku w objętości hydrożelu (wewnątrz materiału porowatego) zawierającego w wodzie porowej rozpuszczone molekuly soli mogą wystąpić sprzężone zjawiska osmotyczne oraz ultrafiltracyjne. Na skutek niejednorodnego rozkładu koncentracji substancji rozpuszczonej w wodzie porowej oraz/lub niejednorodnego rozkładu ciśnienia generują się gradienty osmotyczny oraz/lub ultrafiltracyjny wywołujące przepływ cieczy porowej, a w następstwie wypływ/dopływ cieczy z/do porów i tym samym zmianę objętości materiału. Przykładem są zjawiska występujące w iłach podczas ich tzw. chemo-konsolidacji [7, 52, 85].

1.2.7. Zjawiska osmotyczne na granicy faz hydrożel-woda

Zjawiska osmotyczne na granicy faz hydrożel-woda to efekty na brzegu materiału porowatego objawiające się różnicą koncentracji w wodzie porowej i wodzie otaczającej hydrożel. Skokowi koncentracji substancji towarzyszy ciśnienie osmotyczne wywołujące przepływ cieczy porowej.

Warunek brzegowy z oddziaływaniem chemo-osmotycznym na granicy faz

Rozważając warunek brzegowy na granicy materiał porowaty – ciecz wymaga się ciągłości strumienia masy. Warunek taki może być spełniony dopuszczając, że na powierzchni występuje skok koncentracji, charakteryzowany przez bezwymiarowy współczynnik dystrybucji K określany równaniem:

$$c_b = \frac{1}{K}c \quad (1.9)$$

gdzie c jest masowym stężeniem substancji w płynie porowym żelu na granicy próbki a c_b oznacza jednorodne stężenie substancji w zbiorniku.

Możliwość wystąpienia skoku koncentracji na granicy faz hydrożelu przyjęto przez analogię z materiałami polimerowymi [26, 61-62, 126]. W szczególnym przypadku warunek ten odpowiada za zjawiska chemo-osmotyczne.

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w pracy [61] współczynnik skoku wpływa zarówno na intensywność procesu transportu jak i na końcową wartość stężenia w zbiorniku

Warunki brzegowe z warstwa przejściową

W przypadku, gdy dyfuzja w teście zbiornikowym odbywa się przy braku lub mało intensywnym mieszaniu na powierzchni materiału porowatego może tworzyć się warstewka pośrednia cienkiego filmu tzw. "unstirred layer" [26].

Warunek brzegowy dla warstwy przejściowej materiał porowaty – woda można zdefiniować w postaci równania [61, 112]:

$$-D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = h(c_s - c_b) \quad (1.10)$$

gdzie $c_s = c(x = L, t)$, L jest wysokością próbki materiału hydrożelowego.

W takim przypadku zakłada się, że strumień masy substancji opuszczającej materiał porowaty jest równy różnicy koncentracji pomiędzy aktualną koncentracją występującą na powierzchni, c_s a koncentracją w zbiorniku c_b . Współczynnik proporcjonalności h definiowany jest jako współczynnik transportu masy przy powierzchni granicznej i zależy w dużej mierze od intensywności mieszania. Podobnie jak parametr K współczynnik h wpływa na intensywność procesu dyfuzji ale w przeciwieństwie do K nie wpływa na końcową wartość stężenia znacznika w zbiorniku [61].

1.2.8. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne stanowią jedno z głównych kryteriów w doborze hydrożeli do wykorzystywania ich jako implanty, sztuczne mięśnie, skafoldy oraz mikro zawory i biosensory. Obecność fazy płynnej w hydrożelach w istotny sposób wpływa na ich własności. Zarówno szkielet jak i ciecz porowa mogą przenosić obciążenia. W procesie długotrwałego obciążania takich materiałów może wystąpić wypływ cieczy, który indukuje zmiany wartości współczynników materiałowych. Badania eksperymentalne celem wyznaczenia właściwości mechanicznych hydrożeli, podobnie jak innych nasyconych materiałów porowatych można podzielić na dwie grupy: testy bez odsączania oraz testy z odsączaniem.

Stałe sprężystości bez odsączania

Cechą charakterystyczną materiałów gumopodobnych, w zakresie małych deformacji jest liniowa zależność odkształcenia od naprężenia oraz natychmiastowe i prawie całkowicie odwracalne odkształcenie po zwolnieniu obciążenia. Dla hydrożeli sprężyste zachowanie się materiału opisane prawem Hooke'a, może mieć miejsce tylko wówczas, gdy materiał poddany jest niewielkiemu obciążeniu trwającemu bardzo krótko. Wyznaczone wówczas stałe sprężystości takie jak **moduł Younga E** oraz **stała Poissona ν** nie zależą od czasu oraz mają charakter stałych bez odsączania. Wartości sprężystych stałych materiałowych bez odsączania dla różnych hydrożeli oraz dla chrząstek wyznaczone w oparciu o testy rozciągania, ściskania oraz ścinania przedstawiono w tabeli 1.5.

Tabela 1.5. Wartości stałych sprężystości bez odsączania dla różnych hydrożeli i chrząstek

Rodzaj hydrożelu	E [MPa]	ν [-]	Metoda eksperymentalna	Autorzy
Próby w wodzie				
PVA (rozpuszczalnik mieszanka wody z DMSO*)	0.058 ÷ 0.310	0.453 ÷ 0.474	jednoosiowe rozciąganie w komorze z cieczą o temperaturze 25°C	[124]
PVA (rozpuszczalnik etanol)	40	0.338±0.003		
PVA (sieciowany fizycznie)	4.5 ÷ 21	0.426 ÷ 0.447		
25% PVA	1.1 ÷ 18.4	–	jednoosiowe ściskanie; max. naprężenie przy 30 i 60% odkształceniu	[118]
20% PVA	0.7 ÷ 6.8	–		

50% PVA, (sieciowany chem.)	3.08	0.45 ¹	nieograniczone ściskanie w komorze z cieczą w 40 ⁰ C	[75]
60% PVA, (sieciowany chem.)	6.80	0.45 ¹		
PAAm* (sieciowanie rodnikowe AAm i MBA)	0.038±0.0051	0.457±0.011	jednoosiowe rozciąganie w cieczy o temperaturze 25 ⁰ C	[121]
pHEMA - (Polymacon, Okular Science)	1.34±0.13	–	mikroskop sił atomowych w 0.15 M NaCl o temperaturze 24 ⁰ C; moduł E wyznaczony z wykresu siła – przemieszczenie	[66]
pHEMA-MA - (Oculfilcon-D)	0.47±0.04	–		
pHEMA-AA (nasycony w roztworze o pH =7.62)	0.196±0.029	–	jednoosiowe rozciąganie w cieczy o temperaturze 24 ⁰ C; E wyznaczany przy 10% odkształceniach	[57]
PEG-DA 33%	2.58 ÷ 4.62	–	pomiar mikrotwardości w wodzie w temperaturze ok. 20 ⁰ C	[41]
PEG-DA 40%	4.82 ÷ 6.66	–		
Ludzka chrząstka stawu biodrowego	5.18 ÷ 9.27	–		
10% PVA (zamraż/odmrażanie)	0.374±0.047	0.499	dynamiczne metody elastografii w wodzie o temperaturze 19 ⁰ C.	[40]
Próby w powietrzu				
25% PVA oraz PVA z dodatkiem środka sieciującego	7.23 ÷ 14.09	–	jednoosiowe ściskanie z prędkością głowicy 5 mm/min; maksymalne naprężenie przy 60% odkształceniach	[33]
PVA (woda+DMSO)	0.11	0.485±0.005	jednoosiowe rozciąganie	[124]
10% PVA	0.53±0.06	0.499	jednoosiowe rozciąganie; moduł E wyznaczany dla odkształceń 0-15%	[40]

¹na podstawie pracy [124]

*DMSO – rozpuszczalnik sulfotlenek dimetylu

**PAAm – poliakrylamid

Z przeglądu literaturowego wynika, iż moduł Younga bez odsączenia dla hydrożelu PVA wyznaczany z testów wytrzymałościowych waha się w granicy od 0.058 do 14 MPa przy rozciąganiu próbki w powietrzu [33, 40], od 0.058 do 21 MPa przy rozciąganiu próbki w wodzie [124] oraz od 0.7 do 14.07 MPa przy ściskaniu i jest zbliżony do modułu Younga chrząstek, który wynosi od 1.9 do 14.4 MPa [47, 90]. Tak

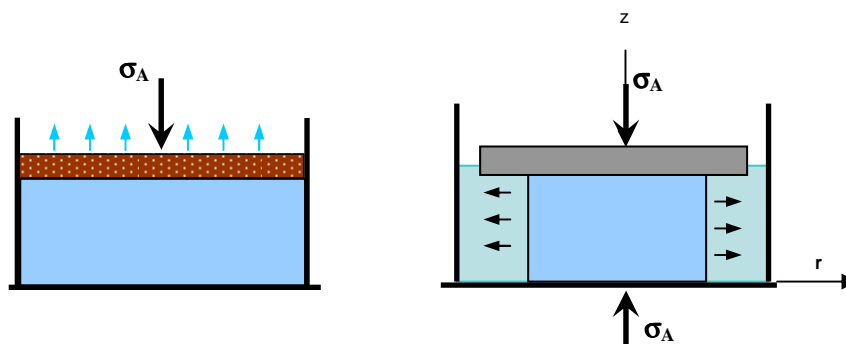
duża rozpiętość w wartościach modułów jest głównie związana z zawartością poli(alkoholu winylowego). Z danych wynika, iż ze wzrostem zawartości procentowej PVA wartość modułu Younga wzrasta od 0.53 MPa (przy 10% PVA) [40] do 18.4 MPa (25% PVA) [118]. W przypadku hydrożeli PVA wyprodukowanych metodą zamrażania/odmrażania ważna jest także ilość powtórzeń cykli, gdyż jak pokazały badania Fromageau i innych, może to w sposób istotny wpływać na własności mechaniczne hydrożeli [40]. Polepszanie własności mechanicznych żeli można osiągnąć poprzez dodawanie w procesie ich wytwarzania np. kwasów bursztynowych, cytrynowych lub innych oraz tworzenie kompozytów, np. PVA-PVP [33]. W badaniach nad wyznaczaniem współczynników sprężystości hydrożeli PVA (p. np. Fromageau i inni [40]) wykorzystano dynamiczne metody elastografii mierząc prędkość fali odbitej od powierzchni próbki zanurzonej w wodzie o temperaturze ok. 19⁰C. Do obliczania współczynnika Poissona został wykorzystany pomiar fali poprzecznej. Jak wynika z przedstawionych rezultatów średnia wartość współczynnika Younga dla próbek PVA (9 cykli zamrażania i odmrażania wynosi 0.374±0.047 MPa.

Z uwagi na fakt, iż hydrożele posiadają zdolność do pochłaniania wody istotnym czynnikiem wpływającym na wartości modułów jest także stopień nasycenia hydrożeli oraz rodzaj roztworu, jakim następuje nasycenie (pęcznienie) polimeru. Z badań Johnsona i innych [57] wynika, iż moduł Younga dla żeli w pełni nienasyconych jest wyższy i średnio dla hydrożeli pHEMA wynosi 0.29 MPa, zaś dla żeli nasyconych 0.21 MPa. Hydrożele PVA pęczniejące w roztworze etanolu (będącym słabym rozpuszczalnikiem dla PVA) posiadają moduł Younga dwukrotnie wyższy od hydrożeli pęczniejących w czystej wodzie (będącej dobrym rozpuszczalnikiem dla PVA) [124]. Z badań Urayamy i innych [124] wynika, iż wartość Modułu Younga dla próbek hydrożelowych rozciąganych w powietrzu jest ok. 8% mniejsza, niż wartość dla hydrożelu umieszczonego w specjalnie skonstruowanych komorach (wannach) wypełnionych roztworem wodnym stabilizowanym termicznie (patrz tabela 1.5). Do czynników limitujących własności mechaniczne należą sposób wytwarzania hydrożeli, w tym np. stopień polimeryzacji oraz skład substratów i dodatków do produkcji hydrożeli a także wybór odpowiedniej metody eksperymentalnej. Jak wykazały badania Gablera i współautorów różnice wartości modułu Younga uzyskiwane różnymi metodami mogą wynosić ponad 50 % [41].

Wartość współczynnika Poissona dla materiałów gumopodobnych jest bliska 0.5. Nieliczne dostępne badania stałej Poissona dla żeli pokazują, iż wartość ta dla żeli poliakrylowych wynosi 0.45 [124], dla hydrożeli PVA sieciujących naturalnie poprzez proces zamrażania i odmrażania wynosi od 0.43 [124] do 0.499 [40].

Stałe sprężystości z odsączeniem

Jeżeli zapewni się możliwość wypływu cieczy porowej z hydrożelu wówczas po dostatecznie długim czasie od momentu zadania obciążenia wypływ cieczy porowej ustaje a odkształcenia stają się jednorodne i pozwalają na określenie modułu sprężystości szkieletu z odsączeniem. Najczęściej rozważane przypadki testów pozwalających wyznaczyć moduły z odsączeniem stanowią test jednoosiowego ściskania z ograniczoną powierzchnią boczną (rys. 1.6 a) gdzie przepływ cieczy następuje poprzez przepuszczalny dysk położony na powierzchni obciążanej próbki (tzw. test edometryczny) lub test jednoosiowego ściskania ze swobodną powierzchnią boczną (rys. 1.6 b), gdzie woda swobodnie wypływa w kierunku poprzecznych do kierunku przykładanego obciążenia.



Rys. 1.6. Testy jednoosiowego ściskania z odsączeniem:
a) z ograniczoną powierzchnią boczną;
b) ze swobodną powierzchnią boczną

W tabeli 1.6 podano wartości modułów sprężystości z odsączeniem tj. modułu Younga (E_s) oraz stałej Poissona (ν_s) dla wybranych hydrożeli i chrząstek

Tabela 1.6. Wartości stałych sprężystych bez odsączeniem dla różnych hydrożeli i chrząstek

Rodzaj hydrożelu	E_s [MPa]	ν_s [-]	Metoda eksperymentalna	Autorzy
30% PVA (sieciowany zamraż./odmrażanie).	0.45	0.20	ściskanie z nieograniczoną powierzchnią boczną w komorze z cieczą	[114]
50 % PVA (sieciow. chemicznie)	1.06	–	ściskanie z nieograniczoną powierzchnią boczną w komorze z cieczą w 40 ⁰ C	[75]
60 % PVA (sieciow. chemicznie)	2.98	–		
PVA	0.75	–	pomiar relaksacji naprężeń	[24]
PVA-PVP 10% PVA (sieciowany zamraż./odmrażanie)	0.09 ÷ 0.15	–	ściskanie z ograniczoną powierzchnią boczną w komorze z buforem fosforanowym o temp. 37 ⁰ C	[117]
pHEMA-MAA	0.060	0.30	pomiar mikrotwardości	[70]
PEG-DA 33%	1.54 ÷ 2.36	–	pomiar mikrotwardości w wodzie w temperaturze ok. 20 ⁰ C	[41]
PEG-DA 40%	3.97 ÷ 4.33	–		
Ludzka chrząstka stawu biodrowego	0.59 ÷ 2.12	–		
Hydrożel agarowy	0.05	0.30	pomiar twardości	[95]
Rzepka bydlęca	0.63±0.18	0.10	ściskanie z nieograniczoną powierzchnią boczną	[28]

Z przeglądu literaturowego (patrz tabela 1.6) wynika, iż moduł Younga z odsączenia dla hydrożelu PVA w zależności od koncentracji PVA wynosi od 0.45 do 3 MPa [75, 114] a stała Poissona 0.1 do 0.3 [28, 70].

1.2.9. Właściwości akustyczne

Właściwości akustyczne wybranych hydrożeli syntetycznych oraz tkanek przedstawiono w tabeli 1.7. Parametry zostały wyznaczone metodami przejścia fal o częstotliwości głowicy nadawczej od 3 do 8 MHz [51, 120, 133].

Tabela 1.7. Właściwości akustyczne wybranych hydrożeli

Rodzaj hydrożelu	Prędkość fali [m/s]	Gęstość 10^3 [kg/m ³]	Impedancja 10^6 [kg/ m ² s]	Współczynnik tłumienia [dB/cm]	Częstotliwość [mHz]	Autorzy
PVA	1570±020	1.10±0.05	1.74±0.08	2.9±0.1	5	[133]
PVA (10%)	1520÷1540	–	–	0.075 ÷ 0.28	3 ÷ 8	[120]
PVA (10%)	1525÷1590	–	–	–	–	[23]
PVA 5,10,15 %	–	–	1.5 ÷ 1.6	0.02 ÷ 0.1	4.5	[51]
PAA (10%)	1580±50	1.09±0.09	1.73±0.08	0.7±0.1	5	[133]
PAA (2%)	1500±030	1.04±0.11	1.57±0.08	0.4±0.1	5	[133]
Ludzka tkanka mięśniowa	1430÷1570	0.99 ÷ 1.06	1.4 ÷ 1.66	9.5 ÷ 12.6	7	[32]
Ludzka skóra	1540±30	1.11 ÷ 1.19	1.71 ÷ 1.83	09.2±2.2	5	[32]
woda	1480	–	–	0.55	–	[23]

Z przedstawionych danych wynika, iż prędkość propagacji fali w hydrożelach jest wyższa od prędkości w tkankach mięśniowych i w wodzie i w przybliżeniu równa jest prędkości fali w ludzkiej skórze. Materiały hydrożelowe posiadają impedancję akustyczną zbliżoną do ludzkiej tkanki. Z uwagi na wysoką zawartość wody w hydrożelach, ich współczynnik tłumienia jest stosunkowo niski w porównaniu np. do tkanek [51]. Z badań Surry i współautorów [120] wynika, iż prędkość propagacji fali oraz wartość współczynnika tłumienia wzrastają z ilością powtarzanych cykli zamrażanie/odmrażanie podczas sieciowania. Ponadto wzrost koncentracji polimeru PVA powoduje wzrost zarówno współczynnika tłumienia jak i impedancji [51].

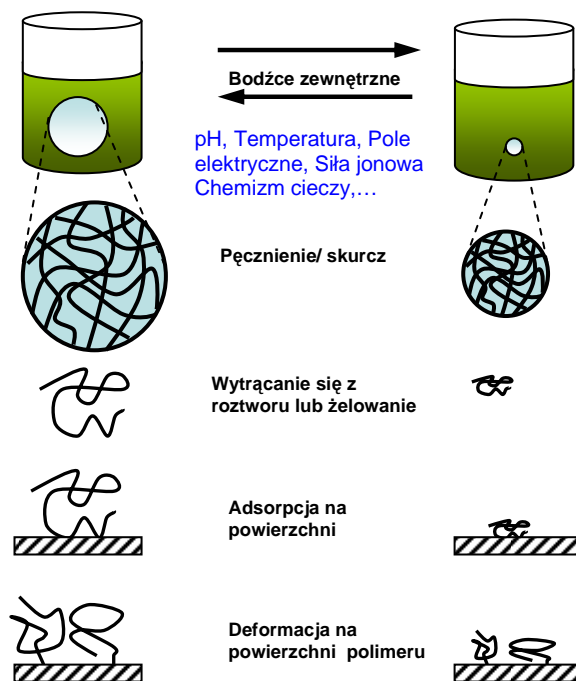
1.3. Reaktywność hydrożeli.

Hydrożele należą do materiałów, które reagują na wiele czynników otaczającego środowiska intensywniej niż inne materiały, zwłaszcza materiały konstrukcyjne.

Ich reaktywność polega na pojawianiu się odpowiedzi na bodźce:

- fizyczne (np. zmiana temperatury, promieniowanie, natężenie przykładanego pola elektrycznego lub magnetycznego),
- chemiczne (zmiana pH, obecność i stężenie soli);
- biologiczne (obecność substancji biochemicznych).

Ilustrację przykładowych odpowiedzi pokazano na rys. 1.7.



Rys. 1.7. Przykładowe odpowiedzi hydrożeli na bodźce zewnętrzne [na podstawie 107]

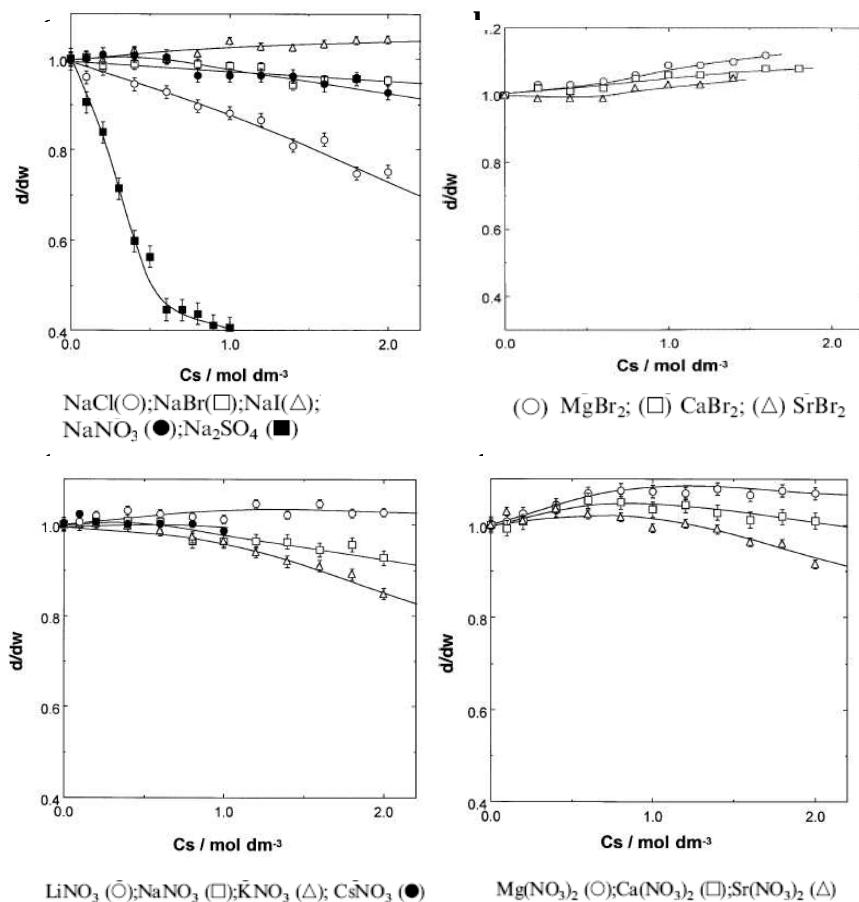
Typ grup funkcyjnych w polimerze decyduje o czynniku środowiska, na który polimer jest wrażliwy. Polimery mogą być wrażliwe na jeden lub kilka bodźców zewnętrznych. Przykłady hydrożeli reaktywnych wraz z danymi dotyczącymi opisu bodźców i mechanizmów przedstawiono w tabeli 1.8.

Tabela 1.8. Wybrane przykłady hydrożeli reagujących na bodźce [33, 57, 100]

Rodzaj bodźca	Hydrożel	Mechanizm
Przykłady dla bodźców chemicznych		
pH	PAA; PMAA; PDEAEMA; PDMAEMA, polietylenoimina, poli (L-lizyna); kompozyty EMA-PAA; PVA-PAA	Zmiana pH → pęcznienie/ skurcz, zmiana pH → zmiana rozpuszczalności
Siła jonowa	Hydrożele jonowe np. kopolimer N-izopropylakrylamidu i akrylanu sodu	Zmiana siły jonowej → zmiana stężenia jonów wewnątrz żelu – zmiana rozpuszczalności lub/i pęcznienie/skurcz
Przykłady dla bodźców fizycznych		
Temperatura	Termo-wrażliwe hydrożele: np. PNIPAAm; PDEAAm; PVA Błoki: PEO-PPO ; PAAc-co-PVSA kopolimery alkoholu winylu	zmiana temperatury → zmiana oddziaływania polimer-polimer i woda – polimer zmiana temperatury → pęcznienie/ skurcz lub zmiana rozpuszczalności lub konkurencja pomiędzy oddziaływaniem hydrofobowym i wiązaniami wodorowymi
Pole elektryczne	Polielektrolity, Polipirol PVA usieciowany PAA, Politiopen	przyłożenie pola elektrycznego → elektroforeza → pęcznienie/skurcz
Pole magnetyczne	Cząsteczki magnetyczne rozdyspergowane w mikrosferach alginianu lub PVA	przyłożenie pola magnetycznego → zmiana porowatości żelu → pęcznienie/skurcz
Promieniowanie	Ethylene-vinyl alcohol hydrogel	Promieniowanie Irradacja → wzrost temperatury
Światło	Polimery fotoreaktywne, Pochodne poli(N-winylo-karbazolu), Kopolimer PNIPAAm i chromoformu	Impuls świetlny → aktywacja grup chromoforowych → zmiana konfiguracji lub objętości
Przykłady dla bodźców biochemicznych		
Enzymatyczny substrat	Hydrożele zawierające immobilizowane enzymy poli(N-winylokaprolaktam)	Reakcja enzymatyczna → zmiana rozpuszczalności lub/i pęcznienie/skurcz
Glukoza	Hydrożele wrażliwe na pH; Polimery z przeszczepioną konkanawaliną A; Polimery zawierające grupy boranowo-fenyłowe	Zmiana pH → oksydaza glukozy → odwracalne oddziaływanie pomiędzy polimerem zawierającym glukozę a konkanawaliną A – przejścia fazowe żol-żel
Antygen	Sami-IPN z przeszczepionym antygenem lub przeciwciałem	Współzawodnictwo pomiędzy polimerem zawierającym przeszczepiony antygen a wolnym antygenem
Przykłady realizacji na bodźce złożone		
pH/ Temperatura	PNIPAAm/PAA, PNIPAAm/PMAA i inne	

Hydrożele wrażliwe na sole

Szczególnie wiele badań hydrożeli dotyczy ich reaktywności na działanie soli. Sole mają wpływ na kurczenie się bądź pęcznienie hydrożeli. W przypadku polielektrolitów zmiana stężenia soli w roztworze wpływa głównie na oddziaływania jonowe stabilizujące makrocząsteczkę. Proces ten jest związany ze zmianą sił jonowych roztworu. Badania nad wpływem soli na deformację hydrożeli niejonowych np. PVA, można znaleźć m.in. w pracach [78, 82-83, 93, 98]. Z przeglądu literatury wynika, iż wpływ soli na pęcznienie lub skurcz hydrożeli nie został w pełni poznany, a wspólną podstawą przewidywań teoretycznych jest założenie, iż w żelach niejonowych zwiększenie stężenia soli wpływa na między- i wewnątrz-cząsteczkowe wiązania wodorowe, oddziaływania polarne oraz hydrofobowe. Ponadto, widoczna deformacja objętościowa pod wpływem soli obojętnych hydrożeli interpretowana jest przez wielu autorów [82, 93] jako efekt stabilizacji lub destabilizacji uwodnionych wiązań wodorowych. Wyniki wybranych eksperymentów dla hydrożeli PVA przedstawiono na rys. 1.8.



Rys. 1.8. Wykresy ilustrujące zależność deformacji hydrożeli pod wpływem różnych soli o zmiennym stężeniu; (d/w – średnica próbki żelu w pełnym nasyceniu wodą, d – średnica w roztworze soli) [83]

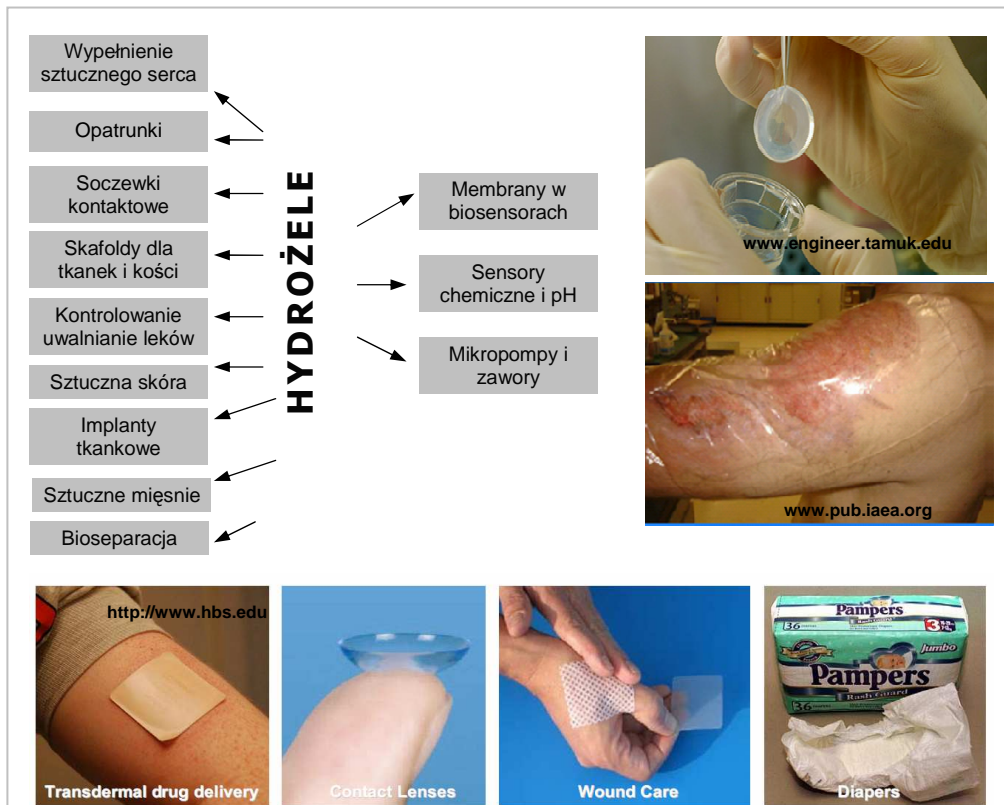
W przypadku PVA można wyróżnić 4 przypadki deformacji objętościowej pod wpływem wzrostu koncentracji soli tj. skurcz hydrożelu (rys. 1.8 a, c), pęcznienie (1.8 b), dwuetapowy proces deformacji – początkowa faza pęcznienie a następnie skurcz (rys. 1.8d) oraz brak reakcji na zmianę koncentracji soli tj. np. sól LiNO_3 (rys. 1.8 c). Największy skurcz PVA ma miejsce w obecności soli posiadającej anion siarczanowy SO_4^{2-} , który należy do najsilniejszych jonów ulegających hydratacji. Najmniejszy skurcz hydrożeli obserwuje się w przypadku soli NaNO_3 oraz NaBr , których aniony zaliczane są do jonów słabo uwodnionych. Wpływ anionów na skurcz hydrożeli zgodny jest z ich ustawieniami w szeregu liotropowym, który charakteryzuje zdolność jonów do hydratacji i który ma postać $\text{SO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Masuda i współautorzy [82-83] interpretują silny skurcz hydrożeli w obecności silnie uwodnionych anionów jako efekt wzrostu ilości wiązań wodorowych pomiędzy grupami OH^- w sieci polimerowej PVA. Słabo widoczny wpływ anionów NO_3^- oraz Br^- autorzy wiążą z faktem, iż jony te posiadają promienie krystalograficzne większe od 0.15 nm, a ich gęstość ładunku jest stosunkowo mała, przez co aniony NO_3^- oraz Br^- łączą się z wodą w sposób mało trwały łamiąc wiązania wodorowe. Wpływ kationów na zdolności pochłaniania lub oddawania wody jest znacznie mniej jednoznaczny niż w przypadku anionów. Roztwory soli z silnie uwodnionymi kationami najczęściej wpływają na pęcznienie hydrożelu, zgodnie z ustawieniem kationów w szeregu liotropowym, który ma postać: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Należy dodać, że pęcznienie ma głównie miejsce w obecności anionów NO_3^- , Br^- oraz I^- . Wyjątek stanowi sól LiCl (posiada zarówno silnie uwodnione aniony jak i kationy), w obecności których hydrożel kurczy się. Masuda i współautorzy [83] uważają, iż jest to efekt oddziaływania kationów Li^+ z grupą hydroksylową łańcuchów polimerowych PVA, które prowadzi do tymczasowego naładowania się hydrożelu i w efekcie powiększenie się jego zdolności hydrofilnej. Kationy z silnym uwodnieniem powodują wolniejsze kurczenie się niż silne aniony. Kation Cs^+ należy do kationów słabo uwodnionych i w połączeniu ze słabym anionem NO_3^- nie wpływa na właściwości reaktywne hydrożeli. Hydrożele w odpowiedzi na bodźce chemiczne mogą wykazywać także pewne anomalie w zależności od zakresu stężenia soli. Umieszczenie PVA w solach $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ powoduje ich początkowe pęcznienie, a następnie po przekroczeniu pewnej wartości stężenia soli następuje ich skurcz.

1.4. Zastosowania hydrożeli

Obserwuje się znaczne zainteresowanie projektowaniem i wykorzystywaniem reaktywnych hydrożeli. Spowodowane jest to licznymi możliwościami zastosowań hydrożeli w medycynie, farmakologii, biotechnologii, przemyśle spożywczym, przemyśle chemicznym i kosmetycznym, a także ogrodnictwie, rolnictwie oraz w technologiach ochrony środowiska.

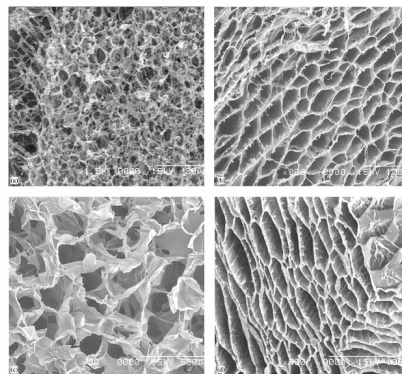
Reagowanie na bodźce jest podstawowym zjawiskiem towarzyszącym procesom życiowym, stąd też wiele polimerów reagujących na zmiany pH, siły jonowej, temperatury znalazło zastosowanie w medycynie i biotechnologii. Pierwsze pionierskie prace dotyczące biomedycznego zastosowania poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (pHEMA) w latach sześćdziesiątych na łamach *Nature* opublikowali Wichterle and Lim [125]. Kolejnym przełomowym krokiem były zakończone sukcesem prace Lim i Sun nad wykorzystaniem alginianu wapnia do wytworzenia matrycy lekowej [72]. Później, w latach 80-tych pojawiły się prace Yannasa i współpracowników nad połączeniem naturalnych polimerów jak kolagen i tkanek chrzęstnych rekina ze sztucznie wytworzonymi hydrożelami w celu ich zastosowania jako materiały opatrunkowe przy oparzeniach [128]. Obecnie liczne prace potwierdzają biokompatybilne właściwości hydrożeli jak wspomnianego wcześniej żelu pHEMA oraz poli(alkoholu winylowego) – PVA i innych. Główne kierunki zastosowań medycznych i biotechnologicznych hydrożeli przedstawiono schematycznie na rys. 1.9.

Wykorzystanie hydrożeli w konstruowaniu **nowych systemów uwalniania substancji** umożliwia dokładne kierowanie leku do chorych komórek, wydłużenie czasu kontaktu substancji leczniczej z miejscem aplikacji oraz eliminację stężenia toksycznego podawanej dawki, co ma istotne znaczenie w leczeniu wielu chorób, w tym nowotworowych [100]. Zależnie od rozpuszczalności leku, mechanizm jego uwalniania zależy od dyfuzji poprzez napęczniałą matrycę (na skutek reakcji na zadany bodziec np. pH lub temperaturę) lub poprzez erozję polimeru, albo poprzez ich kombinacje. Za pomocą kontrolowanego sterowania można uwalniać m.in. sterydy, witaminy, proteiny, antybiotyki, hormony, leki przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe i inne. Ze względu na potencjalne zastosowanie w leczeniu cukrzycy, w ostatnich latach szczególnie intensywnie bada się polimery wrażliwe na obecność glukozy w środowisku.



Rys. 1.9. Medyczne i biotechnologiczne zastosowanie hydrożeli.

W **inżynierii tkankowej** hydrożele funkcjonują jako matryce (zwane skafoldami) do naprawiania i regenerowania tkanek i organów. Tkankowe ubytki powstałe na skutek złamań bądź resekcji nowotworów można regenerować przez miejscowe zastosowanie polimerowych rusztowań. Utworzoną porowatą przestrzenną konstrukcją składającą się z biomateriałów (m.in. hydroksyapatytu, kopolimer poliglikolid-polilaktyd (PLGA), kolagenu, PVA) i wyhodowanych komórek wszczepia się w miejsce ubytku, gdzie komórki dalej namnażają się i grupują budując tkankę a biomateriał ulega biodegradacji [16, 20, 33, 109]. Na rys.1.10 przedstawiono zdjęcia z SEM dla skafoldów wykonanych z różnorodnych form chitozanu.



Rys. 1.10. Zdjęcia SEM różnych form skafoldów wykonanych z chitozanu [119]

Odkrycie polimerów kurczliwych, takich jak poliakrylonitryl, stworzyło nadzieję na opracowanie metody wytwarzania sztucznych mięśni w technologii alternatywnej względem hodowli komórek mięśniowych. Wytworzone z poliakrylonitrylu kurczliwe, biokompatybilne hydrożele, posiadają właściwości fizykochemiczne zbliżone do włókienek mięśniowych ludzkich miocytów. Materiały takie mogą podlegać odwracalnym zmianom długości pod wpływem bodźców chemicznych [30].

Obecnie trwają prace nad otrzymaniem hybrydowych organów wewnętrznych, które mogłyby zastąpić uszkodzone narządy takie jak trzustka, wątroba czy rogówka [123].

Poza zastosowaniami medycznymi wiele uwagi i badań poświęca się wykorzystaniu hydrożeli w inteligentnych zaworach, czujnikach i sensorach bazujących na właściwości szybkiego reagowania materiałów hydrożelowych na zmianę środowiska zewnętrznego, czego efektem jest zmiana kształtu lub objętości [57, 64]. Polimery wrażliwe na bodźce można wykorzystać w takich systemach bez zewnętrznego zasilania, ponieważ łączą one w sobie zarówno funkcje czujnika (rozpoznając rodzaj bodźca) oraz elementu wykonawczego, gdy zmieniając swoją strukturę, wykonują pracę mechaniczną. Obok hydrożeli wykorzystujących wrażliwość na zmianę pH i temperaturę szeroko bada się hydrożele reaktywne na konkretną substancję biochemiczną w celu konstruowania np. sensorów monitorujących ciągłe stężenie glukozy we krwi [65].

Hydrożele znalazły zastosowanie jako materiały powszechnego użytku, między innymi materiały higieny osobistej, materiały opatrunkowe, „superabsorbenty” do uszczelniania w górnictwie, wierceniach geologicznych, budownictwie, fortyfikacjach gruntów przy pracach ziemnych, a także preparaty do granulacji materiałów pylistych i pasz, gaszenia ognia i transportu palnych płynów. Pełnią także role żywieniowe. Podawane do produktów obniżają poziom cholesterolu oraz pełnią rolę środka dietetycznego i są stosowane jako substytut włókna pokarmowego. W kosmetyce służą do pielęgnacji włosów, skóry oraz uzębienia. W rolnictwie, ogrodnictwie i leśnictwie hydrożele po wprowadzeniu do gleby pełnią rolę mini zbiorników retencyjnych zapewniając roślinom niezbędną ilość wody, magazynują wodę pochodzącą z opadów, nawadniania, a nawet z mgły i rosy, zapewniając roślinom wilgoć w czasie gorących dni i podczas suszy. Termoczułe hydrożele mogą być również używane do usuwania organicznych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Zostaje tu wykorzystana zmiana charakteru polimeru z hydrofilowego na hydrofobowy powyżej krytycznej temperatury rozpuszczania – po jej przekroczeniu polimer desorbuje wodę zatrzymując składniki hydrofobowe [6].

Rozdział 2. Podstawy teoretyczne. Rozwiązania odpowiadające testom identyfikacji

Podstawą sformułowania równań opisujących sprzężone procesy deformacji porowatego materiału wrażliwego chemicznie, przepływu cieczy i transportu substancji w takim materiale jest makroskopowy model dwufazowego ośrodka wieloskładnikowego wyprowadzony z równań termodynamiki nierównowagowej [59]. Model ten obejmuje równania bilansu sił dla faz, równania bilansu masy faz i składników oraz odpowiednie związki konstytutywne. W rozdziale przedstawia się założenia modelu, równania bilansu i związki fizyczne oraz sformułowania i rozwiązanie problemów szczegółowych odpowiadających rozważanym testom identyfikacyjnym.

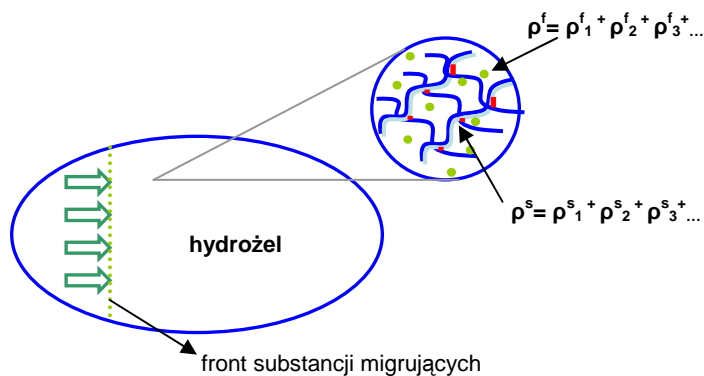
2.1. Założenia ogólne

Zakłada się, że charakterystyczne mikroskopowe wymiary obszarów zajmowanych przez fazy (wymiary pojedynczych elementów szkieletu lub porów) są znacznie większe od wymiarów molekuł cieczy oraz ich dróg swobodnych. Założenie to pozwala przyjąć, że w obszarach faz ważny jest kontynuacyjny model ośrodków materialnych, w ramach, którego pomija się oddziaływania elektromagnetyczne i inne oddziaływania dalekiego zasięgu pomiędzy cząstkami [59]. W modelu zakłada się, że fazy ośrodka tj. szkielet i płyn są spójne (brak obszarów izolowanych) i każda z nich może być roztworem (mieszaniną) składników rozpuszczalnych. Ponadto przyjmuje się koncepcję silnie oddziałujących składników faz, wykorzystywaną przez De Grotta i Mazura [27] i szerzej omawianą przez Bataille i Kestina [9], zgodnie, z którą otrzymuje się model, w którym fazy oddziałują poprzez wymianę masy, pędu, energii i entropii, natomiast istotne w ramach makroskopowego opisu oddziaływanie wzajemne składników sprowadza się wyłącznie do wymiany masy. Te same substancje pod względem chemicznym, ale znajdujące się w różnych fazach, traktuje się jako różne składniki. Przyjmuje się lokalną elektro-obojętność oraz pomija się zjawiska powierzchniowe na granicy faz typu powierzchniowy transport masy i napięcie powierzchniowe [59].

W celu sformułowania opisu chemo-mechanicznego dla hydrożeli przyjmuje się następujące założenia ogólne:

- fazę stałą ośrodka stanowi szkielet polimerowy (składnik 1) z zaadsorbowaną wodą (składnik 2) i innymi składnikami cieczy porowej (składnik 3,4,..K),
- w równaniach bilansu pędu pomija się siły bezwładności,

- w siłach oddziaływania faz nie uwzględnia się skutków wymiany masy i względnego przyspieszenia faz,
- transport substancji w ośrodku odbywa się wyłącznie w fazie płynnej (migracja składników w fazie stałej jest pomijana) i w ogólności obejmuje transport adwekcyjny, dyspersyjny i dyfuzyjny,
- wymiana masy zachodzi jedynie pomiędzy składnikami płynu a szkieletem i dotyczy chemicznie indukowanych zmian ilości wody związanej oraz adsorpcji na powierzchni materiałów składników rozpuszczonych w wodzie,
- opis wymiany masy pomiędzy składnikami cieczy a szkieletem ograniczony jest do związków odpowiadających lokalnej równowadze chemicznej,
- rozważane są procesy izotermiczne z pominięciem opisu efektów dyssypacyjnych i wymiany energii.



Rys. 2.1. Fazy i składniki opisywanego materiału

Makroskopowe związki fizyczne modelu materiału wrażliwego chemicznie otrzymuje się stosując metodę termodynamiki procesów nierównowagowych [43, 59]. W pierwszej kolejności rozważa się procesy równowagowe (ciągłe stany równowagi) i odpowiadające im równania stanu. Następnie przechodzi się do analizy procesów nierównowagowych i odpowiadających im związków fizycznych, tzw. równań fenomenologicznych lub kinetycznych. Do wyprowadzenia równań stanu i równań fenomenologicznych wykorzystuje się równania Gibbsa dla poszczególnych faz oraz nierówność entropii, w szczególności wyrażenie na produkcję entropii dla całego układu. Pomocniczą procedurą wyprowadzania makroskopowych równań bilansu jest metoda, która wykorzystuje technikę uśredniania przestrzennego przy założeniu istnienia w każdym punkcie zajmowanym przez ośrodek reprezentatywnych obszarów uśredniania [11, 49, 59].

2.2. Równania bilansu

W konsekwencji przyjętych założeń komplet różniczkowych równań bilansu rozważanego ośrodka wrażliwego chemicznie stanowią równania bilansu masy, pędu, oraz warunki wymiany masy i pędu na powierzchni międzyfazowej a także równania bilansu sił dla układu obu faz i płynu i równania bilansu masy składników rozpuszczonych w fazie ciekłej.

2.2.1. Równanie bilansu masy.

Równania bilansu masy faz uwzględniające źródła mają postać

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = m^\alpha \quad (2.1)$$

gdzie indeks $\alpha = s, f$ oznaczają fazę stałą (szkieletu) oraz fazę płynną, ρ^α jest gęstością masy fazy α , \mathbf{v}^α określa wektor prędkości, m^α jest gęstością wymiany masy pomiędzy fazami.

2.2.2. Równania bilansu pędu faz

Równanie bilansu pędu faz mają postać

$$\nabla \cdot \mathbf{T}^\alpha + \mathbf{L}^\alpha + \rho^\alpha \mathbf{b}^\alpha = \mathbf{0} \quad (2.2)$$

gdzie \mathbf{T}^α oznacza tensor naprężeń Cauchy'ego, \mathbf{L}^α jest siłą oddziaływania międzyfazowego, a \mathbf{b}^α jest wektorem gęstości sił masowych.

2.2.3. Warunki wymiany masy i pędu na powierzchni międzyfazowej

Zastosowanie praw bilansu dla układu materiał porowaty z płynem prowadzi do warunków wymiany masy, pędu pomiędzy fazami (na powierzchni międzyfazowej), które wymagają, aby spełnione były relacje:

$$m^s + m^f = 0, \quad \mathbf{L}^s + \mathbf{L}^f = 0 \quad (2.3)$$

2.2.4. Równania bilansu sił dla układu obu faz i płynu

Alternatywną w stosunku do przedstawionej wyżej i przydatną w niektórych przypadkach postać równań ruchu dla faz otrzymujemy przyjmując jako podstawę bilans sił dla układu obu faz (wynikający z sumy równań (2.2) i warunku (2.3)₂)

$$\nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{b} = 0 \quad (2.4)$$

oraz równania bilansu sił dla płynu

$$\nabla \cdot \mathbf{T}^f - \mathbf{L}^d + \rho^f \mathbf{b}^f = 0 \quad (2.5)$$

gdzie całkowite naprężenie \mathbf{T} oraz gęstość masy układu są zdefiniowane następująco

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^s + \mathbf{T}^f; \quad \rho \mathbf{b} = \rho^s \mathbf{b}^s + \rho^f \mathbf{b}^f \quad (2.6)$$

2.2.5. Równania bilansu masy składników rozpuszczonych w fazie ciekłej

Równania bilansu masy składników fazy stałej (w hydrożelach polimer, woda związana, substancja zaadsorbowana), przy pominięciu transportu w tej fazie i założeniu wymiany masy typu lokalnej równowagi chemicznej, redukują się do związków pomiędzy pochodnymi czasowymi koncentracji składników fazy stałej i ciekłej i nie muszą być traktowane jako zmienne niezależne.

Równanie bilansu masy składników w fazie ciekłej można przedstawić w postaci:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_k + \mathbf{v}^f \cdot \nabla c_k + \nabla \cdot \bar{\mathbf{J}}_k + \bar{\mathbf{J}}_k \cdot \frac{\nabla \rho^f}{\rho^f} = \frac{1}{\rho^f} (m_k - c_k m^f), \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

gdzie $c_k^f = c_k$ oznacza koncentrację masową składnika k w fazie płynnej, $\bar{\mathbf{J}}_k^f = \bar{\mathbf{J}}_k$ jest wektorem nieadwekcyjnego strumienia masy składnika k odniesionego do gęstości płynu, $m_k^f = m_k$ wyraża gęstość wymiany masy składnika k w fazie płynnej. Dla uproszczenia zapisu pominięto górny indeks oznaczający płyn.

2.3. Związki konstytutywne

W rozważanym modelu przyjmujemy liniowe związki konstytutywne, zakładając zakres małych deformacji szkieletu, niewielkie prędkości względnego przepływu cieczy i niskie koncentracje substancji w płynie porowym.

W uzupełnieniu wcześniej wprowadzonych założeń ogólnych modelu, przyjmujemy następujące założenia fizyczne:

- w cieczy (rozpuszczalniku) znajduje się pojedyncza substancja rozpuszczona,
- obciążenie chemiczne reprezentowane przez zmianę jej koncentracji może powodować zmiany naprężenia w szkielecie i cieczy lub odkształcenia szkieletu i zmiany zawartości cieczy (sprężenia chemo-mechaniczne),
- nieadwekcyjne mechanizmy transportu substancji stanowią dyspersja hydrodynamiczna i sprężenie ultrafiltracyjne,
- siła oddziaływania pomiędzy fazami obejmuje lepkie tarcie (typu Darcy) i sprężenie chemo-osmotyczne,
- efekt sorpcji opisany jest równowagową liniową sorpcją reprezentowaną przez współczynnik retardacji.

2.3.1. Strumień masy

Strumienie masy składników płynu $\mathbf{J}_k^f = \rho_k^f (\mathbf{v}_k^f - \mathbf{v}^f)$ zależą w ogólności od gradientów potencjałów chemicznych wszystkich składników, a także od gradientu ciśnienia porowego lub względnej prędkości faz.

W przypadku pojedynczej substancji w rozpuszczalniku, przy założeniu, że potencjał chemiczny tej substancji jest jednoznacznie funkcją jej koncentracji c , nieadwekcyjny strumień masy tego składnika $\bar{\mathbf{J}} = \frac{1}{\rho^f} \mathbf{J}$ ma postać:

$$\bar{\mathbf{J}} = -D\nabla c + D_1\nabla p \quad (2.8)$$

gdzie D jest współczynnikiem transportu dyspersyjnego (obejmującego dyspersję mechaniczną i dyfuzję molekularną) a D_1 oznacza współczynnik ultrafiltracji. Odpowiedni strumień masy rozpuszczalnika daje się wyznaczyć znając gęstość i prędkość roztworu.

2.3.2 Siła oddziaływania międzyfazowego

Zgodnie z założeniem siła oddziaływania może zależeć od prędkości względnego ruchu faz i gradientu koncentracji (w ogólności potencjału chemicznego) i ma postać:

$$\mathbf{L}^d = b(\mathbf{v}^f - \mathbf{v}^s) - b_1 \nabla c \quad (2.9)$$

gdzie parametry b i b_1 są współczynnikami oporu filtracyjnego i chemo-osmotycznego.

Składowa w sile oddziaływania \mathbf{L}^d związana ze względną prędkością faz, reprezentuje siłę oporu lepkiego, natomiast składowa zależna od gradientu koncentracji wyraża tzw. efekt chemo-osmotyczny. Warto zauważyć, że powyższe ujęcie sprzężenia chemo-osmotycznego różni się od tradycyjnego sposobu opisu tego efektu w ramach modelowania transportu w tak zwanych materiałach półprzepuszczalnych, gdzie występuje ono w postaci zależności strumienia masy płynu od gradientów potencjałów chemicznych lub koncentracji.

Współczynnik oporu filtracyjnego b , zgodnie z prawem Darcy wyraża się poprzez przewodność hydrauliczną k , ciężar właściwy cieczy γ_1 i porowatość n

$$b = \gamma_1 \frac{n^2}{k} \quad (2.10)$$

Z kolei współczynnik oporu chemo-osmotycznego b_1 można przedstawić jako

$$b_1 = k_c \frac{b}{n} \quad (2.11)$$

gdzie k_c określa tzw. przewodność osmotyczną.

2.3.3. Chemo-mechaniczne związki konstytutywne

Opis porowatych materiałów wrażliwych chemicznie wymaga, aby klasyczne dla nasyconych materiałów porowatych związki konstytutywne przedstawiające zależność pomiędzy stanem naprężenia i odkształcenia uzupełnić o zależność od chemizmu ośrodka. W przypadku pojedynczej substancji w cieczy porowej chemizm może być reprezentowany przez koncentrację substancji. W zależności od przyjętych mechanicznych zmiennych niezależnych związki konstytutywne mogą być bardziej odpowiednie by analizować proces bez odsączania lub z odsączaniem.

W celu przedstawienia związków fizycznych odpowiednich dla analizy procesów bez odsączania wprowadza się zmienną opisującą zmianę zawartości cieczy porowej ζ i

definiowaną jako różnica dylatacji szkieletu $\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}$ i płynu ϑ mnożona przez porowatość, tj.

$$\zeta = n(\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} - \vartheta) \quad (2.12)$$

gdzie $\boldsymbol{\varepsilon}$ wyraża tensor małych odkształceń szkieletu.

Uwzględniając możliwość, że w stanie początkowym (odniesienia) materiał jest obciążany mechanicznie lub chemicznie związki fizyczne dla przyrostów całkowitego naprężenia $\Delta\mathbf{T}$ i ciśnienia porowego $\Delta\bar{p}^f$ można wówczas zapisać w postaci:

$$\Delta\mathbf{T} = 2\mu\boldsymbol{\varepsilon} + (\lambda\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} - \alpha M\zeta + \delta\Delta c)\mathbf{I} \quad (2.13)$$

$$\Delta\bar{p}^f = -\alpha M\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} + M\zeta + \gamma\Delta c \quad (2.14)$$

gdzie μ, λ, α, M są parametrami porosprężystości Biota, δ i γ reprezentują chemo-mechaniczne sprzężenia określając zmianę całkowitego naprężenia oraz ciśnienia porowego w wyniku zmiany koncentracji substancji. Parametry mechaniczne μ i λ są stałymi Lamego bez odsączania, tzn. charakteryzują własności materiału, gdy $\zeta = 0$.

Alternatywną postać związków fizycznych można wprowadzić używając jako zmiennej niezależnej ciśnienia porowego a zmianę zawartości cieczy ζ traktując jako zmianę zależną:

$$\Delta\mathbf{T} = 2\mu_s\boldsymbol{\varepsilon} + (\lambda_s\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} - \alpha\Delta\bar{p}^f + d\Delta c)\mathbf{I} \quad (2.15)$$

$$\zeta = \frac{1}{M}\Delta\bar{p}^f + \alpha\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} - \frac{\gamma}{M}\Delta c \quad (2.16)$$

gdzie $d = \alpha\gamma + \delta$, zaś współczynniki $\mu_s = \mu$ oraz $\lambda_s = \lambda - \alpha^2 M$ są stałymi Lamego z odsączaniem (w uzasadnieniu tego określenia wystarczy zauważyć, że przyjmując $\bar{p}^f \cong 0$ mamy do czynienia z procesem z odsączaniem).

2.3.4. Wymiana masy

W ogólności rozróżnia się dwa typy procesów wymiany masy: procesy typu równowagowego i nierównowagowego. Przyjmując, że w roztworze cieczy porowej znajduje się pojedyncza substancja, a wymiana masy ma charakter odpowiadający lokalnej równowadze chemicznej liniowe równanie opisujące wymianę masy ma postać:

$$\frac{1}{\rho^f} (m^c - c_0 m^f) = -K_1 \frac{\partial}{\partial t} c + K_2 \frac{\partial}{\partial t} p^{-f} \quad (2.17)$$

i może być uzasadnione potencjalnym wpływem ciśnienia na ilość cieczy związanej ze szkieletem. Pierwszy wyraz odpowiada klasycznej równowagowej wymianie masy, natomiast drugi reprezentuje wpływ ciśnienia porowego na wielkość wymiany masy.

Współczynniki K_1 oraz K_2 określają wymianę masy substancji ze szkieletem.

Biorąc pod uwagę powyższe relacje, **komplet liniowych związków konstytutywnych** dla nasyconego materiału porowatego wrażliwego chemicznie z pojedynczą substancją wywołującą reakcje materiału jest następujący:

$$\Delta T = 2 \mu \boldsymbol{\epsilon} + (\lambda \operatorname{tr} \boldsymbol{\epsilon} - \alpha M \zeta + \delta \Delta c)$$

$$\Delta p^{-f} = -\alpha M \operatorname{tr} \boldsymbol{\epsilon} + M \zeta + \gamma \Delta c$$

Przyrosty naprężeń (ciśnienia) = składowe mechaniczne jak w związkach Biota + sprzężenie chemo-mechaniczne

$$L^d = b(v^f - v^s) - b_1 \nabla c$$

Siła oddziaływania = składowa Darcy + sprzężenie chemo-osmotyczne

$$\bar{J} = -D \nabla c + D_1 (v^f - v^s)$$

Strumień masy = składowa Ficka + sprzężenie ultrafiltracyjne

$$\frac{1}{\rho^f} (m^f - c_0 m^c) = -K_1 \frac{\partial}{\partial t} c + K_2 \frac{\partial}{\partial t} p^{-f}$$

Gęstość wymiany masy = składowa równowagowa modelu sorpcji + sprzężenie mechano-sorpcyjne

2.4. Równania modelu odpowiadającego testom identyfikacyjnym

Zmiana koncentracji substancji w przyjętym modelu reaktywnego materiału porowatego stanowi tzw. obciążenie chemiczne. Skutkami działania tego obciążenia są składowe deformacji i/lub procesów transportu będące wynikiem sprzężenia chemo-mechanicznego lub sprzężonych efektów w opisie transportu: efektu chemo-osmotycznego lub ultrafiltracyjnego.

Makroskopowy model obejmujący sprzężone procesy deformacji i transportu substancji stanowią równania bilansu sił dla faz, zlinearyzowane równania bilansu masy składników oraz odpowiednie związki konstytutywne.

Podstawiając do równania bilansu sił (2.4) związek (2.15) otrzymujemy równanie dla odkształceń szkieletu:

$$2\mu\nabla\boldsymbol{\varepsilon} + \left(\frac{1}{a} - 2\mu\right)\nabla\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} - \alpha\nabla p + d\nabla c + \rho\mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (2.18)$$

W przypadku przestrzennie jednowymiarowym równanie (2.18) ma postać:

$$2\mu\frac{\partial u}{\partial x} + \left(\frac{1}{a} - 2\mu\right)\frac{\partial u}{\partial x} - \alpha\frac{\partial p}{\partial x} + d\frac{\partial c}{\partial x} + \rho\mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (2.19)$$

gdzie u jest przemieszczeniem szkieletu we kierunku osi x i dla uproszczenia przyjęto zapis $\bar{p}^f = p$, związek $1/a$ ze stałymi Lamego ujęto w tabeli 2.1 oraz Dodatku A.

Wykonując dywergencję na równaniu bilansu sił dla płynu (2.5) oraz podstawiając do otrzymanego równania związki (2.9) i (2.16) otrzymujemy równie opisujące zmianę ciśnienia porowego:

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \gamma\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{n_0^2 M}{b}\nabla^2 p + \frac{n_0 M b_1}{b}\nabla^2 c + \alpha M\frac{\partial}{\partial t}\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} = 0 \quad (2.20)$$

lub w przypadku jednowymiarowym:

$$\frac{\partial}{\partial t} p - \gamma\frac{\partial}{\partial t} c - \frac{n_0^2 M}{b}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{n_0 M b_1}{b}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \alpha M\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.21)$$

Podstawiając do równania bilansu masy (2.7) związki konstytutywne (2.8) oraz gęstości wymiany masy (2.17) otrzymujemy równanie transportu masy substancji:

$$R\frac{\partial c}{\partial t} - K_2\frac{\partial p}{\partial t} + v^f\nabla c - D\nabla^2 c + D_1\nabla^2 p = 0 \quad (2.22)$$

gdzie parametr $R = 1 + K_1$ jest definiowany jako współczynnik retardacji.

Jeżeli całkowite naprężenia w materiale są stałe w czasie zamiast równania (2.18) można wykorzystać bezpośrednio związek fizyczny (2.13) lub równanie uzyskane po zróżniczkowaniu (2.13) tzn.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ 2\mu \boldsymbol{\varepsilon} + \left[\left(\frac{1}{a} - 2\mu \right) \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} - \alpha p + d c \right] \mathbf{I} \right\} = 0 \quad (2.23)$$

Z równań (2.21) oraz (2.23) można wyeliminować odkształcenie szkieletu, uzyskując po dołączeniu równania transportu (2.22) układ równań w postaci:

$$\begin{aligned} (1 + a\alpha^2 M) \frac{\partial p}{\partial t} - (\gamma + a\alpha d M) \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{n_0^2 M}{b} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{n_0 M b_1}{b} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0 \\ R \frac{\partial}{\partial t} c - K_2 \frac{\partial}{\partial t} p + v_0^f \frac{\partial}{\partial x} c - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c + D_1 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Układ równań (2.24) stanowi kompletny przestrzennie jednowymiarowy układ sprzężonych liniowych równań różniczkowych o dwóch zmiennych zależnych (ciśnienia w płynie, koncentracji) przydatny do rozwiązywania zagadnień identyfikacyjnych.

Lokalne odkształcenie szkieletu można wyznaczyć na podstawie związku fizycznego (2.15). Zakładając warstwę o grubości L osiadanie lub podniesienie warstwy $S(t)$ obciążonej mechanicznie i/lub chemicznie określa się związkiem

$$S(t) = \int_0^L \boldsymbol{\varepsilon} dx = a(T + \alpha p - dc) dx \quad (2.25)$$

gdzie T jest naprężeniem działającym prostopadle do powierzchni warstwy.

Równania powyższe są wykorzystane do sformułowania zagadnień początkowo – brzegowych odpowiadających rozważanym testom identyfikacyjnym. Pod uwagę wzięto dwa rodzaje testów z obciążeniem chemicznym przy zastosowaniu pełnego modelu chemo-mechanicznego:

- **test chemo-edometryczny** (opis rozdz. 2.5)
- **chemo-mechaniczny test zbiornikowy** (opis rozdz. 2.6),

oraz dwa dodatkowe testy wykorzystujące modele uproszczone:

- **standardowy test zbiornikowy** (opis rozdz. 2.7),
- **test pełzania** (opis rozdz. 2.8).

W ramach pracy przedstawiono rozwiązania analityczne (modele testów chemo-edometrycznego, zbiornikowego oraz pełzania) oraz numeryczne (modele testów

chemo-edometrycznego oraz zbiornikowego chemo-mechanicznego). W rozwiązaniach numerycznych wykorzystano metodę elementów skończonych zaimplementowaną w środowisku obliczeniowym Matlab i Comsol. W środowisku Matlab równania różniczkowe cząstkowe (PDE) rozwiązywane są za pomocą funkcji (solwera) *pdepe*. Funkcja ta rozwiązuje problemy początkowo – brzegowe dla parabolicznych i eliptycznych równań różniczkowych cząstkowych. W przypadku modelu chemo-mechanicznego do oryginalnego kodu funkcji *pdepe* wprowadzono własne modyfikacje dotyczące aproksymacji zmiennego w czasie warunku brzegowego. Comsol Multiphysics jest pakietem symulacyjnym, rozwiązującym układy nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych przy wykorzystaniu metody elementów skończonych w jednym, dwóch lub trzech wymiarach. Program dopasowuje automatycznie siatkę dyskretyzacyjną poprzez odpowiednio dobraną kontrolę błędów. Szczegółowe rozwiązania w Comsolu zostały opisane w **dodatku B**.

Dobór współczynników modelu

Do rozwiązania modeli chemo-edometrycznego oraz zbiornikowego potrzebny jest dobór zestawu stałych, których listę i opis podaje tabela 2.1.

Tabela 2.1. Współczynniki modelu chemo-mechanicznego

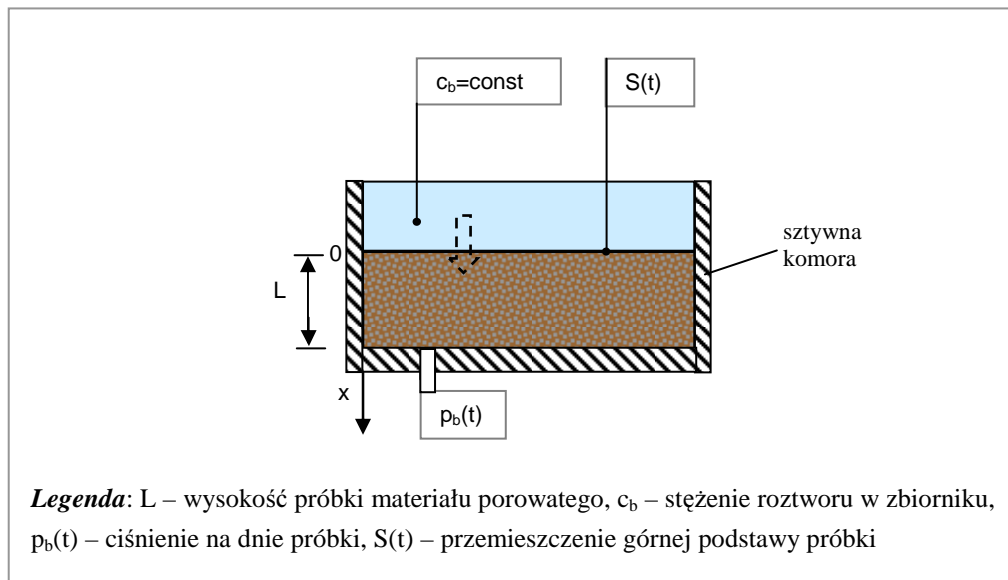
Stała	Nazwa stałej	Zależność z innymi stałymi	Definicje dodatkowych stałych
a	stałe porospężystości Biota	$\frac{1}{a} = 2\mu + \lambda - \alpha^2 M$	μ, λ – stałe Lamego bez odsączania μ_s, λ_s – z odsączaniem
α			
M			
D	współczynnik dyfuzji		
D_1	współczynnik ultrafiltracji		
R	współczynnik retardacji		
K_1, K_2	współczynniki wymiany masy		
n	Porowatość		
b	współczynnik oporu filtracyjnego	$b = \gamma_l \frac{n^2}{k}$	k – przewodność hydrauliczna;
b_1	Współczynnik oporu chemo-osmotycznego	$b_1 = k_c \frac{b}{n}$	k_c – przewodność osmotyczna
d	stała sprzężenia chemo-mechanicznego związana z naprężeniem całkowitym		
γ	stała sprzężenia chemo-mechanicznego związana z ciśnieniem porowym		

Odpowiednie założenia doboru stałych dla hydrożeli zostały ujęte w **Dodatku A**

2.5. Rozwiązania dla testu chemo-edometrycznego

2.5.1. Opis testu

Przez analogię do testu edometrycznego, znanego z konsolidacji mechanicznej gruntów [122], dla materiałów wrażliwych chemicznie można rozważyć test chemo-edometryczny. Idea testu polega na zastosowaniu obciążenia chemicznego (zamiast mechanicznego) od góry cylindrycznej próbki, która nie ma możliwości przemieszczania się na boki (występują tylko odkształcenia osiowe). Obciążenie chemiczne realizuje się umieszczając nad próbką roztwór substancji powodującej pęcznienie. Opis warunków prowadzenia testu chemo-edometrycznego pokazano na rys 2.2. Z uwagi na konieczność zapewnienia braku odkształceń w kierunku prostopadłym do osi próbki test można prowadzić wyłącznie w sytuacji występowania pęcznienia.



Rys 2.2. Opis warunków prowadzenia testu chemo-edometrycznego

Model odzwierciedlający warunki testu sformułowano wykorzystując układu równań (2.24) i przyjmując zerową wartość prędkości adwekcyjnej (w efekcie także współczynnika dyspersji mechanicznej) oraz odpowiednie warunki graniczne.

2.5.2. Warunki początkowo – brzegowe

Biorąc pod uwagę opisaną wyżej konfigurację testu chemo-edometrycznego przyjmuje się, że ciśnienie na górnym brzegu jest równe zero (ciśnienie to jest traktowane jako ciśnienie referencyjne), a koncentracja na tym brzegu jest stała i wynosi c_b (przez analogię do testu edometrycznego, gdzie obciążenie mechaniczne jest stałe przyjęto stałą koncentrację), tj.

$$p(t,0) = 0; \quad c(t,0) = c_b \quad (2.26)$$

U dolnej podstawy próbka jest izolowana, co oznacza brak przepływu i transportu masy substancji. Przyjmujemy, że warunek ten jest realizowany przez zerowe gradienty ciśnienia i koncentracji, tzn.

$$\frac{\partial p}{\partial x}(t, L) = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x}(t, L) = 0 \quad (2.27)$$

Warunki początkowe przyjęto w postaci jednorodnych, zerowych rozkładów ciśnienia porowego i koncentracji substancji:

$$p(0, x) = c(0, x) = 0 \quad (2.28)$$

pomijając efekt grawitacji.

2.5.3. Rozwiązania

Poniżej przedstawiono rozwiązanie analityczne modelu uzyskane w pracy [59] oraz opracowane w niniejszej pracy rozwiązania numeryczne metodą elementów skończonych zaimplementowanych w środowiskach obliczeniowych Matlab i Comsol. W środowisku Matlab równania różniczkowe cząstkowe (PDE) rozwiązywane są za pomocą funkcji (solwera) *pdepe* a w programie Comsol w trybie **PDE Modes**.

Rozwiązanie analityczne

Układ równań (2.24) można uprościć eliminując przez wzajemne podstawienie z pierwszego równania pochodną czasową koncentracji, zaś z drugiego pochodną czasową ciśnienia. Otrzymuje się układ równań mający postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} - E E \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - F \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0 \\ \frac{\partial c}{\partial t} - G \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - H \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} EE &= \frac{n^2(1+K_1)/b - D_1(\gamma/M + a\alpha d)}{DM} & F &= \frac{D(\gamma/M + a\alpha d) - nb_1(1+K_1)/b}{DM} \\ G &= \frac{n^2K_2/b - D_1(1/M + a\alpha^2)}{DM} & H &= \frac{D(1/M + a\alpha^2) - nb_1K_2/b}{DM} \\ DM &= (1+K_1)(1/M + a\alpha^2) - K_2(\gamma/M + a\alpha d) \end{aligned}$$

Rozwiązanie analityczne układu równań (2.29) uzyskano przez wprowadzenie nowych zmiennych będących liniowymi kombinacjami ciśnienia i koncentracji i sprowadzenie układu do pojedynczego równania dyfuzji [122 z 59] stosując metodę wykorzystywaną w teorii dyfuzji ciepła i wilgoci w ciałach stałych i wieloskładnikowej dyfuzji masy. Rozwiązania te po wykorzystaniu warunków początkowych (2.28) i brzegowych (2.26) oraz (2.27) pozwalają wyznaczyć rozkłady ciśnienia, koncentracji oraz przemieszczenia górnej powierzchni próbki $S(t)$:

$$\begin{aligned} p(t, x) &= \frac{\phi_1 - q_{21}\phi_2}{1 - q_{12}q_{21}}, & c(t, x) &= \phi_2 - q_{12} \frac{\phi_1 - q_{21}\phi_2}{1 - q_{12}q_{21}} \\ S(t) &= -\frac{a(\bar{\phi}_1 - q_{21}\bar{\phi}_2)}{1 - q_{12}q_{21}} + ad\bar{\phi}_2 - adq_{12} \frac{\bar{\phi}_1 - q_{21}\bar{\phi}_2}{1 - q_{12}q_{21}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

gdzie:

$$\phi_i(t, x) = \phi_{i0} \frac{L-x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n} \phi_{i0} (-1)^n \sin[\lambda_n(L-x)] \exp\left[-(\lambda_n)^2 \bar{Q}_i t\right],$$

$$\lambda_n = n/L, \quad \phi_{10} = q_{21}c_b, \quad \phi_{20} = c_b,$$

$$\bar{Q}_{1,2} = \frac{1}{2} [H + E \pm \sqrt{(H - E)^2 + 4GF}],$$

$$q_{11} = q_{22} = 1, \quad q_{21} = \frac{Q_1 - H}{F}, \quad q_{12} = \frac{F}{Q_2 - H}$$

$$\bar{\phi}_i(t) = \phi_{i0} \frac{L}{2} - \frac{2L}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \phi_{i0} (-1)^n [(-1)^2 - 1] \exp\left[-(\lambda_n)^2 \bar{Q}_i t\right]; \quad \bar{\phi}_{10} = q_{21}c_b; \quad \bar{\phi}_{20} = c_b,$$

Przykłady wyników symulacji czaso – przestrzennych rozkładów koncentracji i ciśnienia

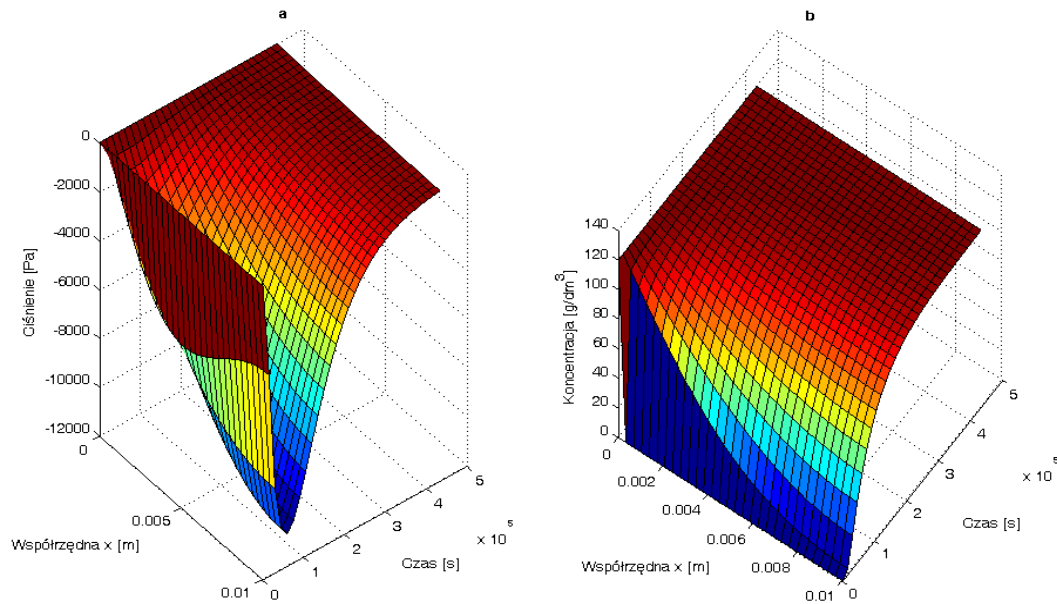
Zakładamy, iż warstwa materiału o grubości $L = 1$ cm jest obciążona chemicznie na górnym brzegu przez wodny roztwór soli o stałym stężeniu $c_b = 120$ g/dm³. Tabela 2.2 zawiera wartości parametrów dla których przedstawiono przykładowe wyniki symulacji.

Tabela 2.2. Wartości parametrów modelu

Parametr	Wartość	Jednostka	Opis
Parametry symulacji			
L	0.01	m	wysokość próbki materiału
t	5*24*3600	s	czas trwania symulacji
c_b	120	g/dm ³	koncentracja na brzegu
Parametry strukturalne i mechaniczne			
n	0.6	–	porowatość
K_f	2.2·10 ⁹	Pa	ściśliwość cieczy
E_s	0.7·10 ⁶	Pa	moduł Younga z odsączeniem
ν_s	0.25	–	stała Poissona z odsączeniem
μ_s	0.28·10 ⁶	Pa	stała Lamego z odsączeniem
λ_s	0.28·10 ⁶	Pa	stała Lamego odsączeniem
α	1	–	stała porosprężystości Biota
M	2.42·10 ⁹	Pa	stała porosprężystości Biota
a	1.2·10 ⁻⁶	ms ² /kg	stała mechaniczna Biota
Parametry transportowe			
K_1, K_2	0	–	parametr wymiany masy
D	5·10 ⁻¹⁰	m ² /s	współczynnik dyfuzji
R	1	–	współczynnik retardacji
γ_L	1·10 ⁴	kg/m ² s ²	gęstość właściwa cieczy
k	1·10 ⁻¹¹	m/s	przewodność hydrauliczna
k_c	5.35·10 ⁻¹³	m ⁵ /kg·s	przewodność osmotyczna
b	2.5·10 ¹⁴	kg/m ³ s	współczynnik oporu filtracyjnego
Parametry chemo-osmotyczne			
b_1	10	m ² /s ²	współczynnik oporu chemo-osmotycznego
D_1	4·10 ⁻¹⁵	S	współczynnik ultrafiltracji
Parametry chemo-mechaniczne			
d	-200	m ² /s ²	stała sprzężenia chemo-mechanicznego
γ	200	m ² /s ²	stała sprzężenia chemo-mechanicznego

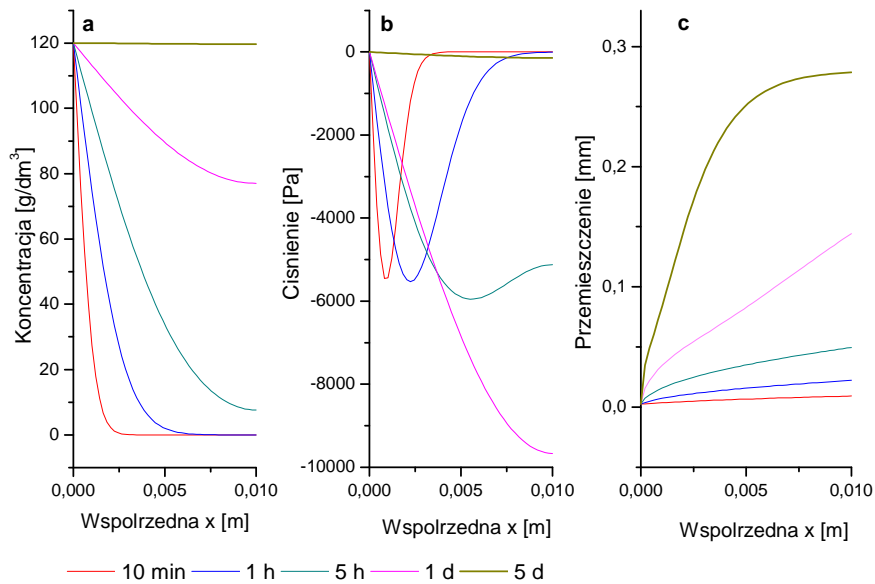
Wartości poszczególnych parametrów zostały zaczerpnięte m.in. z prac [23, 28, 124] oraz na podstawie danych z własnych eksperymentów.

Rys 2.3 przedstawia czaso - przestrzenny rozkład ciśnienia (a) oraz koncentracji (b) w próbce materiału (hydrożelu) pod wpływem zadanego obciążenia chemicznego.



Rys 2.3. Czaso-przestrzenny rozkład ciśnienia (a) oraz koncentracji (b)

Przykłady koncentracji, ciśnienia oraz przemieszczenia w funkcji wysokości próbki dla wybranych kroków czasowych przedstawiono na wykresie 2.4.



Rys 2.4. Przestrzenny rozkład koncentracji soli (a), ciśnienia w płynie porowym (b) i przemieszczenia próbki (c)

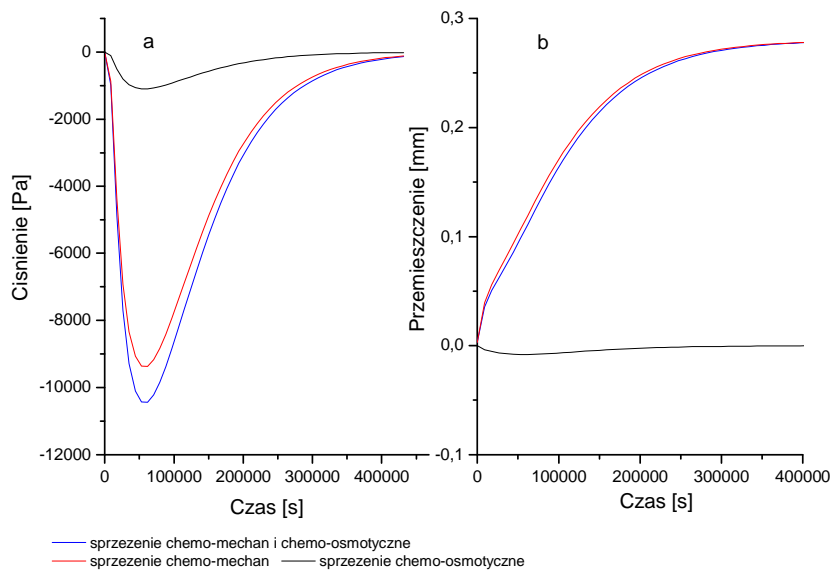
Zerowe gradienty koncentracji i ciśnienia potwierdzają spełnienie warunku nieprzepuszczalnego brzegu na dnie próbki. Wypadkowy efekt sprzężenia chemo-osmotycznego oraz chemo-mechanicznego jest obserwowany w postaci indukowanego podciśnienia w pierwszej fazie procesu, które ulega dyssypacji w dalszym etapie

trwania procesu. Dodatkowo przemieszczenie próbki oznacza jej pęcznienie. Z uwagi na utrzymanie założonych warunków brzegowych w modelu chemo-edometrycznym (tj. występowanie tylko odkształceń osiowych) należy podczas projektowania eksperymentu dobrać takie sole, które powodują pęcznienie badanego materiału bądź prowadzić proces dyfuzji z próbki materiału do zbiornika nad próbką, po uprzednim nasyceniu próbki roztworem soli o znanej koncentracji.

Badanie roli efektów sprzężonych

Ewolucję wielkości kontrolowanych w teście chemo-edometrycznym tj. ciśnienia na dnie próbki oraz deformacji próbki pod wpływem obciążenia chemicznego pokazano na rys. 2.5. W symulacji rozpatrzono trzy kombinacje:

- przypadek I – występuje sprzężenie chemo-mechaniczne oraz chemo-osmotyczne ($d, \gamma, b_1 \neq 0$)
- przypadek II – tylko sprzężenie chemo-mechaniczne ($d, \gamma \neq 0; b_1 = 0$)
- przypadek III – tylko sprzężenie chemo-osmotyczne ($d, \gamma = 0; b_1 \neq 0$)



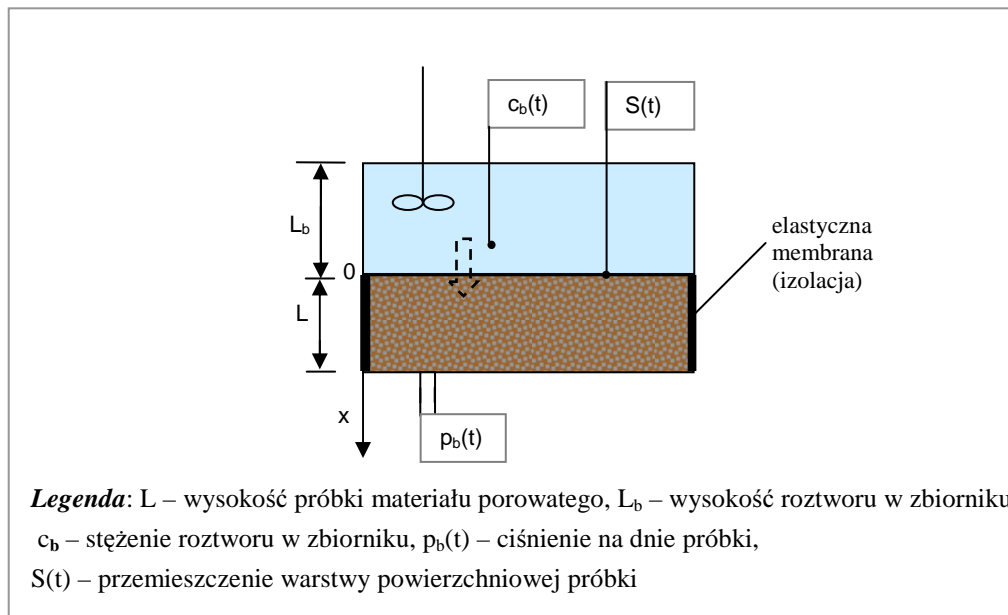
Rys. 2.5. Ewolucja ciśnienia u dolnej podstawy (a) oraz przemieszczenia górnej podstawy próbki (b)

Sprężenie chemo-mechaniczne indukuje wyraźne podciśnienie w cieczy porowej. Dla przyjętych danych materiałowych wielkości bezwzględne zmian ciśnienia wywołane sprzężeniem osmotycznym są znacznie mniejsze od wartości ciśnień osiągniętych w wyniku sprzężenia chemo-mechanicznego. Deformacje warstwy materiału reaktywnego, wyraźnie widoczne w początkowej fazie korelują ze wzrostem chemicznie indukowanego podciśnienia. Należy także zauważyć, że tylko składowa chemo-mechaniczna daje wkład do trwałego osiadania, podczas gdy składowa osmotyczna powoduje nieznaczny skurcz materiału w początkowej fazie procesu.

2.6. Rozwiązania dla chemo-mechanicznego testu zbiornikowego

2.6.1. Opis testu

W pracy test zbiornikowy obok jego standardowego zastosowania do badania parametrów transportu i sorpcji (patrz rozdz. 2.7) został wykorzystany do identyfikacji sprzężonych efektów chemo-mechanicznych w porowatych materiałach hydrożelowych. Opis warunków prowadzenia tego testu pokazano na rys 2.6.



Rys 2.6. Opis warunków prowadzenia chemo-mechanicznego testu zbiornikowego

W rozważanym teście zbiornikowym cylindryczna próbka żelu jest u podstawy dolnej izolowana a u podstawy górnej pozostaje w kontakcie ze zbiornikiem cieczy, w której panuje jednorodne w objętości stężenie (stosuje się mieszanie). Wielkościami mierzonymi są: koncentracja soli w zbiorniku $c_b(t)$ ciśnienie na dnie próbki $p_b(t)$ oraz przemieszczenie górnej podstawy próbki $S(t)$.

W celu sformułowania modelu dla chemo-mechanicznego testu zbiornikowego są zastosowane równania (2.24). Ich rozwiązania uzyskano przyjmując zerową wartość prędkości adwekcyjnej (w efekcie także współczynnika dyspersji mechanicznej).

2.6.2. Warunki graniczne

Ciśnienie na górnym brzegu próbki jest równe ciśnieniu hydrostatycznemu słupa cieczy w zbiorniku. Zakładając idealne wymieszanie cieczy w zbiorniku nad żelem przyjmuje się, że stężenie na tym brzegu jest równe stężeniu $c_b(t)$. Biorąc pod uwagę bilans masy substancji transportowanej pomiędzy próbką a zbiornikiem oraz wykorzystując związek na strumień masy (2.10) migrującej do lub z próbki otrzymujemy trzeci z warunków, tzn.:

$$p(t,0) = \rho g L_b; \quad c(t,0) = c_b \quad L_b \frac{dc_b}{dt} = \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + D_1 \frac{\partial p}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (2.31)$$

Sformułowanie trzech zamiast dwóch warunków u górnej podstawy próbki wynika z faktu, że stężenie w zbiorniku jest także zmienną w modelu.

U dolnej podstawy próbka materiału jest izolowana, co oznacza brak transportu masy. Dostatecznym warunkiem spełnienia tego wymogu są zerowe gradienty ciśnienia i koncentracji, tzn.

$$\frac{\partial p}{\partial x}(t, L) = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x}(t, L) = 0 \quad (2.32)$$

Warunki początkowe dla cieczy porowej przyjęto w postaci:

$$p(0, x) = \rho g L_b + \rho g x; \quad c(0, x) = 0 \quad (2.33)$$

Zaś dla cieczy w zbiorniku mamy:

$$c_b(t=0) = c_{b0} \quad (2.34)$$

2.6.3. Rozwiązanie

Rozwiązanie numeryczne wyżej sformułowanego problemu uzyskano wykorzystując metodę elementów skończonych zaimplementowaną w środowiskach Matlab oraz Comsol. W Matlabie wykorzystano wbudowaną funkcję *pdepe* zmodyfikowaną odpowiednio o warunek brzegowy wynikający z ostatniego z równań (2.31). W Cosmolu wykorzystano moduł *pde*. Z uwagi na specyfikę, zwłaszcza założenia wymagane do rozwiązania problemu z wykorzystaniem modułu *pde*, szczegółowy opis rozwiązania zawiera **Dodatek B**.

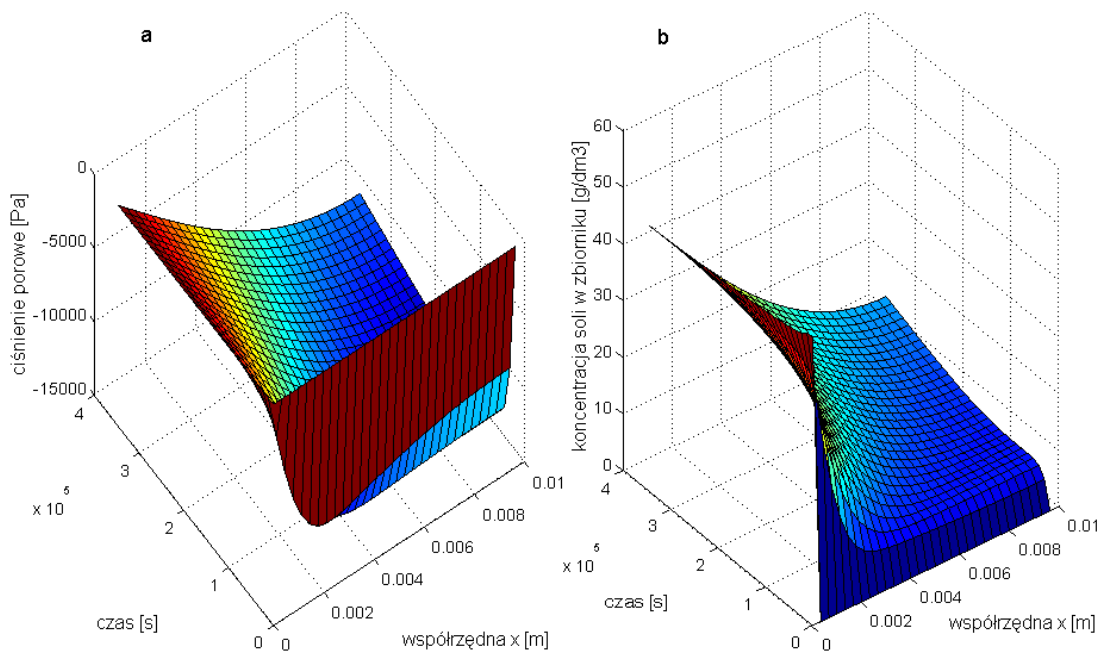
Wartości parametrów przyjętych do przeprowadzenia symulacji przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Wartości współczynników modelu

Parametr	Wartość	Jednostka	Opis
Parametry symulacji			
L	0.01	m	wysokość próbki materiału
L_b	0.05	m	wysokość cieczy zbiorniku
t	4*24*3600	s	czas trwania symulacji
c_0	0	g/dm ³	początkowa koncentracja w próbce
c_{b0}	50.8	g/dm ³	początkowa koncentracja w zbiorniku
Parametry strukturalne i mechaniczne			
n	0.6	-	porowatość
K_f	2.2·10 ⁹	Pa	ściśliwość cieczy
E_s	0.9·10 ⁶	Pa	moduł Younga z odsączeniem
ν_s	0.3	-	stała Poissona z odsączeniem
μ_s	3.4·10 ⁵	Pa	stała Lamego z odsączeniem
λ_s	5.6·10 ⁵	Pa	stała Lamego odsączeniem
α	1	-	stała porosprężystości Biota
M	2.42·10 ⁹	Pa	stała porosprężystości Biota
a	8·10 ⁻⁷	ms ² /kg	stała mechaniczna Biota
Parametry transportowe			
K_1, K_2	0	-	parametr wymiany masy
D	6.4·10 ⁻¹⁰	m ² /s	współczynnik dyfuzji
R	1	-	współczynnik retardacji
γ_L	1·10 ⁴	kg/m ² s ²	gęstość właściwa cieczy
k	3.3·10 ⁻¹¹	m/s	przewodność hydrauliczna
k_c	9.9·10 ⁻¹³	m ⁵ /kg·s	przewodność osmotyczna
b	1.1·10 ¹⁴	kg/m ³ s	współczynnik oporu filtracyjnego
Parametry chemo-osmotyczne			
b_1	150	m ² /s ²	współczynnik oporu chemo-osmotycznego
D_1	1.4·10 ⁻¹²	s	współczynnik ultrafiltracji
Parametry chemo-mechaniczne			
d	210	m ² /s ²	stała sprzężenia chemo-mechanicznego
γ	210	m ² /s ²	stała sprzężenia chemo-mechanicznego

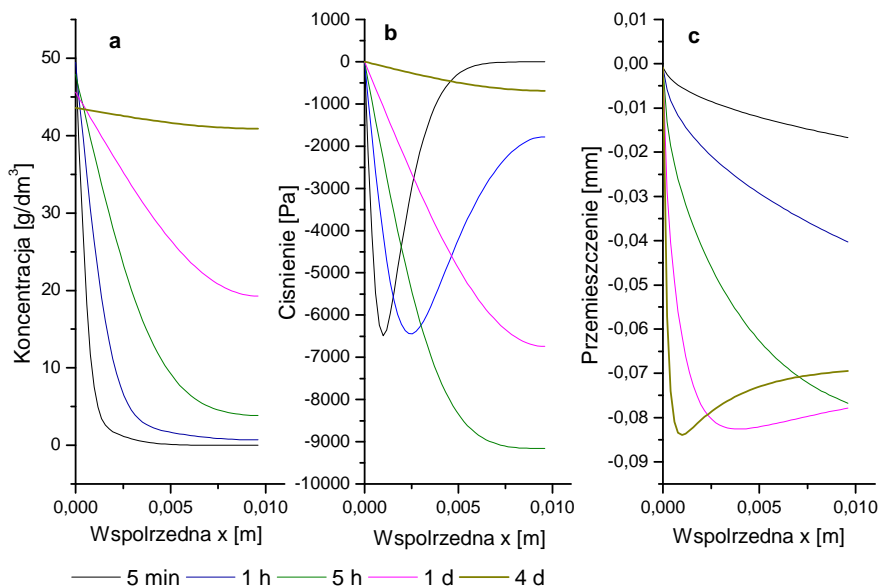
Rys 2.7 przedstawia czaso - przestrzenny rozkład koncentracji (a) oraz ciśnienia generowanego chemicznie (b) w warstwie materiału porowatego (hydrożelu) pod

wpływem obciążenia chemicznego zadanego w formie skoku stężenia chlorku sodu w zbiorniku.



Rys 2.7. Cząso-przestrzenny rozkład ciśnienia (a) oraz koncentracji (b) w chemo-mechanicznym teście zbiornikowym

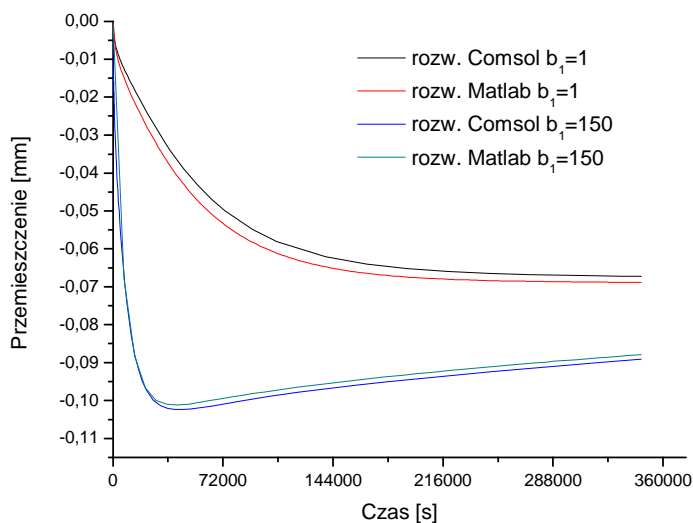
Wyniki rozkładów koncentracji, ciśnienia oraz przemieszczenia szkieletu próbek dla wybranych kroków czasowych przedstawiono na rys 2.8.



Rys 2.8. Przestrzenny rozkład koncentracji soli w zbiorniku (a), ciśnienia w płynie porowym (b) i przemieszczenia szkieletu (c)

Wypadkowy efekt sprzężenia chemo-osmotycznego oraz chemo-mechanicznego, podobnie jak w teście chemo-edometrycznym, jest odpowiedzialny za indukowane podciśnienie u podstawy dolnej, które ulega dyssypacji w czasie trwania procesu. Z analizy parametrycznej (patrz rozdział 3) wynika, iż to głównie efekty chemo-osmotyczne powodują chemicznie generowane podciśnienia i związany z tym skurcz materiału w pierwszej fazie procesu chemo-deformacji.

Na wykresie 2.9 porównano rozwiązania numeryczne dla przemieszczenia górnej podstawy próbki uzyskane w programach Matlab oraz Comsol przyjmując dwie różne wartości współczynnika b_1 odpowiadającego za efekty chemo-osmotyczne (wartości pozostałych parametrów podane są w tabeli 2.3). Rozwiązania uzyskane w różnych środowiskach mają podobny, choć nie identyczny przebieg. Różnice wynikają przede wszystkim z aproksymacji, które przyjęto dla zrealizowania warunku brzegowego ze zmienną koncentracją w zbiorniku w programie Matlab. Efekty chemo-osmotyczne powodują skurcz materiału, głównie w pierwszej fazie procesu chemo-deformacji. Wpływ współczynników chemo-mechanicznych na procesy deformacji opisano w rozdziale 3 dotyczącym analizy parametrycznej.



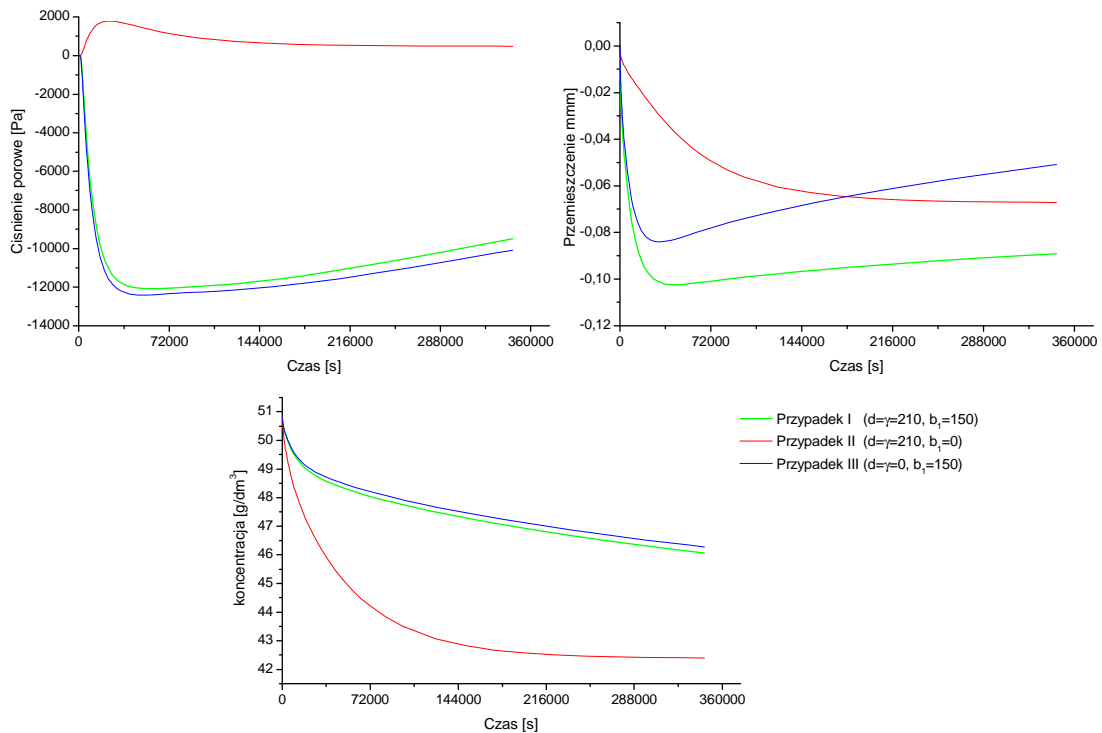
Rys. 2.9. Porównanie rozwiązań numerycznych

Rola sprzężonych efektów na wielkości kontrolowane w testach

Ewolucję wielkości kontrolowanych w chemo-mechanicznym teście zbiornikowym tj. ciśnienia na dnie próbki, przemieszczenia górnej podstawy próbki i koncentracji w zbiorniku pokazano na rys. 2.10. W symulacji rozpatrzono trzy kombinacje:

- przypadek I – obecne są sprzężenie chemo-mechaniczne oraz chemo-osmotyczne ($d, \gamma, b_1 \neq 0$)
- przypadek II – tylko sprzężenie chemo-mechaniczne ($d, \gamma \neq 0; b_1 = 0$)

- przypadek III – tylko sprzężenie chemo-osmotyczne ($d, \gamma = 0; b_1 \neq 0$)



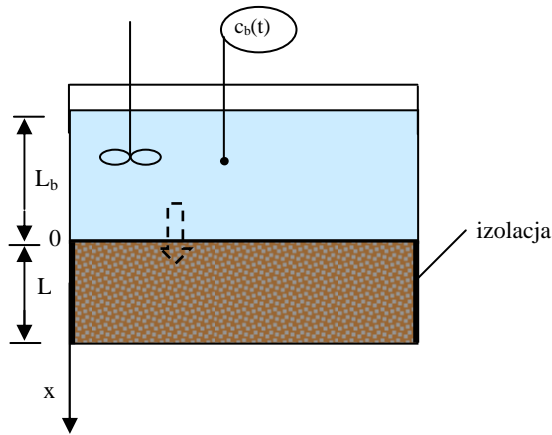
Rys. 2.10. Ewolucja ciśnienia na dnie próbki (a), przemieszczenia górnej podstawy próbki (b) oraz ewolucja koncentracji w zbiorniku (c) przewidywane w chemo-mechanicznym teście zbiornikowym

W konfiguracji chemo-mechanicznego testu zbiornikowego (podobnie jak w teście chemo-edometrycznym) obserwuje się sumaryczny wpływ efektów chemo-osmotycznego oraz chemo-mechanicznego na indukowane podciśnienia u dolnej podstawy próbki, które dla dłuższych czasów ulega dyssypacji. Samo sprzężenie chemo-mechaniczne wywołuje początkowo wzrost ciśnienia, podczas gdy sprzężenie chemo-osmotyczne indukuje podciśnienie w cieczy porowej. Dla przyjętych danych materiałowych wielkości bezwzględne zmiany ciśnienia wywołane sprzężeniem osmotycznym są nieznacznie wyższe od wartości ciśnień osiąganych w wyniku sprzężenia chemo-mechanicznego. Największą wartość przemieszczenia próbki materiału hydrożelowego obserwuje się w przypadku obecności obu efektów sprzężonych. Efekt chemo-osmotyczny w istotny sposób wpływa na zmiany koncentracji soli w zbiorniku. Szerszy opis tych prawidłowości oraz analizę wpływu poszczególnych parametrów (b_1, d, γ) na krzywe koncentracji, ciśnienia porowego oraz przemieszczenia zawarto w rozdziale 3.

2.7. Rozwiązania dla standardowego testu zbiornikowego

2.7.1. Opis testu

Model matematyczny odpowiadający standardowemu testowi zbiornikowemu zakłada, że недеformowalna cylindryczna próbka jest na powierzchni bocznej i u dolnej podstawy izolowana, a u górnej podstawy pozostaje w kontakcie ze zbiornikiem cieczy, w której panuje jednorodne w objętości stężenie (rys. 2.11)



Rys. 2.11. Schemat testu zbiornikowego

Równanie nieustalonego dyfuzyjnego transportu masy w nasyconym materiale porowatym przy założeniu nieobecności sprzężeń chemo-mechanicznego i chemo-osmotycznego oraz dopuszczeniu liniowej równowagowej sorpcji ma postać [39, 80, 110]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{D}{R} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (2.35)$$

2.7.2. Warunki graniczne

W rozpatrywanym układzie zmiana masy substancji w zbiorniku jest bilansowana przez strumień substancji u górnej podstawy próbki opisany pierwszym prawem Ficka. Równanie to ma postać:

$$L_b \frac{dc_b}{dt}(t) = -D \cdot n \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (2.36)$$

Założono, że na granicy materiał porowaty – ciecz może wystąpić skok koncentracji reprezentowany przez stały współczynnik podziału K [26, 61, 126] oraz spełnione jest prawo bilansu substancji. Przyjęto, że koncentracja substancji w

zbiorniku pozostaje jednorodna poprzez ciągłe mieszanie cieczy. Zachodzą zatem relacje:

$$c(t,0) = K c_b, \quad (2.37)$$

U dolnej podstawy próbka materiału jest izolowana, tzn.

$$\frac{\partial c}{\partial x}(t, L) = 0 \quad (2.38)$$

Warunki początkowe dla stężenia w próbce oraz w zbiorniku są następujące:

$$c(0, x) = c_0 \quad (2.39)$$

$$c_b(0, x) = c_{b0} \quad (2.40)$$

Z uwagi na założenie równowagowej sorpcji $c_0 = \frac{1}{R} c_{tot}$, gdzie c_{tot} obejmuje początkową masę substancji w wodzie porowej oraz masę substancji zaadsorbowanej na wewnętrznej powierzchni materiału porowatego.

2.7.3. Rozwiązanie

Rozwiązanie analityczne równania opisującego zmianę stężenia w cieczy porowej w żelu (2.35) oraz w zbiorniku (2.36) z przedstawionymi wyżej warunkami granicznymi można uzyskać przekształcając wyżej sformułowany problem do klasycznego problemu Sturm – Liouville’a [31, 61, 68]. W rezultacie rozwiązanie dla koncentracji c_b ma postać [61]:

$$c_b(t) = \frac{c_0 + \alpha K n c_{b0}}{K n (1 + \alpha)} + \sum_n \frac{2 L_b (K n c_{b0} - c_0)}{K n (1 + \alpha + q_n^2 \alpha^2)} \quad (2.41)$$

gdzie q_n są pierwiastkami równania transcendentnego $\tan q_n = -\alpha q_n$, oraz $\alpha = \frac{a}{K n R L}$,

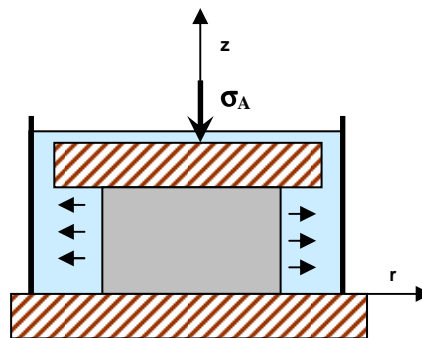
$$p_n = D \frac{q_n^2}{R L^2}, \quad \gamma = \frac{D}{R L^2}.$$

2.8. Rozwiązania dla testu pełzania

2.8.1. Opis testu pełzania

Zadanie obciążeń lub odkształceń powoduje, że w hydrożelach następuje zmiana zawartości wody porowej znajdującej się pomiędzy łańcuchami polimerów. Standardowe testy, które to pokazują to poddanie hydrożeli stałemu w czasie naprężeniu i obserwacja rozwoju odkształceń (test pełzania, z ang. creep test) lub stałemu odkształceniu i obserwacja rozwoju naprężeń (test relaksacji, z ang. stress-relaxation test).

W literaturze spotyka się dwa rodzaje testów pełzania stosowanych dla nasyconych materiałów porowatych: ze ścisaniem ograniczonym (na powierzchni bocznej ograniczone są deformacje szkieletu i wypływ cieczy) oraz ze ścisaniem nieograniczonym (na powierzchni bocznej swobodne są deformacja i wypływ cieczy). W niniejszej pracy realizowany jest test pełzania z nieograniczoną powierzchnią boczną cylindrycznej próbki hydrożelowej, dla którego opis warunków pokazano schematycznie na rysunku 2.12.



Rys. 2.12. Opis warunków testu pełzania z odsączeniem na powierzchni bocznej

Zgodnie z przyjętymi oznaczeniami cylindryczna próbka hydrożelu poddawana jest obciążeniu ściskającemu wzdłuż osi z . Obciążenie to powoduje ewolucje w czasie osiowego oraz promieniowego odkształcenia, którym towarzyszy ruch cieczy na zewnątrz materiału porowatego w kierunku poprzecznym do kierunku przykładanego obciążenia. Zakładając brak tarcia pomiędzy próbką i nieprzepuszczalnymi płytkami u podstawy dolnej i górnej, możliwe jest rozpatrywanie powyższego zagadnienia jako problemu, w którym odkształcenia w kierunku r nie zależą od współrzędnej z . W celu opisanego pełzania hydrożelu zakłada się, iż w obserwowanym procesie dominującym czynnikiem powodującym deformację materiału jest wypływ cieczy porowej w stosunku do lepko-sprężystego pełzania materiału szkieletu związanego z rekonfiguracją polimerów.

2.8.2. Rozwiązanie

Matematyczny opis deformacji materiału porowatego wypełnionego płynem pod obciążeniem mechanicznym został zaproponowany przez Terzagiego [122], a następnie rozwinięty przez Biota [14] dla opisu konsolidacji gruntów. W teorii Biota uogólniono postać oddziaływań w związkach poszczególnych faz jak też pomiędzy fazami. Podobną do opisu Biota teorię rozwijaną w kontekście biomechanicznym, stanowi dwufazowa teoria mieszanin nazwana często KLM (od nazwiska autorów Kuei, Lai oraz Mow), a zastosowana do opisu deformacji tkanek chrzęstnych [3, 89]. W teorii KLM materiał porowaty opisuje się jako dwuskładnikową mieszaninę bez przywiązywania istotnej roli do struktury.

Rozwiązanie problemu nieograniczonego ściskania cylindrycznej próbki umieszczonej pomiędzy dwoma nieprzepuszczalnymi równoległymi płytkami przy założeniu braku tarcia pomiędzy próbką a płytkami, zostało szczegółowo przedstawione w pracy [3]. Równanie ruchu ma postać:

$$\begin{cases} 2\mu_s \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \lambda_s \nabla \cdot \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) - \frac{K^A}{n} (\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^f) = 0 \\ -\nabla \bar{p}^f + K^A (\mathbf{v}^s - \mathbf{v}^f) = 0 \end{cases} \quad (2.42)$$

gdzie K^A jest stałą oporu dyfuzyjnego wyrażoną poprzez zależność:

$$K^A = \frac{1}{K(1 + \alpha^A)^2} \quad (2.43)$$

zaś K oznacza przepuszczalność hydrauliczną w $[\text{m}^4/\text{Ns}]$, współczynnik α^A definiowany jest jako:

$$\alpha^A = \frac{V_s}{V_f} = \frac{1-n}{n} \quad (2.44)$$

gdzie V_s oraz V_f reprezentują objętościowy udział szkieletu oraz płynu w materiale porowatym.

Zgodnie z oznaczeniami na rys 2.13, próbka jest ściskana wzdłuż osi z i odkształcenia wzdłużne/osiowe przyjęto oznaczać jako:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{zz}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}(t) \quad (2.45)$$

Niezerowe odkształcenia kolejno w kierunku promieniowym i obwodowym wyrażają się poprzez przemieszczenie u w kierunku r :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{rr} = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_{\theta\theta} = \frac{u}{r} \quad (2.46)$$

Podczas ściskania cylindrycznej próbki, w zakresie małych odkształceń, względna zmiana objętości $\frac{\Delta V}{V}$ wyraża się jako [Armstrong2]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\theta\theta} \quad (2.47)$$

Dla małych deformacji szkieletu, dla których: $\nabla \cdot \mathbf{v}^s = \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{u}^s)$ równanie ciągłości można przekształcić do postaci:

$$\left(\frac{\partial v_r^f}{\partial r} + \frac{v_r^f}{r} + \frac{\partial v_z^f}{\partial z} \right) + \alpha \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \varepsilon(t) \right) = 0 \quad (2.48)$$

Jeżeli $v_z^f = v_z^s = \frac{\partial w}{\partial t}$ wtedy $\frac{\partial v_z^f}{\partial z} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$, i po scałkowaniu równanie (2.48) po r ,

przyjmując warunki $v_r^f = \frac{\partial u}{\partial t} = 0$ przy $r = 0$, prędkość v_r^f można wyrazić jako:

$$v_r^f = -\alpha \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{r}{2} (1 + \alpha) \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (2.49)$$

Eliminując ciśnienie porowe z równania na naprężenia w płynie oraz równania równowagi, uwzględniając równanie (2.49) można ostatecznie uzyskać równanie dla przemieszczenia poprzecznego szkieletu, które ma postać [3]:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} = \frac{1}{H_A k} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{H_A k} \frac{r}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (2.50)$$

gdzie

$$H_A = \lambda_s + 2\mu_s = \frac{E_s(1-\nu_s)}{(1+\nu_s)(1-2\nu_s)} \quad (2.51)$$

definiowany jest jako moduł ściśliwości ograniczonej z odsączeniem. Stałe sprężystości: moduł Younga E_s oraz stała Poissona ν_s mają charakter stałych z odsączeniem.

Dla rozwiązania równania (2.50) warunki brzegowe dla $r = a$ mają postać:

$$\begin{cases} \sigma_{rr}^t = 0 \\ p = 0 \end{cases} \quad (2.52)$$

Dla testu pełzania zadane obciążenie $F(t)$ ma postać:

$$\int_0^a \sigma_{zz}^t 2\pi r dr = F(t) \quad (2.53)$$

Przyjmując dla $r = a$ (gdzie a jest promieniem próbki) zerową wartość naprężeń całkowitych oraz ciśnienia porowego, równania kolejno na przemieszczenie poprzeczne u oraz odkształcenie wzdłużne ε mają postać:

$$\frac{u}{a}(a,t) = \frac{F_0}{\pi a^2} \left[\frac{\nu_s}{E_s} + \frac{(1-2\nu_s)(1-\nu_s)}{E_s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{9(1-2\nu_s)^2 \beta_n^2 - 8(1+2\nu_s)(1-2\nu_s)} e^{-\beta_n^2 \frac{H_A k t}{a^2}} \right] \quad (2.54)$$

oraz

$$\varepsilon(t) = -\frac{F_0}{E_s \pi a^2} \left[1 - (1-2\nu_s^2)(1-2\nu_s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{9(1-2\nu_s)^2 \beta_n^2 - 8(1+2\nu_s)(1-2\nu_s)} e^{-\beta_n^2 \frac{H_A k t}{a^2}} \right] \quad (2.55)$$

gdzie β_n są pierwiastkami równania charakterystycznego:

$$J_0(x) - \frac{4(1-2\nu_s)}{3(1-\nu_s)} \frac{J_1(x)}{x} = 0 \quad (2.56)$$

zaś J_0 oraz J_1 są funkcjami Bessela pierwszego rodzaju.

Zgodnie z równaniem (2.55) krzywe pełzania (zależność odkształcenia osiowego od czasu) mają dwie składowe: pierwsza składowa, którą można wyznaczyć przyjmując $t = 0^+$ opisuje zachowanie jednofazowego nieściśliwego materiału, w którym nie występuje wypływ cieczy na zewnątrz materiału hydrożelowego. Druga składowa pojawiająca się dla $t > 0$ jest odpowiedzialna za procesy reologiczne związane z wypływem cieczy na zewnątrz materiału porowatego. Na podstawie pierwszej składowej można określić moduł Younga (E) bez odsączenia. Współczynnik Poissona, w takim przypadku wynosi 0.5 (cecha materiału nieściśliwego). Na podstawie drugiej składowej rozwiązując odpowiednie zagadnienia odwrotne można określić moduły z odsączeniem jak moduł Younga (E_s) oraz współczynnik Poissona (ν_s). Czas, po jakim próbka osiąga ustaloną wysokość jest kontrolowany przez parametr przepuszczalności hydraulicznej K .

Rozdział 3. Analiza parametryczna

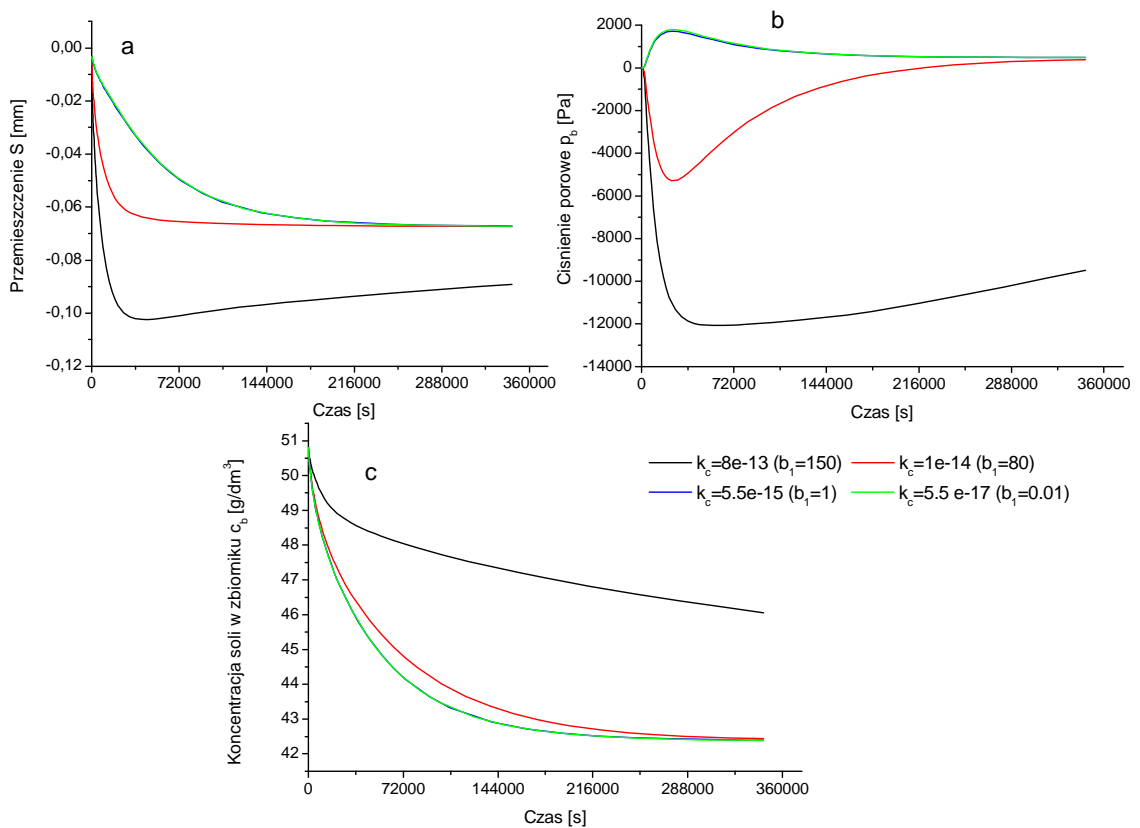
Analiza parametryczna, nazywana także analizą wrażliwości, polega na określeniu, jaki wpływ na przewidywania modelu mają poszczególne jego parametry. Analizę parametryczną w niniejszej pracy prowadzi się w celu zbadania ilościowego wpływu wybranych (identyfikowanych) parametrów modelu na wielkości, które są mierzone w rozważanych dla celów identyfikacyjnych testach eksperymentalnych. Wielkościami zależnymi, których wrażliwość się bada w przypadku modelu testu chemo-mechanicznego są przemieszczenie górnej podstawy (S), ciśnienie na dnie próbki (p_b) oraz koncentracja substancji rozpuszczonej w zbiorniku (c_b). W przypadku testu pełzania bada się odkształcenie osiowe (ε), zaś w przypadku modelu transportu dyfuzyjnego wielkością tą jest koncentracja w zbiorniku (c_b). Wszystkie analizowane wielkości są funkcjami czasu. Wielkościami niezależnymi względem, których przeprowadza się analizę parametryczną są parametry podlegające identyfikacji. Analiza parametryczna pozwala na optymalne zaprojektowanie eksperymentu oraz procedur identyfikacji szukanych parametrów modelu.

3.1. Model chemo-mechaniczny

Analizę parametryczną dla modelu chemo-mechanicznego przeprowadzono przyjmując jako wielkości niezależne parametry modelu podlegające identyfikacji w konfiguracji testu zbiornikowego tj. współczynniki k_c oraz D_1 opisujące sprzężenia chemo-osmotyczne oraz ultrafiltracyjne, parametry chemo-mechaniczne γ i d odpowiedzialne kolejno za zmianę ciśnienia porowego oraz zmianę całkowitego naprężenia w wyniku zmiany koncentracji soli dyfundującej do lub z materiału porowatego. Wielkościami zależnymi, dla których wrażliwość zbadano, są przemieszczenie górnej podstawy hydrożelu (S), ciśnienie porowe u dolnej podstawy (p_b) oraz koncentracja w zbiorniku (c_b). Analizę wrażliwości przeprowadzono wykorzystując wartości współczynników modelu chemo-mechanicznego wyznaczone dla próbki określonej symbolem H_4A_P1, której wymiary oraz charakterystykę przedstawiono w rozdziale 5. Referencyjne wartości parametrów współczynnika dyfuzji (D), retardacji (R), modułu Younga z odsączeniem (E_s), stałej Poissona z odsączeniem (ν_s), przepuszczalności hydraulicznej (K) przyjęto na podstawie wyników I etapu identyfikacji (patrz schemat 6.1). Komplet parametrów jest następujący: wysokość próbki $L = 0.0096$ m, wysokość roztworu soli z zbiorniku $L_b = 0.0478$ m, wyjściowa wartość stężenia soli kolejno w zbiorniku i próbce

hydrożelowej $c_{b0} = 50.8 \text{ g/dm}^3$, $c_0 = 0 \text{ g/dm}^3$, zaś współczynniki materiałowe wynoszą: $E_s = 0.902 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, $\nu_s = 0.31$, $K = 3.29 \cdot 10^{-15} \text{ m}^4/\text{N}\cdot\text{s}$, $D = 6.42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $R = 1$. Wartości pozostałych parametrów, w tym α, M, a przyjęto zgodnie z założeniami opisanymi w **Dodatku A**.

Na wykresie 3.1 przedstawiono wyniki analizy parametrycznej przyjętych zmiennych zależnych od współczynnika k_c , którego wartość dobrano w zakresie od $5 \cdot 10^{-17}$ do $8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^5/\text{kg}\cdot\text{s}$ (odpowiadającemu zmianom b_1 od 0.01 do $150 \text{ m}^2/\text{s}^2$). Wartości współczynników chemo-mechanicznych wynoszą: $\gamma = 210 \text{ m}^2/\text{s}^2$ oraz $d = 210 \text{ m}^2/\text{s}^2$, a wartość parametru D_1 wynosi $1.32 \cdot 10^{-13} \text{ s}$.



Rys. 3.1. Ewolucja przemieszczenia górnej podstawy hydrożelu S (a), ciśnienia porowego u dolnej podstawy p_b (b) oraz koncentracji w zbiorniku c_b (c) dla różnych wartości współczynnika przepuszczalności chemo-osmotycznej k_c

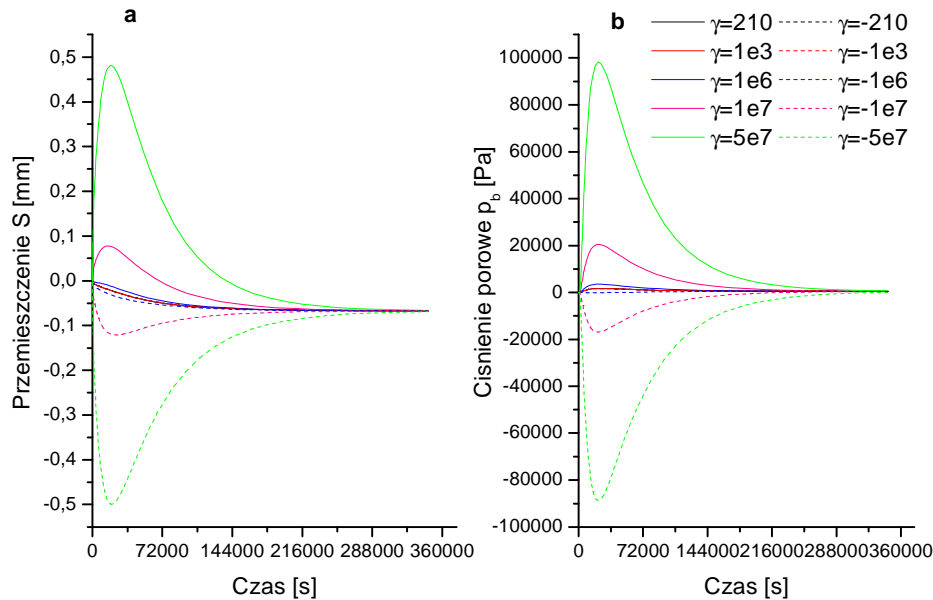
Z przedstawionych przebiegów wynika, iż wzrost k_c powoduje drastyczny wzrost wartości przemieszczenia górnej podstawy próbki materiału, na skutek skurczu hydrożelu w początkowej fazie procesu deformacji. Następnie próbka zaczyna ponownie pęcznieć i ostatecznie wartość deformacji ustala się na poziomie otrzymanym dla niskich wartości k_c (w danym przypadku $k_c = 8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^5/\text{kg}\cdot\text{s}$). Osiągnięcie wartości ustalonej przemieszczenia wymaga odpowiednio długich czasów. Dla niskich

wartości k_c (tj. $k_c < 5.5 \cdot 10^{-15}$) obserwuje się nieznaczny wzrost wartości ciśnienia porowego p_b w początkowej fazie wnikania soli do próbki materiału hydrożelowego. Niska wartość współczynnika k_c nie wpływa na wartość oraz kształt krzywej koncentracji. Z wykresów ciśnienia porowego wynika, iż wyższe wartości k_c implikują duży wzrost ciśnienia porowego głównie w początkowej fazie procesu dyfuzji soli. Dla dostatecznie długich czasów ciśnienie to jest całkowicie dyssypowane. Z przebiegu koncentracji zaś widać, iż wzrost współczynnika k_c pociąga początkowe zwiększenie intensywności wnikania soli do próbki hydrożelowej. Ponadto podobnie jak w przypadku przemieszczenia oraz ciśnienia dla długich czasów koncentracja ustala się na poziomie takim jak przy niskich wartości k_c .

Obserwowane zmiany przemieszczenia, ciśnienia porowego oraz koncentracji wskazują na istotność zjawiska chemo-osmotycznego dla przyjętych parametrów materiału hydrożelowego. Warto przy tym zauważyć, że procesy osmotyczne mogą być dwójakiego rodzaju. Jeden występuje na brzegu materiału porowego w postaci różnicy koncentracji soli w wodzie porowej i wodzie otaczającej hydrożel oraz towarzyszącego tej różnicy strumienia rozpuszczalnika lub skoku ciśnienia. Drugi rodzaj zjawiska osmotycznego pojawia się z uwagi na małe wymiary porów i bardzo niską przepuszczalność hydrożelu. Wówczas przy niejednorodnym rozkładzie (gradientie) koncentracji substancji rozpuszczonej w wodzie porowej pojawia się sprzężony transport lub ustala się gradient ciśnienia w materiale hydrożelowym. W efekcie próbka może także się deformować. W symulowanym przypadku ten rodzaj chemo-osmozy ma znaczenie głównie na początku procesu, gdzie pod wpływem znacznego skoku koncentracji soli następują równoległe procesy wnikania soli do wnętrza próbki oraz wypływ wody z hydrożelu, co indukuje skurcz materiału.

Na rys. 3.2 przedstawiono ewolucje przemieszczenia górnej podstawy próbki oraz ciśnienie porowe u podstawy dolnej dla różnego współczynnika chemo-mechanicznego γ w granicach od ± 210 do $\pm 5 \cdot 10^7$ m^2/s^2 . Wartości pozostałych parametrów pozostały stałe i $k_c = 1 \cdot 10^{-14}$ $\text{m}^5/\text{kg}\cdot\text{s}$ ($b_1 = 1$ m^2/s^2), $d = 210$ m^2/s^2 oraz $D_1 = 1.32 \cdot 10^{-13}$ s. Współczynnik sprzężenia chemo-mechanicznego γ wpływa na zmianę ciśnienia porowego pod wpływem zmiany koncentracji soli w wodzie porowej. Z przedstawionych wykresów wynika, iż dla dodatnich wysokich wartości współczynnika γ obserwuje się jego istotny wpływ na wartość ciśnienia porowego oraz deformację. Ma to miejsce zwłaszcza w pierwszej fazie procesu. Po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia porowego następuje pęcznienie próbki zamiast oczekiwanego skurczu pod wpływem wnikania soli. W drugiej fazie (dla wysokich p_b), materiał zaczyna się kurczyć do wartości ustalonej dla niskich wartości współczynnika γ . W

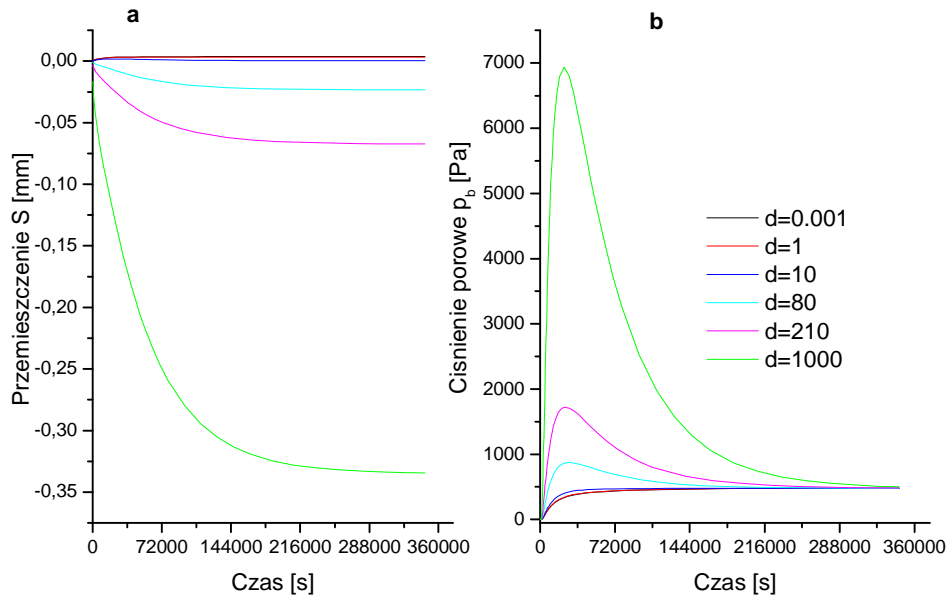
przypadku ujemnych wartości γ w zakresie od -1 do $-1 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ nie obserwuje się wpływu badanego parametru na deformację. Ciśnienie porowe w tym zakresie jest bliskie zeru. Ze wzrostem ujemnej wartości γ proces kurczenia się materiału staje się bardziej wyraźny na skutek obserwowanego wzrostu generowanego podciśnienia.



Rys. 3.2. Ewolucja przemieszczenia górnej podstawy próbki hydrożelu S (a) i ciśnienia porowego u dolnej podstawy p_b (b) dla różnych wartości współczynnika sprzężenia chemo-mechanicznego γ

Na rys 3.3 przedstawiono zmiany przemieszczenia górnej podstawy próbki oraz ciśnienia porowego p_b w funkcji czasu dla różnych wartości parametrów sprzężenia chemo-mechanicznego d w zakresie od 0.001 do $1000 \text{ m}^2/\text{s}^2$. Komplet pozostałych parametrów jest następujący $k_c = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^5/\text{kg}\cdot\text{s}$ ($b_1 = 1 \text{ m}^2/\text{s}^2$), $\gamma = 210 \text{ m}^2/\text{s}^2$ oraz $D_1 = 1.32 \cdot 10^{-13} \text{ s}$.

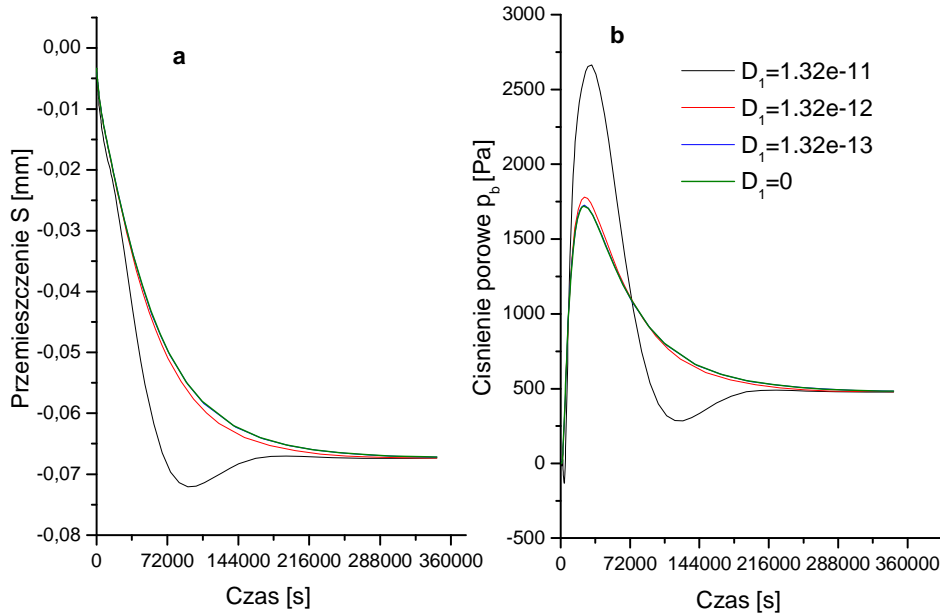
Współczynnik d opisuje zależność naprężenia całkowitego od zmiany koncentracji soli w wodzie porowej. Wzrost wartości d podobnie jak γ powoduje wzrost ciśnienia porowego w początkowej fazie procesu. Wykresy przemieszczenia pokazują, iż dla stosunkowo niskich wartości gamma obserwuje się znikome pęcznienie próbki. Ze wzrostem wartości współczynnika d (w przeciwieństwie do współczynnika γ) objętość próbki materiału ulega zmniejszeniu (próbka się kurczy).



Rys. 3.3. Ewolucja przemieszczenia górnej podstawy próbki hydrożelu S (a) i ciśnienia porowego u podstawy dolnej p_b (b) dla różnych wartości współczynnika sprzężenia chemo-mechanicznego d

Na wykresie 3.4 przedstawiono wyniki analizy parametrycznej wielkości zależnych przemieszczenia górnej podstawy i ciśnienia u dolnej podstawy od współczynnika D_1 opisującego efekt ultrafiltracji. Wartości analizowanego parametru przyjęto w zakresie od $1.32 \cdot 10^{-13}$ do $1.32 \cdot 10^{-11}$ s. Ponadto przeanalizowano przypadek bez ultrafiltracji tj. $D_1 = 0$ s. Wartości pozostałych współczynników wynoszą: $\gamma = 210$ m^2/s^2 , $d = 210$ m^2/s^2 oraz $k_c = 1 \cdot 10^{-14}$ $\text{m}^5/\text{kg} \cdot \text{s}$ ($b_1 = 1$ m^2/s^2).

Wzrost współczynnika ultrafiltracji powoduje wzrost ciśnienia porowego w pierwszej fazie odpowiedzi materiału oraz niewielkie zmniejszenie wysokości próbki na skutek skurczu. Ze względu na stabilność obliczeń numerycznych maksymalna wartość współczynnika D_1 , przy zaproponowanym komplecie pozostałych parametrów wynosi ok. $1.32 \cdot 10^{-11}$. Powyżej tej wartości nie uzyskuje się zbieżnego rozwiązania numerycznego modelu matematycznego.

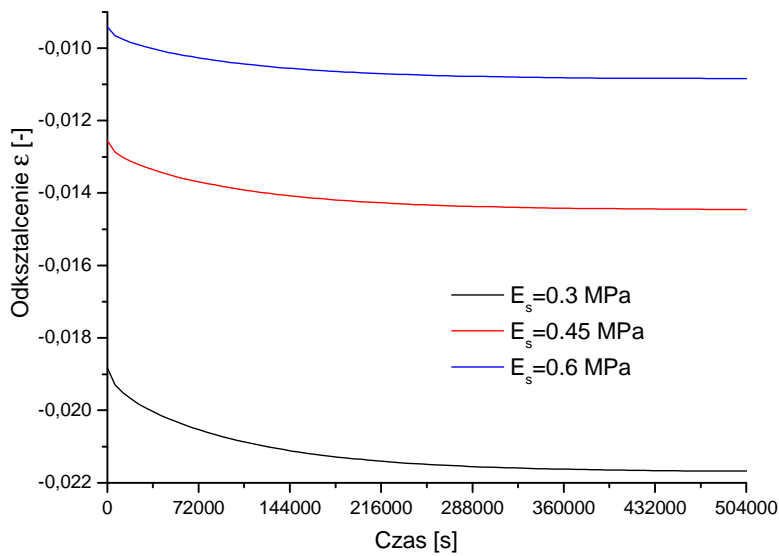


Rys. 3.4. Ewolucja przemieszczenia górnej podstawy próbki hydrożelu S (a) oraz ciśnienia porowego p_b (b) dla różnych wartości współczynnika ultrafiltracji D_1

3.2. Model pełzania

Analiza parametryczna dla modelu pełzania polega na określeniu, jaki wpływ na odkształcenie osiowe cylindrycznej próbki hydrożelu mają parametry dwufazowego modelu: moduł Younga z odsączeniem (E_s), stała Poissona z odsączeniem (ν_s) oraz przepuszczalność hydrauliczna (K).

Na rys. 3.5 przedstawiono przebiegi odkształceń w czasie dla przyjętych trzech wartości modułu Younga $E_s = 0.3, 0.45$ i 0.6 MPa. Wartości pozostałych parametrów przyjętych jako stałe wynoszą: średnica próbki $D = 37$ mm; siła $F = 7$ N, współczynnik Poissona $\nu_s = 0.3$ oraz przepuszczalność hydrauliczna $K = 2 \cdot 10^{-15}$ m⁴/Ns.

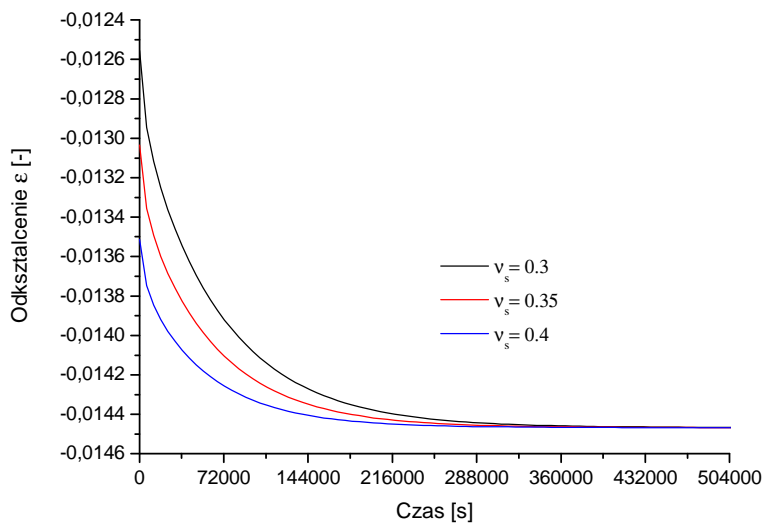


Rys. 3.5. Ewolucja odkształcenia osiowego dla różnych wartości współczynnika Younga z odsączaniem

Z przedstawionych symulacji wynika, iż wzrost modułu Younga powoduje systematyczne przesunięcie równoległe zależności odkształcenia w czasie wzdłuż osi rzędnych, połączone ze zmniejszeniem wartości odkształceń mierzonych względem wartości obserwowanej w chwili początkowej.

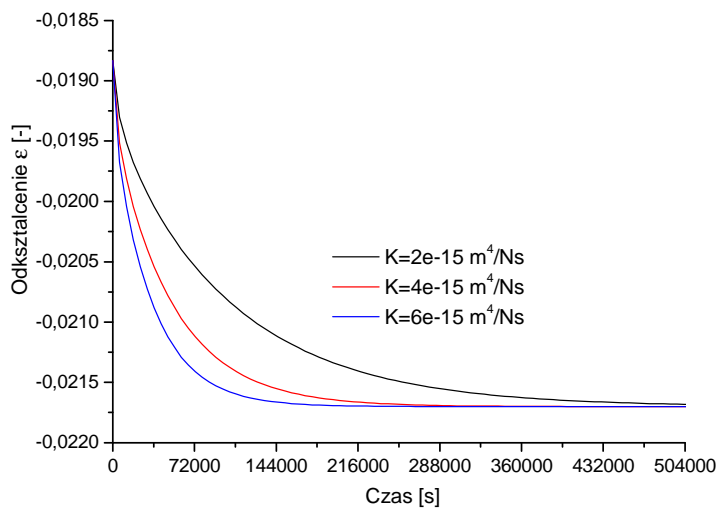
Na rys. 3.6 przedstawiono przebiegi odkształceń osiowych w funkcji czasu w rezultacie różnych wartości współczynnika Poissona: 0.3, 0.35 i 0.4. Wartości pozostałych parametrów wynoszą: $E_s = 0.45$ MPa oraz $K = 2 \cdot 10^{-15}$ m⁴/Ns.

Wyniki symulacji wskazują, iż stała Poissona wpływa głównie na wartości początkowe odkształceń. Im większa jest wartość ν_s tym większe są wartości odkształceń początkowych. Dla dostatecznie długich czasów wartości odkształceń stabilizują się na jednakowym poziomie, niezależnym od wartości współczynnika Poissona. Ze wzrostem stałej Poissona odkształcenia ustalone osiągnane są dla krótszych czasów.



Rys. 3.6. Ewolucja odkształcenia wzdłużnego dla różnych wartości liczby Poissona z odsączaniem

Na rys 3.7 przedstawiono rozkłady odkształcenia osiowego w funkcji czasu dla trzech różnych wartości parametrów przepuszczalności hydraulicznej tj. $K = 2 \cdot 10^{-15}$, $4 \cdot 10^{-15}$ i $6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^4/\text{Ns}$. Wartości pozostałych parametrów są następujące $E_s = 0.3 \text{ MPa}$ oraz $\nu = 0.3$.



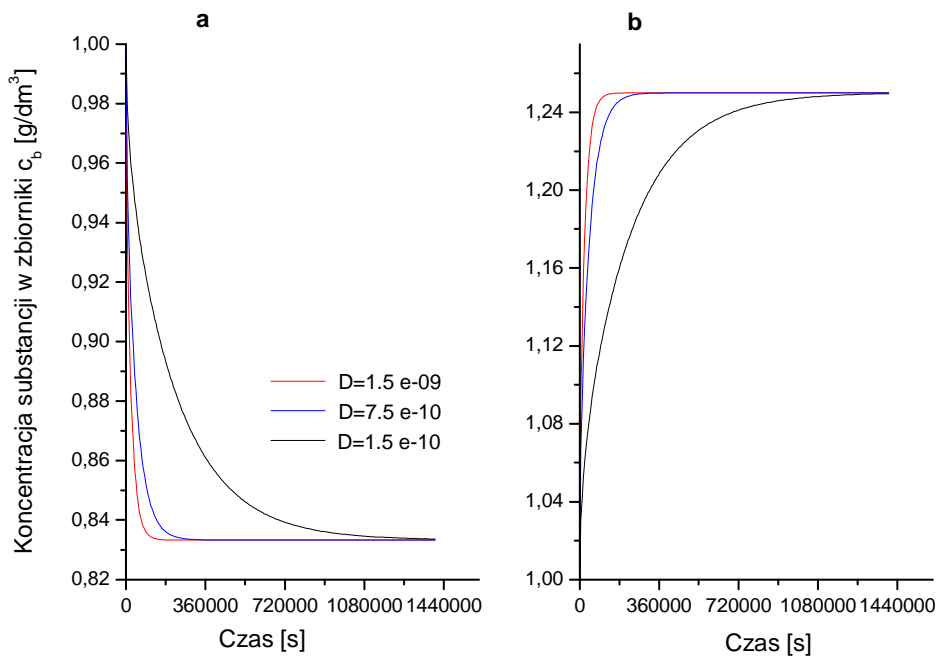
Rys. 3.7. Ewolucja odkształcenia osiowego dla różnych wartości przepuszczalności hydraulicznej

Z wykresów pokazanych na rys. 3.7 wynika, iż przewodność hydrauliczna, określa czas, po którym następuje ustalenie wartości odkształceń, ale nie wpływa na ich wartość początkową i końcową. Oznacza to, że przepuszczalność i związany z tym parametrem przepływ cieczy w materiale są odpowiedzialne za szybkość procesu pełzania.

3.3 Model transportu (standardowy test zbiornikowy)

W analizie parametrycznej liniowego równowagowego modelu transportu dyfuzyjnego uwagę skupiono na ocenie ewolucji koncentracji w zbiorniku w zależności od parametrów transportu tj współczynnika dyfuzji (D), współczynnika retardacji (R) oraz powierzchniowego współczynnika podziału na granicy faz hydrożel-ciecz (K').

Na rys. 3.8 przedstawiono przykładowe przebiegi ewolucji koncentracji substancji w zbiorniku, gdy dyfuzja następuje do lub z próbki materiału porowatego dla różnych wartości współczynnika dyfuzji $D = 1.5 \cdot 10^{-9}$, $1.5 \cdot 10^{-10}$ i $1.5 \cdot 10^{-11}$ m²/s przyjmując brak skoku koncentracji na granicy faz tj. $K = 1$. Wartości pozostałych parametrów są następujące: grubość próbki $L = 0.01$ m, wysokość cieczy w zbiorniku $L_b = 0.04$ m, współczynnik retardacji $R = 1$. Początkowe wartości koncentracji podano w podpisie pod rysunkiem.



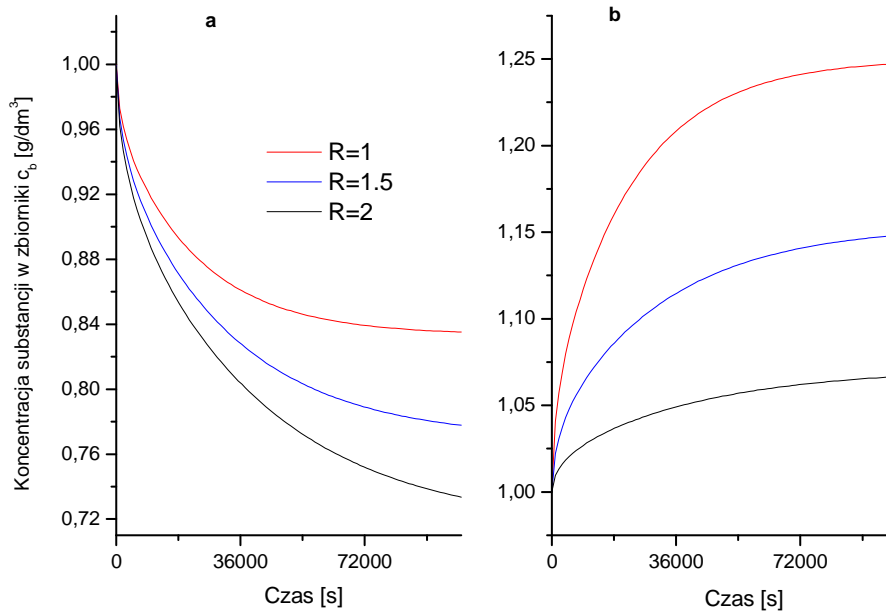
Rys. 3.8. Ewolucja koncentracji soli w zbiorniku dla różnych wartości współczynnika dyfuzji D

a) dyfuzja ze zbiornika do materiału porowatego: $c_{b0} = 1$, $c_0 = 0$ g/dm³

b) dyfuzja z materiału porowatego do zbiornika: $c_{b0} = 1$, $c_0 = 2$ g/dm³

Z przedstawionych wykresów wynika, że współczynnik dyfuzji określa czas, po którym następuje ustalenie wartości koncentracji, ale nie wpływa na jej końcowy poziom.

Na rys. 3.9 przedstawiono symulację wpływu współczynnika retardacji na kształtowanie się profilu koncentracji w zbiorniku, zakładając różną wartość współczynnika R wynoszącą kolejno 1, 1.5 oraz 2. Współczynnik dyfuzji i skoku przyjęto równe: $D = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz $K = 1$.



Rys. 3.9. Ewolucja koncentracji soli w zbiorniku dla różnych wartości współczynnika retardacji R

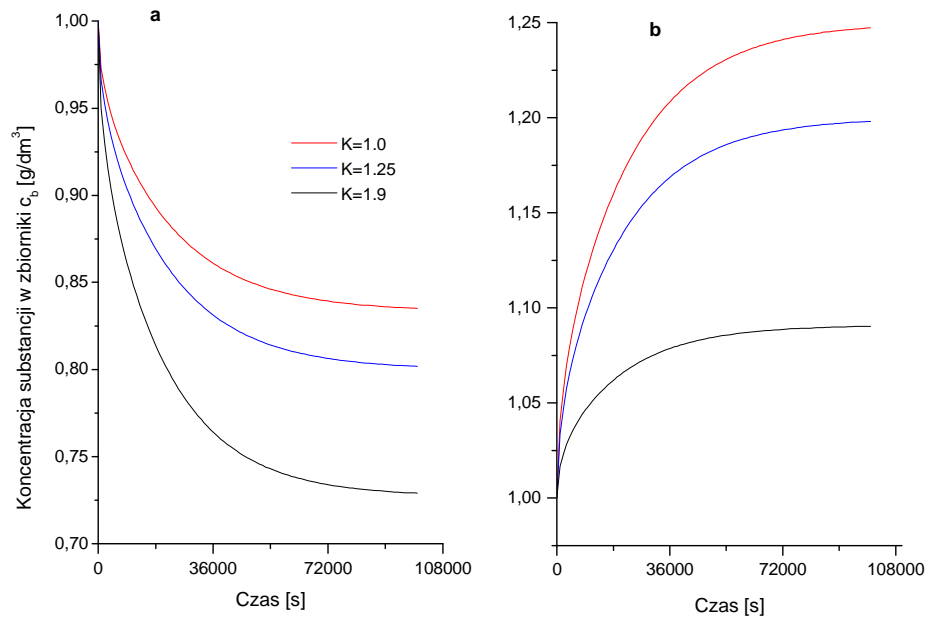
a) dyfuzja ze zbiornika do materiału porowatego: $c_{b0} = 1$, $c_0 = 0 \text{ g/dm}^3$

b) dyfuzja z materiału porowatego do zbiornika: $c_{b0} = 1$, $c_0 = 2 \text{ g/dm}^3$

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że współczynnik retardacji wpływa zarówno na intensywność procesu wymiany masy substancji pomiędzy zbiornikiem i próbką jak i na końcową wartość stężenia substancji rozpuszczonej w zbiorniku.

Wpływ współczynnika podziału powierzchniowego, odpowiedzialnego za obecność skoku koncentracji na granicy faz, na zmiany koncentracji soli w zbiorniku c_b przedstawiono na rys. 3.10. Wartości współczynnika K przyjęto równe 1.0, 1.25 i 1.9 zakładając, że koncentracja w cieczy w zbiorniku nie jest wyższa niż koncentracja w cieczy porowej i przyjmując $D = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ i $R = 1$.

Współczynnik skoku koncentracji podobnie jak współczynnik retardacji wpływa zarówno na intensywność procesu dyfuzji jak i na końcową wartość stężenia.



Rys. 3.10. Ewolucja koncentracji soli w zbiorniku dla różnych wartości współczynnika podziału K

a) dyfuzja ze zbiornika do materiału porowatego: $c_{b0} = 1$, $c_0 = 0$ g/dm³

b) dyfuzja z materiału porowatego do zbiornika: $c_{b0} = 1$, $c_0 = 2$ g/dm³

Rozdział 4. Metody badań eksperymentalnych

Badania eksperymentalne zrealizowane w ramach pracy przeprowadzono wykorzystując specjalnie zaprojektowane i wykonane w Instytucie Mechaniki i Informatyki Stosowanej UKW układy pomiarowe.

Biorąc pod uwagę cel pracy, wyniki analizy literaturowej oraz względy praktyczne, tzn. prostotę, realizowalność a także możliwości zbadania pełnego zestawu parametrów hydrożeli, opracowano procedury eksperymentalne oraz zbudowano stanowiska badawcze do wyznaczania własności mechanicznych, przepuszczalności, parametrów transportu oraz sprzężonych właściwości chemo-mechanicznych.

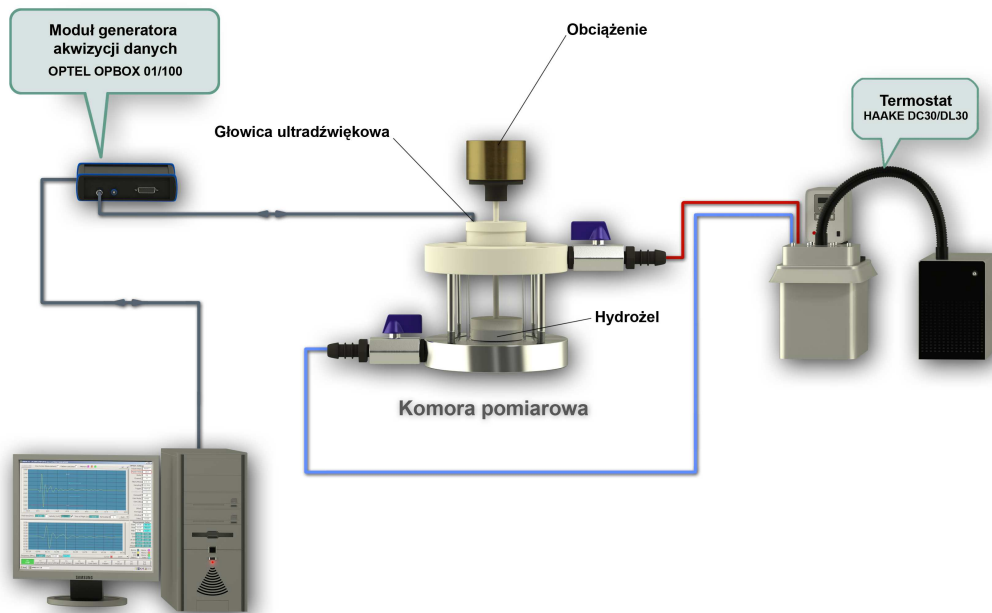
4.1. Metody badań własności mechanicznych i przepuszczalności hydrożeli

Badania mechaniczne i reologiczne hydrożelu polimerowego PVA przeprowadzono w testach jednoosiowego ściskania ze swobodną powierzchnią boczną walcowych próbek. Na podstawie danych z rejestracji przemieszczeń w kierunku osiowym w testach bez odsączania wyznaczono moduł Younga (E) bez odsączania. Wykorzystując pomiar pełzania wyznaczono dwie stałe sprężyste z odsączaniem: moduł Younga (E_s) i stałą Poissona (ν_s) oraz przepuszczalność hydrauliczną (K).

4.1.1. Opis stanowiska pomiarowego

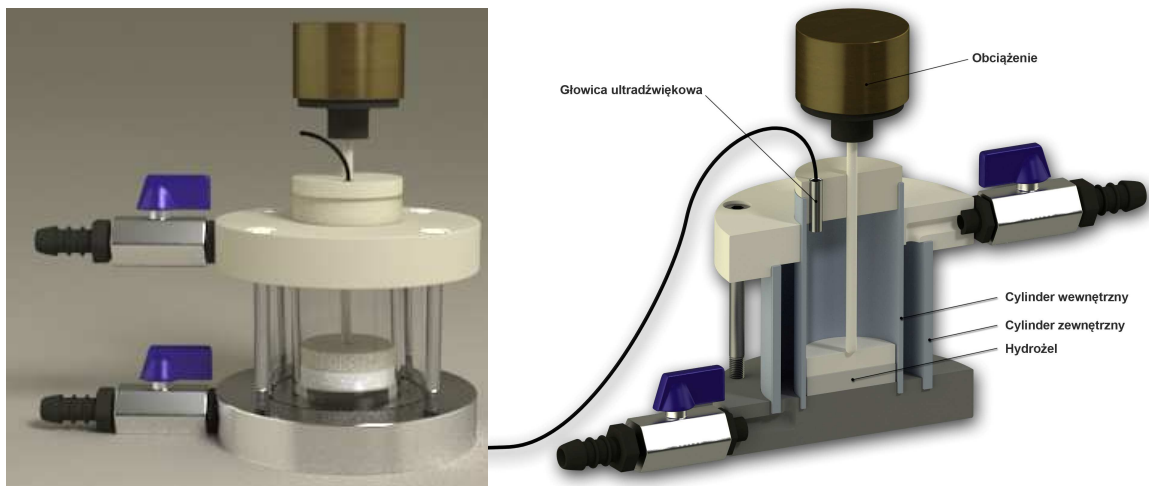
W skład układu przedstawionego na rys. 4.1 wchodzi następujące elementy:

- termicznie stabilizowana komora pomiarowa z układem do obciążania próbek,
- moduł generatora impulsów falowych i akwizycji danych OPBOX 01/100, firmy OPTTEL,
- komputer PC,
- termostat DC 30/DL30, firmy HAAKE.



Rys. 4.1. Schemat układu pomiarowego dla prób mechanicznych

Na rys. 4.2 przedstawiono widok oraz przekrój komory pomiarowej, na którym pokazano szczegółowe rozwiązania konstrukcyjne.



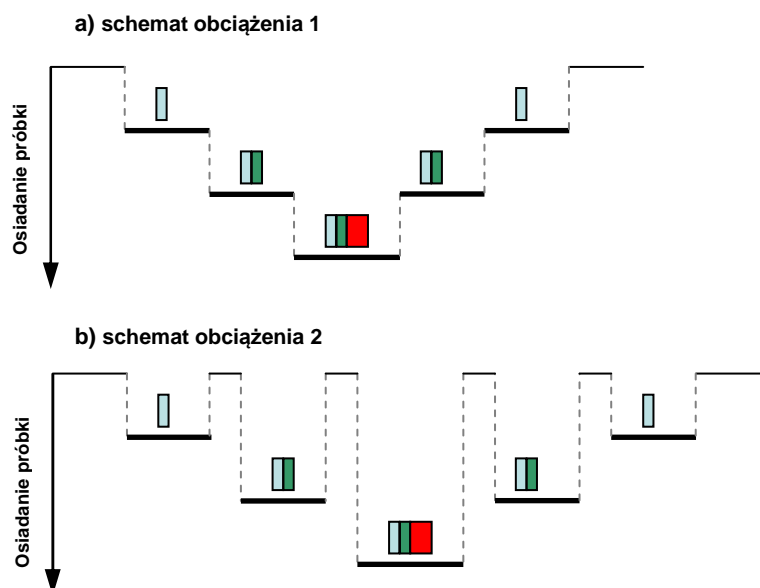
Rys. 4.2. Widok oraz przekrój komory pomiarowej stosowanej w testach mechanicznych

Komora pomiarowa składa się z dwóch cylindrów (pierścieni) wykonanych z PMMA - wewnętrznego o średnicy wewnętrznej 40 mm, w którym umieszczona jest próbka hydrożelu oraz zewnętrznego o średnicy wewnętrznej 70 mm spełniającego rolę zewnętrznej ścianki dla płaszcza wodnego znajdującego się w przestrzeni pomiędzy cylindrami w celu utrzymania stałej temperatury. Szczegóły rozwiązania płaszcza wodnego przedstawia przekrój na rys. 4.2.

W testach mechanicznych na próbce umieszcza się nieprzepuszczalną płytkę przylegającą do powierzchni próbki. Na płytce opiera się szkielet (pręt z podstawą) poprzez, który obciążenie przenoszone jest na próbkę. Wartość przemieszczenia górnej podstawy próbki rejestrowana jest za pomocą ultradźwiękowej metody echa z wykorzystaniem modułu generacji danych OPBOX podłączonego z komputerem PC. Komora pomiarowa połączona jest z termostatem utrzymującym stałą kontrolowaną temperaturę.

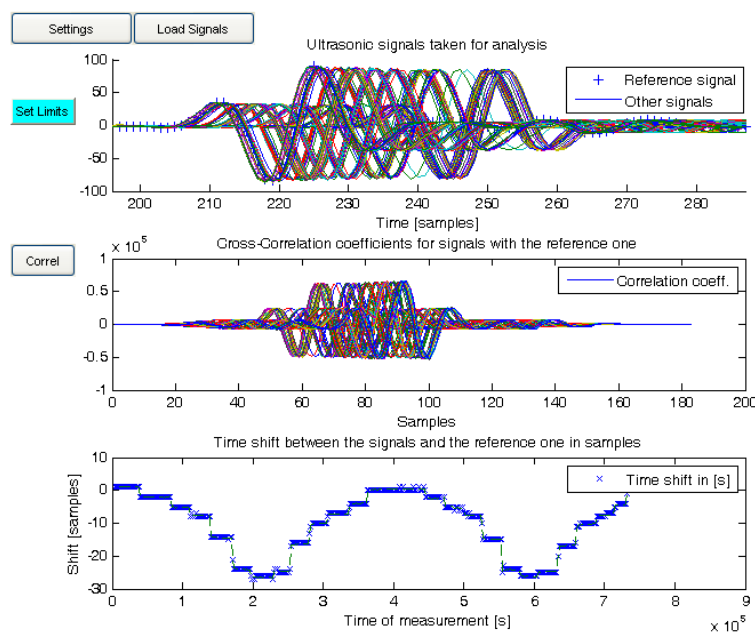
4.1.2. Test ściskania bez odsączenia

Testy ściskania bez odsączenia prowadzono stosując obciążanie lub odciążanie górnej podstawy cylindrycznej próbki z jednoczesną rejestracją jej przemieszczenia. Powierzchnia boczna próbki jest nieizolowana (możliwa jest przez nią wymiana płynu) i może się swobodnie przemieszczać. Rejestracja przemieszczeń natychmiast po przyłożeniu lub zdjęciu obciążenia przy niskiej przepuszczalności hydrożelu zapewnia, że spełnione są warunki testu bez odsączenia. Obciążanie próbki hydrożelu odbywa się według dwóch różnych schematów pokazanych na rys 4.3. Według schematu 1 (rys. 4.3 a) próbka poddawana jest rosnącemu obciążaniu a następnie stopniowemu odciążaniu. Według schematu 2 (rys. 4.3 b) próbka przed każdym zwiększeniem lub zmniejszeniem obciążenia jest całkowicie odciążana. W celu wyeliminowania szczeliny pomiędzy podstawami próbki a elementami komory (od dołu podstawa, od góry płytka, na której stosuje się obciążenie) badana próbka hydrożelu była wstępnie obciążana stałym ciężarkiem o masie 0.6 kg.



Rys. 4.3. Schematy obciążania próbki w próbie ściskania bez odsączenia

Badania modułu Younga bez odsączenia prowadzone były w możliwie krótkich kilkusekundowych przedziałach czasu, aby spełnić założenie pomijalnej roli wymiany wody z lub do porów hydrożelu podczas obciążania i odciążania próbki. Temperatura wody, w której prowadzono eksperyment wynosiła ok. 25 °C. Przeszczenie górnej podstawy próbki wyznaczane było za pomocą ultradźwiękowej metody echa z wykorzystaniem głowicy ultradźwiękowej o częstotliwości głównej 5 MHz, umieszczonej w górnej pokrywie komory (p. rys. 4.2). Przeszczenie wylicza się na podstawie zmiany czasu przejścia (przesunięcie sygnału) fali ultradźwiękowej w płynie nad próbkę przy znanej prędkości fali. Wartości tego czasu uzyskano wykorzystując korelacje pomiędzy sygnałem referencyjnym (tj. dla próbki nieobciążonej) a sygnałem w aktualnej konfiguracji próbki. Do wyznaczenia współczynnika korelacji oraz czasu przesunięcia sygnału (*time shift*) w stosunku do sygnału referencyjnego wykorzystano własny program OPTEL_ZEL napisany w środowisku Matlab z wykorzystaniem graficznego interfejsu użytkownika (GUI-GUIDE). Przykładowe okno przedstawiające zastosowanie programu do wyznaczania przesunięcia sygnału pokazano na rys 4.4.



Rys. 4.4. Okno interfejsu graficznego programu OPTEL_ZEL

Obsługa programu polega na ustawieniu parametrów wejściowych w tym: częstotliwości próbkowania, częstotliwości głowicy, wysokości próbki oraz interwału odczytu danych a następnie wczytaniu danych i wyborze zakresu analizowanego sygnału (ustalanego za pomocą kursorów poruszanych myszką). Obliczenie współczynnika korelacji oraz przesunięcia czasowego sygnałów względem sygnału referencyjnego następuje automatycznie po wciśnięciu przycisku Correl. Wartości współczynnika Younga wyznaczono z zależności odkształcenie - naprężenie przyjmując ważność prawa Hooke'a.

4.1.3. Test pełzania (jedno-osiowe ściskanie ze swobodną powierzchnią boczną z odsączaniem)

W teście pełzania próbka materiału poddana jest działaniu stałego w czasie obciążenia rozciągającego lub ściskającego w stałej temperaturze, a wielkością rejestrowaną jest zmiana w czasie wymiarów (przemieszczenia) próbki. Standardowe procedury prób pełzania są szczegółowo przedstawione m.in. w normach ASTM E-139, ASTM D-2990 i D-2991 (tworzywa sztuczne) oraz ASTM D-2294 (kleje). W przypadku materiałów porowatych, jakim są hydrożele deformacji szkieletu może towarzyszyć wypływ cieczy z materiału. Warunkiem wymiany cieczy jest przynajmniej częściowy brak izolacji powierzchni próbki. Wyznaczone w takim teście pełzania stałe sprężyste materiału porowatego jak moduł Younga i stała Poissona mają charakter stałych z odsączaniem. Dodatkowym parametrem wyznaczanym podczas testu ściskania materiałów porowatych może być przepuszczalność lub parametr z nią związany.

W literaturze dotyczącej materiałów porowatych spotyka się dwa rodzaje testów pełzania: ściskanie z ograniczoną powierzchnią boczną (tzw. test edometryczny – patrz rys.1.6 a) [5] oraz ściskanie ze swobodną powierzchnią boczną (patrz rys.1.6 b) [3, 75]. W obu przypadkach występuje swobodny ruch cieczy na zewnątrz materiału porowatego podczas obciążania próbki oraz ruch do wewnątrz próbki podczas odciażania. W przypadku ściskania z ograniczoną powierzchnią boczną przepływ cieczy następuje poprzez przepuszczalny dysk położony na powierzchni obciążanej próbki. W drugim rozważanym przypadku woda swobodnie wypływa w kierunku promieniowym, tj. poprzecznie do kierunku przykładanego obciążenia. Zakładając nieściśliwość polimerowego szkieletu i wody związanej w teście ściskania z ograniczoną powierzchnią boczną należy uznać, że zjawisko pełzania hydrożelu ma miejsce tylko ze względu na ruch cieczy swobodnej. Początkowo, odkształcenie jest ograniczone do obszaru blisko powierzchni, przez którą zachodzi wymiana i dyfunduje w głąb materiału podczas procesu pełzania. W stanie ustalonym, przepływ cieczy porowej ustaje, a odkształcenia stają się jednorodne i pozwalają na określenie modułów sprężystości szkieletu z odsączaniem.

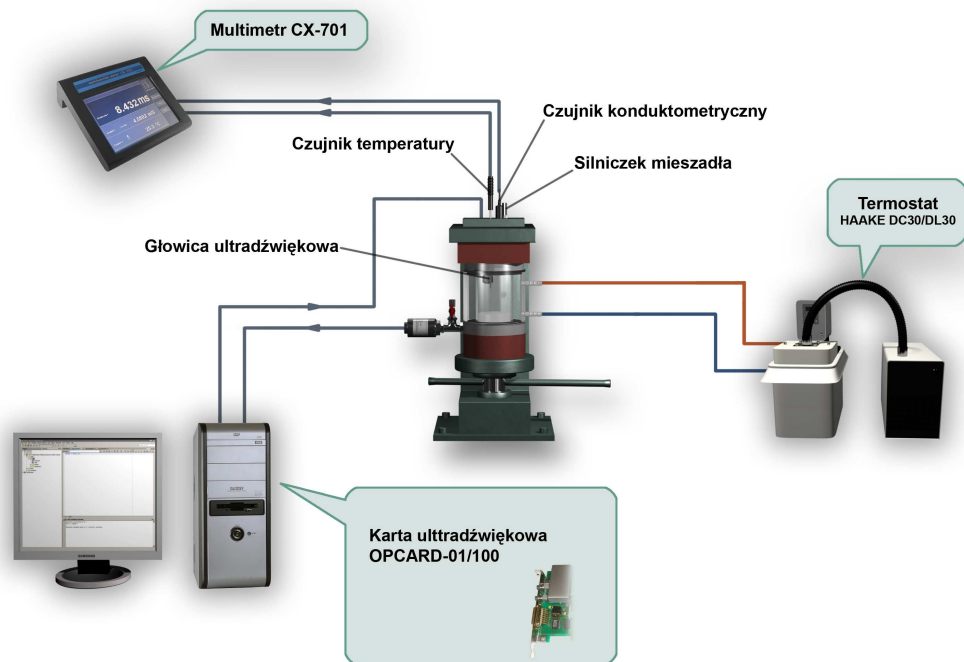
W realizowanych badaniach hydrożeli test pełzania prowadzono dla bocznie nieograniczonej próbki. Z uwagi na niską przepuszczalność hydrożelu obserwacje prowadzone były dla stosunkowo długich czasów, aby woda porowa mogła wypływać z porów na zewnątrz materiału porowatego. Próbki hydrożeli obciążane były ciężarkami o masie od 0.43 do 1.88 kg. Przemieszczenia próbki w czasie pod stałym obciążeniem były rejestrowane za pomocą metody ultradźwiękowej i analizowane z zastosowaniem programu OPTEL_ZEL, podobnie jak w teście bez odsączania.

4.2. Metody badania własności transportowych oraz chemo-mechanicznych

Badania własności transportowych i chemo-mechanicznych hydrożelu polimerowego PVA przeprowadzono w teście zbiornikowym, odpowiednio zmodyfikowanym do pomiaru własności chemo-osmotycznych oraz chemo-mechanicznych. W standardowym teście zbiornikowym na podstawie rejestracji zmian koncentracji w zbiorniku cieczy nad próbką wyznaczono współczynnik dyfuzji (D), retardacji (R) oraz powierzchniowy współczynnik podziału (K'). Wykorzystując zaś zainstalowany w układzie system do pomiarów ultradźwiękowych rejestrowano przemieszczenie i wyznaczano dwie stałe chemo-osmotyczne tj. przepuszczalność chemo-osmotyczną (k_c) i współczynnik ultrafiltracji (D_1) oraz dwie stałe sprężenia chemo-mechanicznego określające kolejno zależność naprężenia w materiale (γ) i ciśnienia porowego (d) od obciążenia chemicznego.

4.2.1. Opis stanowiska pomiarowego

Do wyznaczenia parametrów transportu oraz własności chemo-mechanicznych zbudowano i wykorzystano stanowisko pomiarowe przedstawione na rys. 4.5. W projekcie stanowiska oparto się na idei odpowiednio zmodyfikowanego stanowiska dla testu zbiornikowego dyfuzji, w którym dodatkowo zastosowano możliwość pomiaru deformacji próbki a także ewolucji własności sprężystych techniką ultradźwiękową oraz pomiar ciśnienia spod dna materiału porowatego.



Rys. 4.5. Schemat układu pomiarowego do badania własności transportowych oraz chemo-mechanicznych

W skład układu pomiarowego wchodzi:

- termicznie stabilizowana komora dyfuzji z mieszadłem i czujnikami temperatury, stężenia (metoda konduktometryczna) i głowicą ultradźwiękową
- Multimetr XC-701 firmy Elmetron służący do pomiaru koncentracji soli i temperatury, wyposażony we własny moduł akwizycji danych,
- czujnik ciśnienia D-10 P firmy Wika bezpośrednio połączony z komputerem rejestrującym dane pomiarowe,
- układ stabilizacji temperatury,
- komputer PC ,
- karta ultradźwiękowa OPCARD-01/100 firmy Optel, generująca sygnały impulsowe pobudzające głowicę ultradźwiękową i dokonująca akwizycji sygnałów echa.

Komora dyfuzji przedstawiona na rys. 4.6 złożona jest ze zbiornika – pierścienia o średnicy wewnętrznej 40 mm, w którym umieszcza się próbkę hydrożelu, nad którą znajduje się woda lub roztwór wody z solą w ilości 60 ml. W roztworze nad próbką (tzw. zbiorniku) umieszczone są: sonda konduktometryczna, czujnik temperatury, głowica ultradźwiękowa o częstotliwości 5 MHz oraz mieszadło napędzane z regulowanego zasilacza. Komora pomiarowa otoczona jest pierścieniem zewnętrznym o średnicy 70 mm, a przestrzeń pomiędzy pierścieniami wypełniona jest cieczą stabilizującą temperaturę pomiarów (25°C) za pomocą termostatu HAAKE DC 30/DL30.



Rys. 4.6. Widok komory pomiarowej

4.2.2. Standardowy test zbiornikowy

Test zbiornikowy jest wykorzystywany w celu określania współczynników transportu dyfuzyjnego i sorpcji. W zastosowanej metodzie niestacjonarnej wyznaczenie współczynnika dyfuzji odbywa się na drodze dopasowania krzywej teoretycznej, opisującej zmiany stężenia w zbiorniku, do wyników eksperymentalnych. Estymacja parametrów polega na porównaniu odpowiedzi modelu matematycznego z odpowiedzią badanego systemu, a jej wynikiem jest zbiór parametrów estymowanych, minimalizujących obraną funkcję błędu.

Badania eksperymentalne przeprowadzono wykorzystując opisane wcześniej stanowisko pozwalające prowadzić zbiornikowy test dyfuzji soli z cieczy do żelu. Pomiar stężenia i temperatury przeprowadzono za pomocą multimetru CX-701 i programu firmy ELMETRON z wykorzystaniem sondy konduktometrycznej, z automatycznym przeliczaniem przewodności roztworu na wartość koncentracji wybranej soli tj. chlorku sodu oraz chlorku potasu w temperaturze 25⁰C.

4.2.3. Chemo-mechaniczny test zbiornikowy

Chemo-mechaniczny test zbiornikowy jest bezpośrednim rozszerzeniem standardowego testu zbiornikowego wykorzystywanego do badań materiałów niedeformowalnych (p. 4.2.2). Test ten został wzbogacony o pomiar przemieszczenia górnej podstawy próbki oraz ciśnienia porowego na dnie próbki.

Podczas trwania eksperymentu chemo-mechanicznego prowadzono akwizycję następujących danych:

- pomiar deformacji za pomocą karty ultradźwiękowej i programu OPCARD ver 1.4.27 firmy OPTTEL
- pomiar ciśnienia za pomocą manometru i programu VIKA. EasyCom ver 2.3.1 firmy VIKA

Analizę sygnału ultradźwiękowego przeprowadzono za pomocą opisanego wcześniej programu OPTTEL_ZEL.

Rozdział 5. Materiały i wyniki badań eksperymentalnych

5.1. Materiały do badań

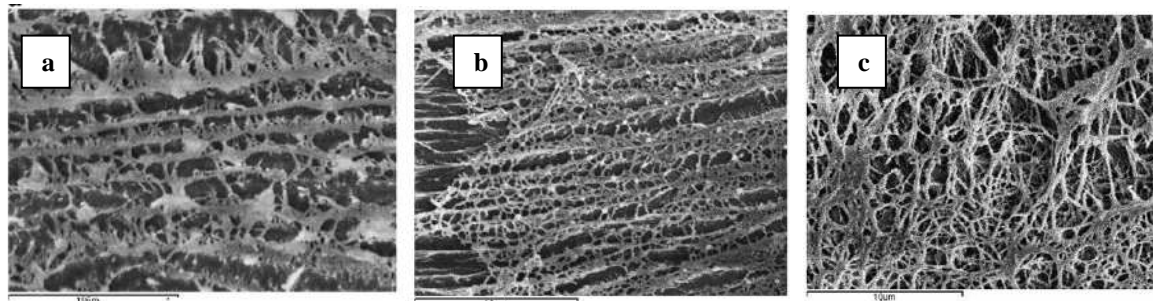
W pracy badano doświadczalnie cztery rodzaje hydrożeli polimerowych wytworzonych na bazie poli(alkoholu winylowego) o ciężarze cząsteczkowym PVA od 146 000 do 186 000 i stopniu hydrolizy 99 %. Hydrożele zostały wytworzone w Zakładzie Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, kierowanym przez prof. dr hab. inż. Mirosławę El Fray, zgodnie z procedurą opisaną w zgłoszeniu patentowy o numerze P 378849 [34]. Wyjściowo użyto 22 lub 25 procentowy roztwór PVA. Wykaz materiałów i ich podstawową charakterystykę przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Zestawienie badanych materiałów hydrożelowych

Symbol materiału	Procentowa zawartość PVA	Domieszka
H-4A	25% PVA	brak
H-4B	25% PVA	5% kwas glukonowy
H-5A	22% PVA	brak
H-5B	22% PVA	5% kwas glukonowy

Hydrożele zostały usieciowane fizycznie metodą cyklicznego zamrażania i odmrażania. Dodatkowo w celu poprawy właściwości mechanicznych wybrane hydrożele zostały chemicznie usieciowane kwasem glukonowym w ilości 5 %. Sposób otrzymywania próbek hydrożelowych polegał na przygotowaniu w kolbie trój-szyjnej roztworu poli(alkoholu winylowego) zawierającego 22 lub 25 części wagowych PVA. Obok materiałów bez dodatku przygotowano roztwór z dodatkiem odpowiedniej ilości (5 części wagowych) środka sieciującego – kwasu glukonowego. Mieszanina ogrzewana była do temperatury 90⁰C i w takich warunkach mieszana przez okres od 12 do 16 godzin. Następnie za pomocą strzykawki roztwory umieszczano w teflonowych formach o średnicy 40 mm. W kolejnym etapie roztwory poddane były cyklem zamrażania i odmrażania. Zamrażanie odbywało się w temperaturze -20⁰C przez okres od 10 do 24 godzin. Odmrażanie prowadzone było w temperaturze od 18 do 20⁰ przez okres od 4 do 24 godzin. Liczba następujących po sobie cykli zamrażania i odmrażania wynosiła od 4 do 14. Po 3 cyklach zamrażania i odmrażania hydrożele wyciągane były delikatnie z formy i umieszczane na 15 do 30 minut w wodzie, po czym ponownie umieszczane w formie [34].

Jak wykazały badania hydrożeli za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego [35] hydrożele na bazie PVA charakteryzują się strukturą porowatą, rys. 5.1, która zmienia się w zależności od ilości powtarzanych cykli zamrażanie-odmrażanie. Wymiary porów dla hydrożeli po 9 cyklach odmrażania-zamrażania wynoszą od 1 do 2 μm .



Rys. 5.1. Zdjęcia z SEM a) PVA po 9 cyklach zamrażania i odmrażania; b) PVA z dodatkiem kwasu glukonowego po 9 cyklach zamrażania-odmrażania; c) PVA z dodatkiem kwasu glukonowego po 7 cyklach zamrażania-odmrażania [35]

W testach wytrzymałościowych na rozciąganie prowadzonych w powietrzu i wykonanych na maszynie Instron MTS QTest\10 wykazano, iż próbki hydrożelowe 25% PVA posiadały moduł Younga w granicach od 7.23 do 14.09 MPa przy odkształceniach ok. 60% [33].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania chemo-mechaniczne materiałów hydrożelowych w pełni nasyconych wodą destylowaną w komorze wypełnionej kolejno solą fizjologiczną (stężenie NaCl 0.9 % tj. 0.15 mol/dm³), jedno i dwumolowym roztworem chlorku sodu (1M NaCl, 2M NaCl)¹ oraz jedno i dwumolowym roztworem chlorku potasu (1M KCl, 2M KCl). Wszystkie pomiary prowadzone były w temperaturze 25⁰C.

Dla wyznaczania własności chemo-mechanicznych i mechanicznych badanych hydrożeli wykonano od 2 do 5 powtórzeń dla każdej próbki z czterech rodzajów materiału hydrożelowego. Na tej podstawie obliczono średnią oraz odchylenie standardowe. Z uwagi na proces starzenia się próbek oraz widoczną biodegradację materiału (pojawianie się pleśni na próbkach) w niektórych przypadkach został zaakceptowany tylko jeden pomiar jako wynik końcowy.

¹ Zapis 1M KCl, 1M NaCl itp. jest równoważny z zapisem 1mol/dm³

5.2. Wyniki badań mechanicznych

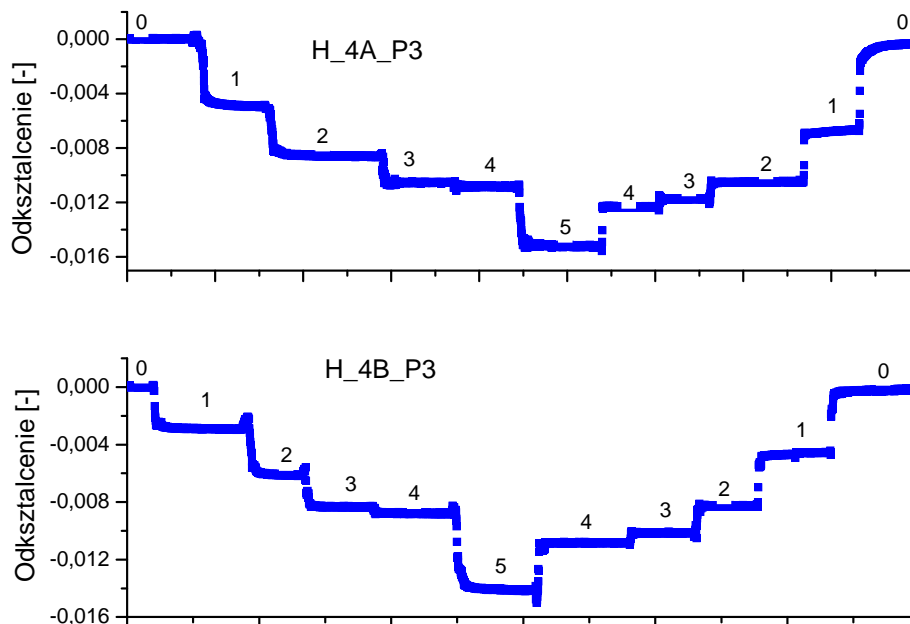
Pomiar własności mechanicznych przeprowadzono dla 4 rodzajów materiałów, których próbki scharakteryzowano w tabeli 5.2. Próbki przed każdym badaniem obciążane były stałym ciężarem o masie 0.6 kg. Badania prowadzono w komorze wypełnionej wodą destylowaną o temperaturze ok. 25°C. Pomiary mechaniczne prowadzono według dwóch omówionych wcześniej schematów obciążanie-odciążanie (rys. 4.3). Dla każdej próbki wykonano od 2 do 5 powtórzeń testów.

Tabela 5.2. Zestawienie i charakterystyka próbek hydrożelowych do badań mechanicznych

Symbol próbki hydrożelowej	Procentowa zawartość PVA	Domieszka	Wysokość próbki h [mm]	Średnica próbki D [mm]
H-4A_P3	25% PVA	Brak	12.47±0.07	37.75±0.18
H-4B_P3	25% PVA	5% kw. glukonowy	12.77±0.23	37.51±0.06
H-5A_P3	22% PVA	Brak	16.02±0.14	36.80±0.13
H-5B_P3	22% PVA	5% kw. glukonowy	12.43±0.37	36.82±0.20

5.2.1. Wyniki badań dla testów ściskania bez odsączania

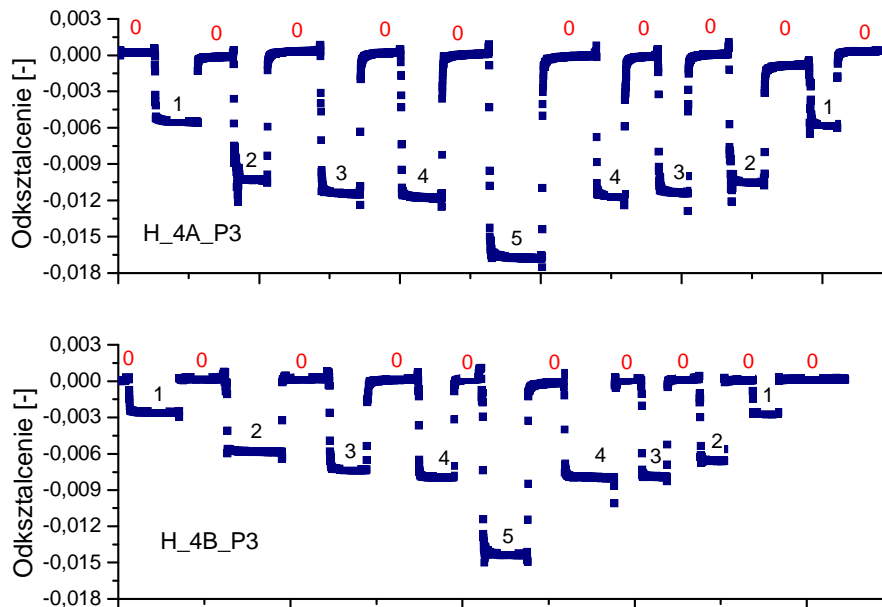
Na rysunku 5.2 przedstawiono wykresy zmiany odkształcenia pod wpływem zmiennego obciążenia według schematu obciążenia 1 dla próbek hydrożelowych o wyjściowym stężeniu 25% oraz dodatkowo domieszkowanych kwasem glukonowym (tylko próbki oznaczone symbolem H_4B).



Rys. 5.2. Wykres zmiany odkształcenia pod obciążeniem dla 25% PVA wg schematu obciążenia 1. Obciążenia: 1-0.43 kg, 2-0.87 kg, 3-1.08 kg; 4-1.15 kg; 5-1.88 kg

Z przedstawionych wykresów wynika, iż przy maksymalnym obciążeniu ciężarkiem numer 5 o masie 1.88 kg (tj. sile 18.4 N) maksymalne odkształcenie dla żelu H_4A_P1 wynosi 1.5 %, a dla żelu H_4B_P2 1.4 %.

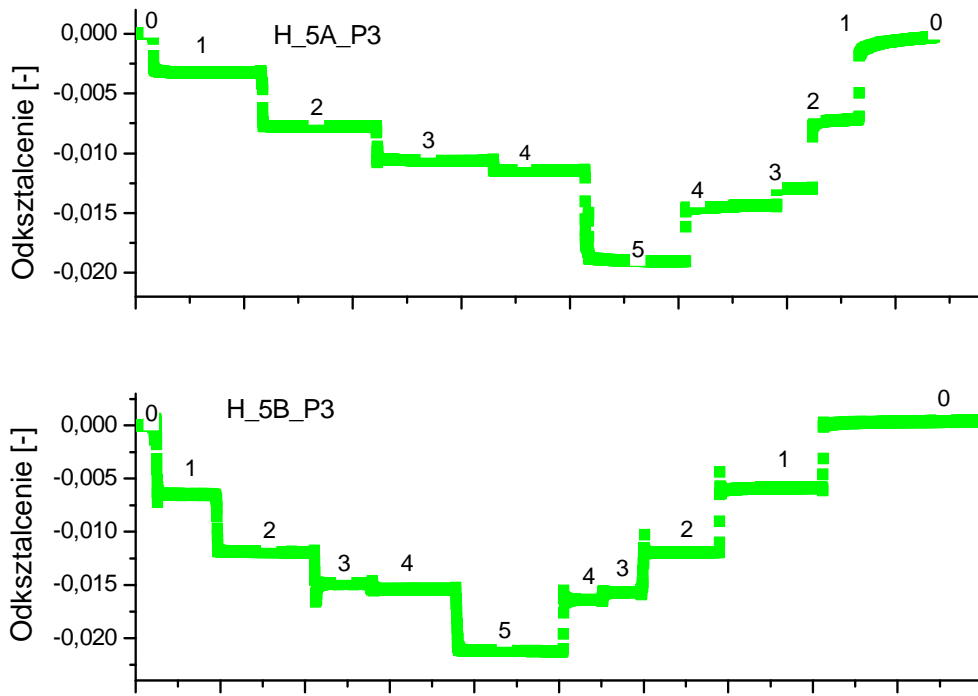
Na rysunku 5.3 przedstawiono wyniki dla tych samych materiałów badanych zgodnie ze schematem obciążanie/odciążanie 2.



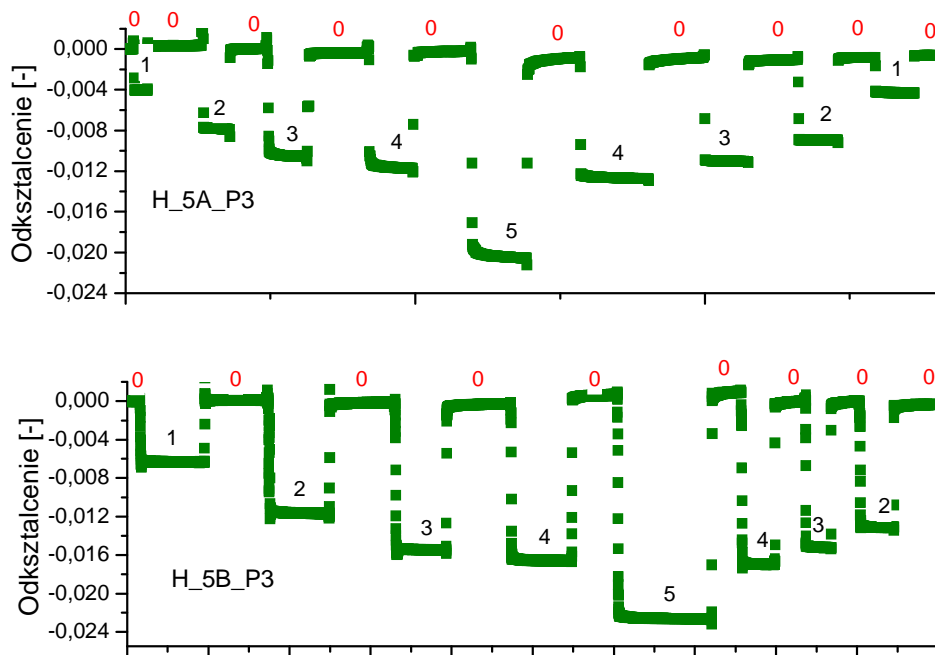
Rys. 5.3. Wykres zmiany odkształcenia pod obciążeniem dla 25% PVA wg schematu obciążenia 2. Obciążenia: 1-0.43 kg, 2-0.87 kg, 3-1.08 kg; 4-1.15 kg; 5-1.88 kg

Przy maksymalnym obciążeniu (18.4 N) odkształcenie maksymalne dla żeli H_4A-P3 oraz H_4B_P3 wynosi kolejno: 1.7 % oraz 1.5%.

Na rysunkach 5.4 oraz 5.5 przedstawiono wyniki dla materiałów o stężeniu PVA 22%. Maksymalne odkształcenie jakie zanotowano dla materiału H_5A_P3 przy obciążeniu 1.88 kg (tj. 17.3 kPa) wynosi 1.9 % w schemacie obciążenia 1 oraz 2 % w schemacie 2. W przypadku żeli H_5B_P3 maksymalne odkształcenie w dwóch schematach obciążania wynosi kolejno 2.1 % oraz 2.3%.

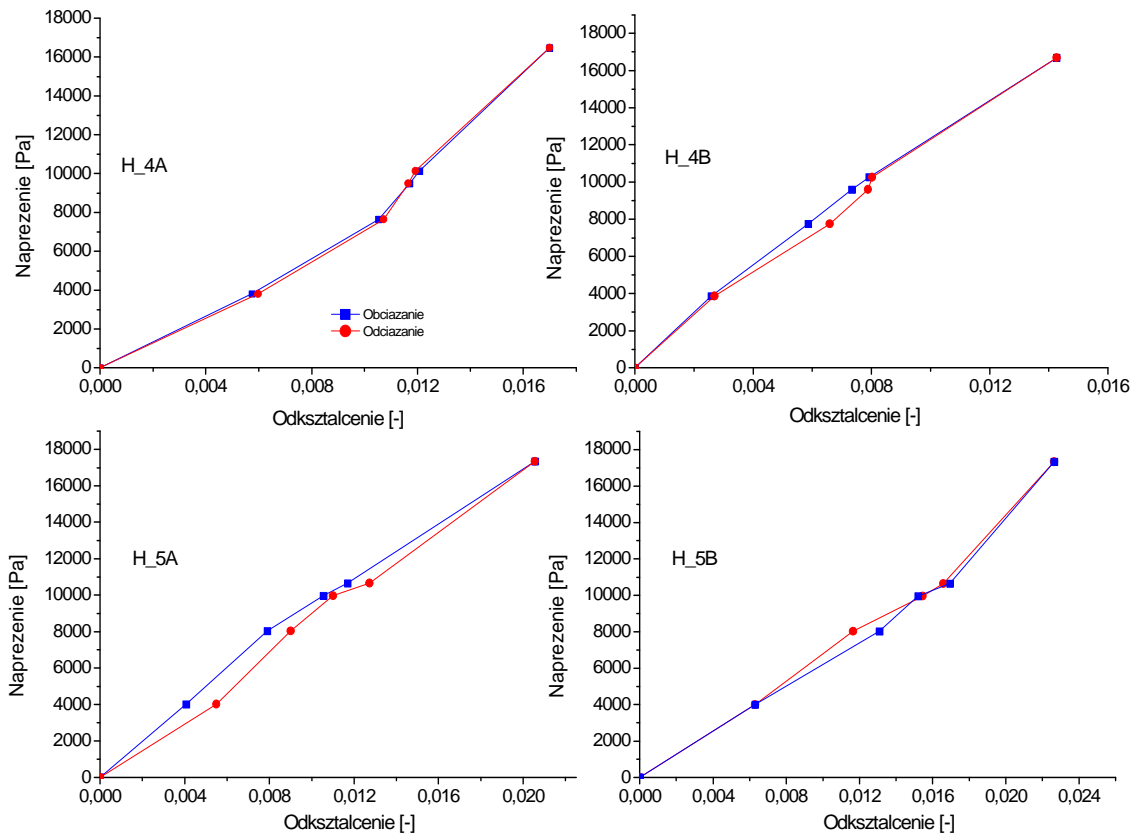


Rys. 5.4 Wykres zmiany odkształcenia pod obciążeniem dla 22% PVA wg schematu 1.
Obciążenia: 1-0.43 kg, 2-0.87 kg, 3-1.08 kg; 4-1.15 kg; 5-1.88 kg



Rys. 5.5. Wykres zmiany odkształcenia pod obciążeniem dla 22% PVA wg schematu 2.
Obciążenia: 1-0.43 kg, 2-0.87 kg, 3-1.08 kg; 4-1.15 kg; 5-1.88 kg

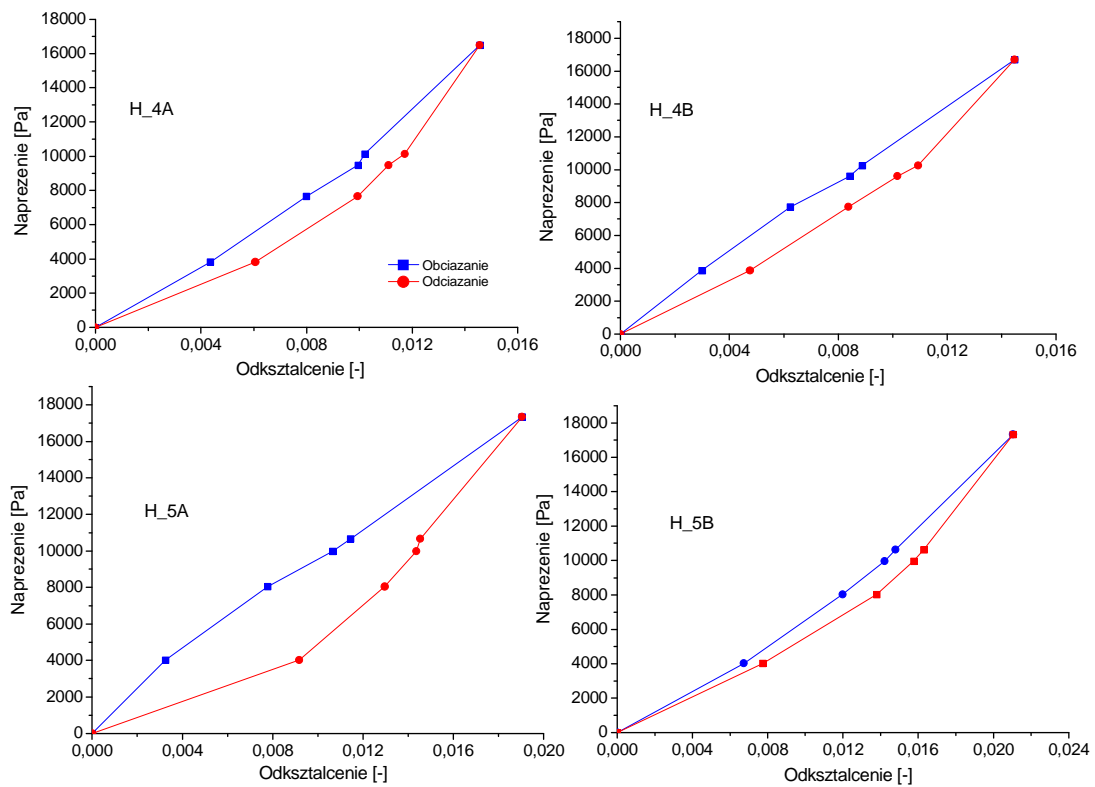
Na wykresach 5.6 przedstawiono wykresy zależności naprężenie-odkształcenie dla pełnego cyklu badań bez odsączania dla wszystkich testowanych materiałów hydrożelowych wg schematu obciążenia 1.



Rys. 5.6. Zebrane wyniki zależności naprężenie-odkształcenie dla pełnego cyklu 1

Z przedstawionych wykresów wynika, iż w badanym zakresie zależności naprężenie-odkształcenie mają w przybliżeniu liniowy charakter, jakkolwiek posiadają różny przebieg. We wszystkich przypadkach przy tym samym naprężeniu wartości odkształceń są wyższe dla procesu odciażania niż dla obciążania.

Na rys. 5.7 przedstawiono analogiczne wyniki zależności naprężenie-odkształcenie wyznaczone na podstawie cyklu obciążanie-odciążanie wg schematu 2. We wszystkich przypadkach przy tym samym naprężeniu wartości odkształceń są wyższe dla procesu odciażania niż dla obciążania, a różnice te są większe w stosunku do wyników otrzymanych w schemacie obciążania 1.



Rys. 5.7. Zebrane wyniki zależności naprężenie-odkształcenie dla pełnego cyklu 2

W tabeli 5.3 zestawiono wyniki wyznaczonych wartości modułów Younga bez odsączania dla obu schematów obciążania oraz wszystkich czterech rodzajów próbek hydrożelowych.

Tabela 5.3. Wartości modułów Younga bez odsączania hydrożeli PVA

Max obciążenie [N]		Moduł Younga E [MPa]			
		SCHEMAT 1		SCHEMAT 2	
		obciążanie	odciążanie	obciążanie	odciążanie
H_5A	11.32	0.885±0.037	0.750±0.030	0.940±0.014	0.897±0.023
	18.43	0.888±0.024	0.888±0.025	0.867±0.024	0.882±0.037
H_5B	11.32	0.700±0.013	0.633±0.020	0.677±0.025	0.672±0.036
	18.43	0.781±0.024	0.750±0.023	0.739±0.011	0.738±0.010
H_4A	11.32	0.924±0.037	0.866±0.040	0.831±0.016	0.783±0.055
	18.43	0.970±0.037	0.971±0.039	0.913±0.046	0.903±0.060
H_4B	11.32	0.989±0.025	0.908±0.049	1.00±0.00	0.929±0.100
	18.43	1.00±0.000	0.988±0.025	1.00±0.00	0.940±0.085

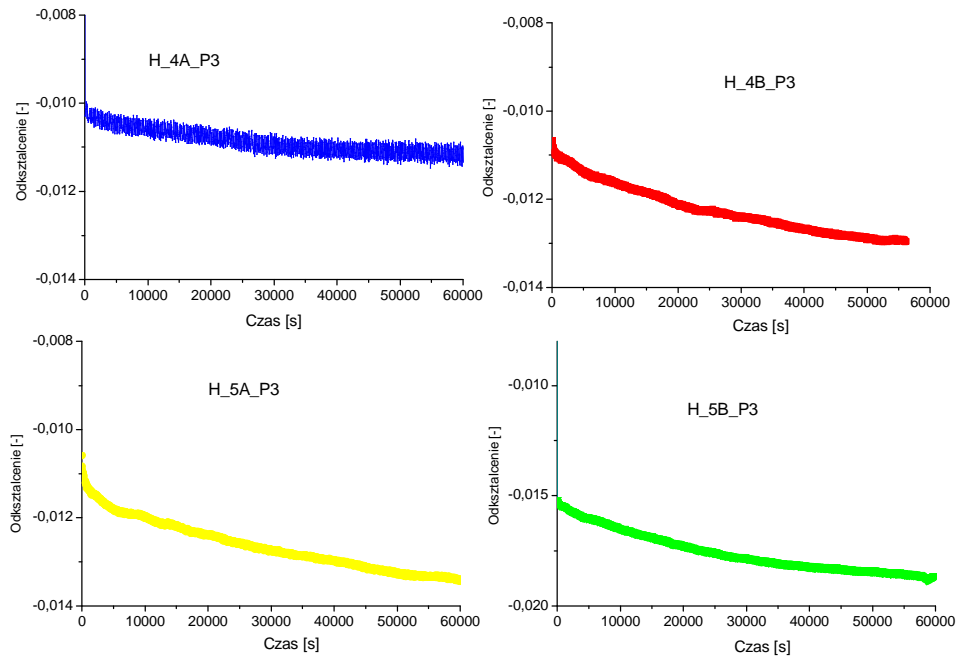
Uzyskane rezultaty pokazują, iż zarówno koncentracja polimeru PVA jak i domieszkowanie polimeru kwasem glukonowym w trakcie sieciowania istotnie wpływa na wartości modułu Younga bez odsączania. Zgodnie z oczekiwaniem wartość modułu Younga wzrasta ze wzrostem koncentracji. Dodanie kwasu glukonowego w przypadku hydrożeli 22% powoduje obniżenie wartości modułu Younga o ok. 20%, a w przypadku hydrożeli z 25% PVA moduł Younga wzrasta o ok. 7 %. Różne wyniki badań z testu ściskania bez odsączania mogą mieć źródło w defektach próbek – obserwowanych pustkach powietrznych, defektach sieci polimerowej oraz niejednorodnościach, jakie występują pomiędzy poszczególnymi próbkami. Przeprowadzone badania wskazują, iż wybór schematu obciążanie – odciążanie ma wpływ na wartości modułów Younga. W większości przypadków większe wartości modułów obserwuje się dla obciążania wg schematu 1. Wyjątkiem jest żel H_5A_P3, który posiadał najszerszą pętlę histerezy w obu schematach obciążenia.

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż w zakresie zastosowanych obciążeń wielkość obciążenia nie wpływa zasadniczo na wartość modułu Younga podczas obciążania wg schematu 1 i hydrożel zachowuje się wówczas w przybliżeniu liniowo sprężysto. Podczas odciążania wg schematu 2 w większości przypadków wzrost obciążenia powoduje lokalnie wzrost modułu Younga. Jednocześnie obserwuje się wyraźnie obecność histerezy, co oznacza, że w cyklach obciążania i odciążania nie uzyskuje się takich samych modułów Younga.

Warto zauważyć, że przedstawione wyniki pomiarów modułów Younga bez odsączania np. 0.9 MPa dla 22% PVA oraz 1 MPa dla 25% PVA uzyskano przy odkształceniu ok. 0.2 %, podczas gdy w testach wytrzymałościowych na rozciąganie prowadzonych w powietrzu, próbki hydrożelowe 25% PVA posiadały moduł Younga w granicach od 7.23 do 14.09 MPa przy odkształceniach ok. 60% [33].

5.2.2. Wyniki testów pełzania (ściskania z odsączeniem)

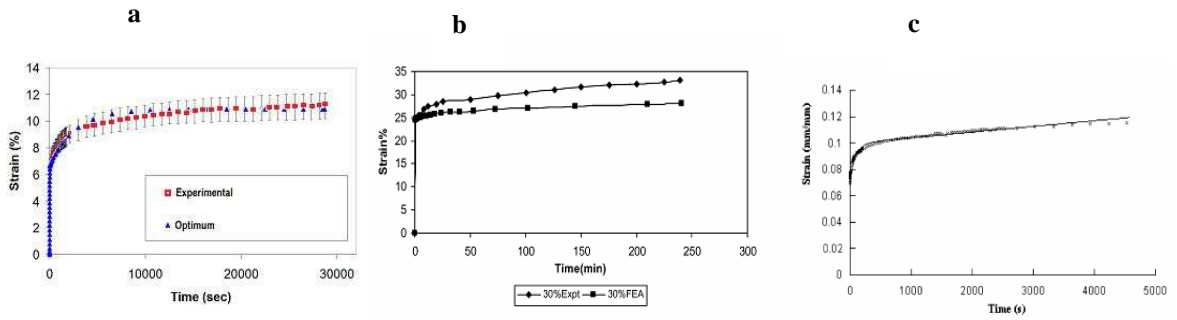
Przykładowe wyniki testów pełzania hydrożelu pod stałym obciążeniem 11.3 N, przeprowadzonych zgodnie z procedurą opisaną w p. 4.1.3, przedstawiono na rysunku 5.8. Wstępnie próbki były obciążane stałym ciężarem o masie 0.6 kg i miało to na celu zapewnienie przylegania próbek do nieprzepuszczalnych podstaw (dolnej i górnej).



Rys. 5.8. Wyniki testów pełzania badanych hydrożeli

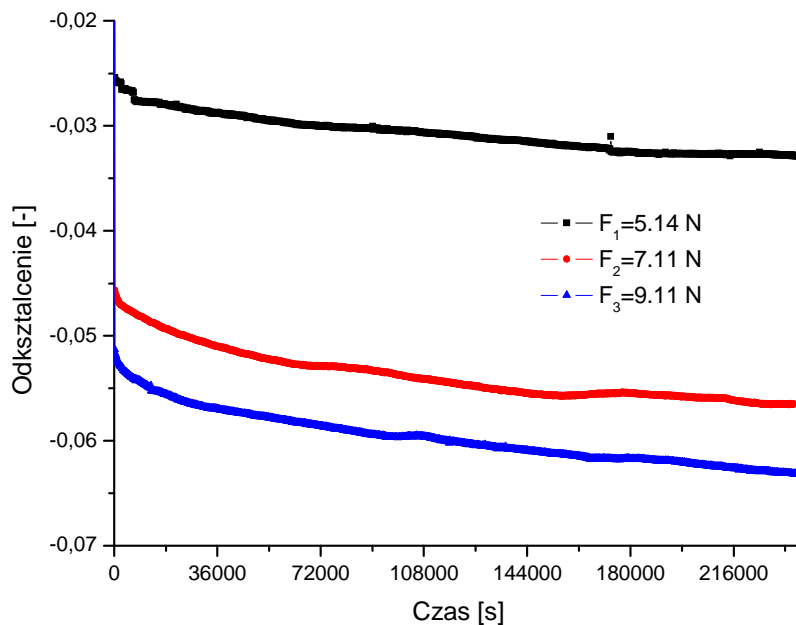
Odkształcenie rejestrowane w teście pełzania jest sumą dwóch składowych. Pierwsza obserwowana natychmiast po przyłożeniu obciążenia (dla $t = 0^+$) reprezentuje odkształcenie, podczas którego nie występuje wpływ cieczy na zewnątrz materiału hydrożelowego. Druga składowa jest odpowiedzialna za procesy reologiczne, którym towarzyszy wpływ cieczy z hydrożelu na zewnątrz materiału porowatego. Na podstawie pierwszej składowej można określić moduł Younga (E) bez odsączenia. Współczynnik Poissona, w takim przypadku przyjmuje się równy 0.5, podobnie jak dla materiału nieściśliwego. Na podstawie drugiej składowej można określić moduł Younga (E_s) i współczynnik Poissona (ν_s) z odsączeniem oraz parametr przepuszczalności hydraulicznej (K). Z przedstawionych krzywych wynika, iż maksymalne odkształcenia rejestrowane w teście pełzania dla materiału 22% PVA wynoszą ok. 2.5 % a dla materiału 25% PVA ok. 1.3%. Pomimo długiego czasu prowadzenia eksperymentu, odkształcenie nie osiąga stałej wartości. Z przeglądu literaturowego wynika, iż jest to cecha obserwowana dla hydrożeli PVA, a także dla innych polimerowych materiałów hydrożelowych. Potwierdza to zestawienie przykładowych wyników literaturowych

przedstawionych na wykresie 5.9, gdzie porównano wyniki uzyskane dla hydrożeli PVA [75, 114] oraz pHEMA [44].



5.9. Wyniki testów pełzania dla hydrożeli PVA (a,b) oraz pHEMA (c) [44, 75, 114]

Wykres 5.10 przedstawia przykładowe wyniki testu pełzania próbki hydrożelu H_5B_P3 w rezultacie różnego obciążenia. Masa ciężarka stanowiąca wstępne obciążenie wynosiła 0.2 kg, zaś obciążenie stanowiły siły $F_1 = 5.14$ N, $F_2 = 7.11$ N, oraz $F_3 = 9.11$ N.



Rys. 5.10. Krzywa pełzania hydrożelu H_5B_P3 dla różnych obciążeń

Zgodnie z oczekiwaniem ze wzrostem obciążenia wzrastają wartości odkształceń. Pomimo, że prędkość odkształcenia maleje z czasem to w żadnym z przypadków nie jest osiągnięta stała wartość odkształcenia.

5.3. Wyniki badań chemo-mechanicznych i transportowych

Własności chemo-mechaniczne i transportowe badanych hydrożeli wyznaczano na podstawie pomiarów wykonanych dla dwóch próbek każdego z materiałów, których charakterystykę oraz wymiary przedstawiono w tabeli 5.4. Badania prowadzono dla materiałów w pełni nasyconych, w komorze wypełnionej kolejno solą fizjologiczną (stężenie NaCl 0.9 % tj 0.15 mol/dm³), jedno i dwu-molowym roztworem chlorku sodu (1M NaCl, 2M NaCl) oraz jedno i dwumolowym roztworem chlorku potasu (1M KCl, 2M KCl). Pomiary prowadzono w temperaturze ok. 25⁰C.

Tabela 5.4. Zestawienie i charakterystyka próbek hydrożelowych do badań chemo-mechanicznych

Symbol próbki hydrożelowej	Procentowa zawartość PVA	Domieszka	Wysokość próbki h [mm]	Średnica próbki d [mm]
H-4A_P1	25% PVA	brak	9.60±0.17	37.52±0.10
H-4A_P2			10.36±0.15	37.92±0.09
H-4B_P1	25% PVA	5% kwas glukonowy	9.73±0.11	37.39±0.15
H-4B_P2			10.49±0.32	36.51±0.28
H-5A_P1	22% PVA	brak	9.00±0.14	36.25±0.18
H-5A_P2			8.20±0.07	36.27±0.08
H-5B_P1	22% PVA	5% kwas glukonowy	9.94±0.31	37.19±0.12
H-5B_P2			10.79±0.13	37.12±0.06

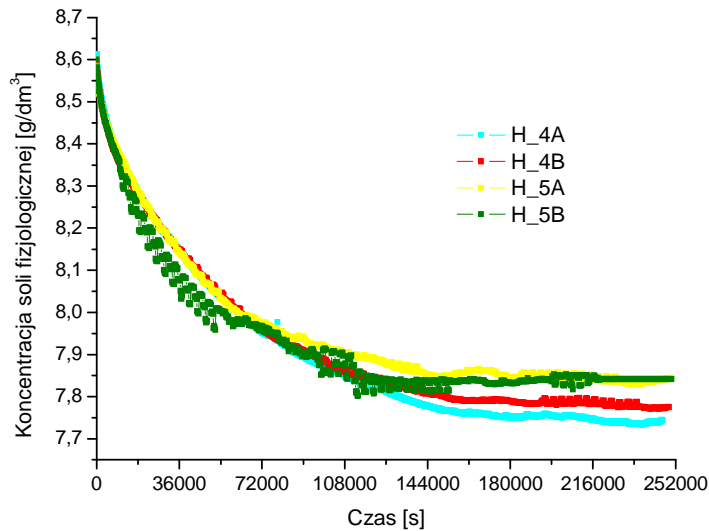
Z uwagi na fakt, że deformacje próbki są wyznaczone techniką ultradźwiękową przez pomiar dystansu pomiędzy przetwornikiem a górną podstawą próbki w tabeli 5.5 podano wartości prędkości propagacji podłużnej fali ultradźwiękowej w stosowanych roztworach soli. Badania zależności prędkości od stężenia wykorzystano dla wyznaczenia drogi z pomiaru przejścia fali w płynie znajdującym się w zbiorniku powyżej próbki, a pośrednio do wyznaczenia przemieszczenia górnej podstawy próbki.

Tabela 5.5. Zestawienie wartości prędkości propagacji fali w różnych cieczach

Rodzaj cieczy	Prędkość fali [m/s]	Temperatura cieczy [°C]
woda destylowana	1492	25.24
sól fizjologiczna	1506	25.20
1M NaCl	1564	25.75
2M NaCl	1628	25.40
1M KCl	1555	25.28
2M KCl	1592	25.12

5.3.1. Wyniki badań ewolucji koncentracji w zbiorniku

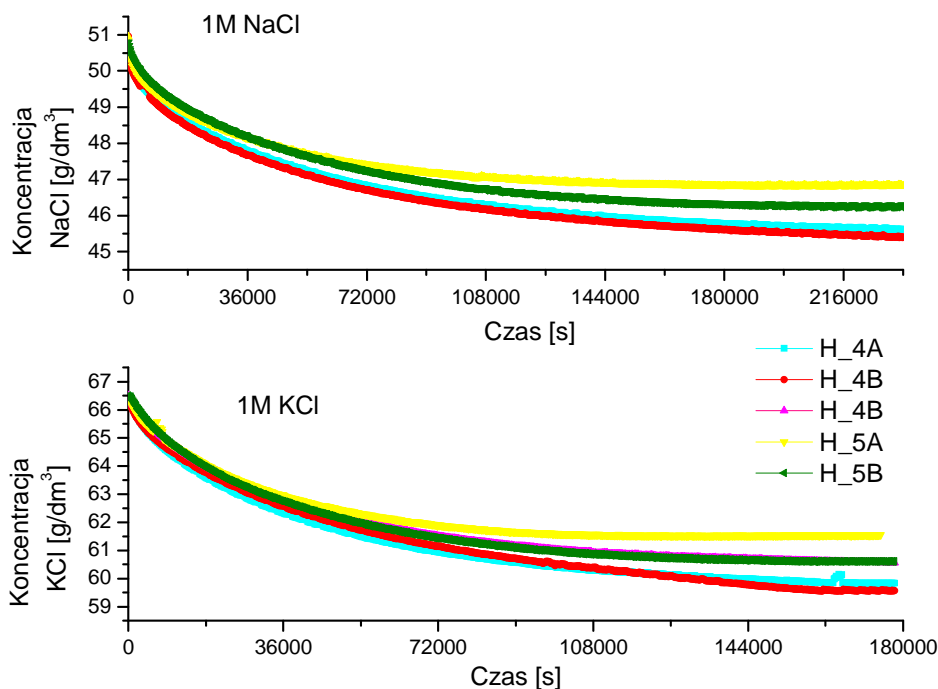
Proces wnikania soli do materiału hydrożelowego w teście zbiornikowym reprezentowany jest przez krzywą zmiany stężenia w zbiorniku w funkcji czasu. Na rysunku 5.11 przedstawiono, uzyskane z testów badanych hydrożeli PVA przykładowe przebiegi zmian koncentracji w zbiorniku wypełnionym solą fizjologiczną, której początkowe stężenie przeliczone na NaCl wynosi 0.15 mol/dm^3 .



Rys. 5.11. Zmiana koncentracji soli fizjologicznej w teście zbiornikowym

Z przedstawionych rezultatów można wnioskować, iż dla przebadanych hydrożeli intensywność wnikania soli w początkowej fazie jest zbliżona, a czas, po którym następuje stabilizacja koncentracji soli w zbiorniku dla poszczególnych materiałów wynosi ok. 40 h. Końcowe stężenie soli w 25% PVA wynosi ok. 7.73 g/dm^3 a w 22% PVA stabilizuje się na poziomie ok. 7.84 g/dm^3 . Zatem w przypadku soli fizjologicznej, charakteryzującej się stosunkowo niskim stężeniem NaCl, rodzaj materiału hydrożelowego, w tym głównie wyjściowe stężenie polimeru nie wpływa zasadniczo na intensywność wnikania soli.

Na rys. 5.12 przedstawiono przebiegi zmian koncentracji w teście zbiornikowym dla jednomolowych roztworów NaCl oraz KCl.



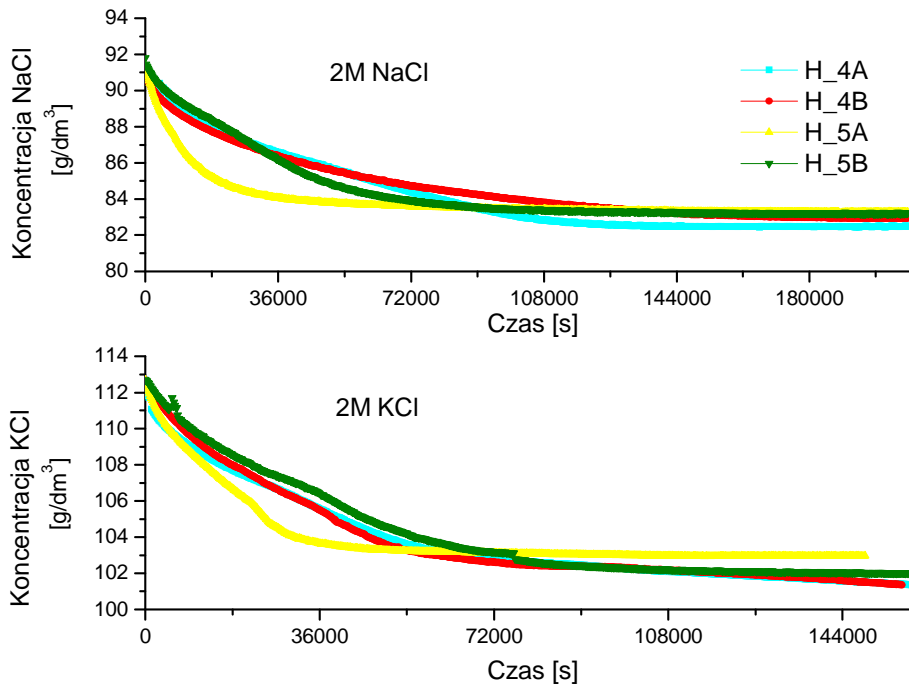
Rys. 5.12. Zmiana koncentracji w zbiorniku przy początkowych jednomolowych roztworach soli NaCl oraz KCl

Po odpowiednio długich czasach rejestracji obserwuje się wyraźne różnice poziomu w koncentracji soli w zbiorniku dla poszczególnych rodzajów materiału hydrożelowego, pomimo że początkowo przez ok. 6000 s różnice te są niewielkie. W przypadku 22% PVA stabilizacja koncentracji NaCl następuje po upływie ok. 42 h, a końcowy wynik koncentracji dla czystego PVA wynosi ok. 46.8 g/dm^3 (wyściowa koncentracja stężenia soli w zbiorniku wynosiła ok. 51 g/dm^3) oraz 46.3 dla PVA usieciowanego z dodaniem kwasu glukonowego. W przypadku 25% PVA stabilizacja koncentracji następuje po znacznie dłuższych czasach tj. po upływie ok. 70 h, a końcowe wartości koncentracji NaCl dla czystych próbek PVA oraz domieszkowanych są zbliżone (końcowe stężenie soli wynosi ok. 45.5 g/dm^3).

Dla dyfuzji 1M KCl (koncentracja wyjściowa w zbiorniku wynosi 66.5 g/dm^3) obserwuje się podobne właściwości jak w przypadku 1M NaCl, przy czym stabilizacja koncentracji dla hydrożeli 22% następuje po upływie 30 h i wynosi kolejno: czysty PVA – 61.55 g/dm^3 , domieszkowany PVA – 50.6 g/dm^3 . Stabilizacja koncentracji dla 25% PVA, w przypadku H_4A następuje po upływie 38 h i wynosi 59.8 g/dm^3 . W przypadku H_4B końcowa koncentracja wynosi 60.55 g/dm^3 .

Z przedstawionych wykresów wynika, iż dla wszystkich materiałów sól KCl jest transportowana w hydrożelu intensywniej niż sól NaCl.

Na wykresie 5.13 przedstawiono krzywe zmian koncentracji w teście zbiornikowym o początkowej koncentracji roztworów soli NaCl oraz KCl równej 2 M.

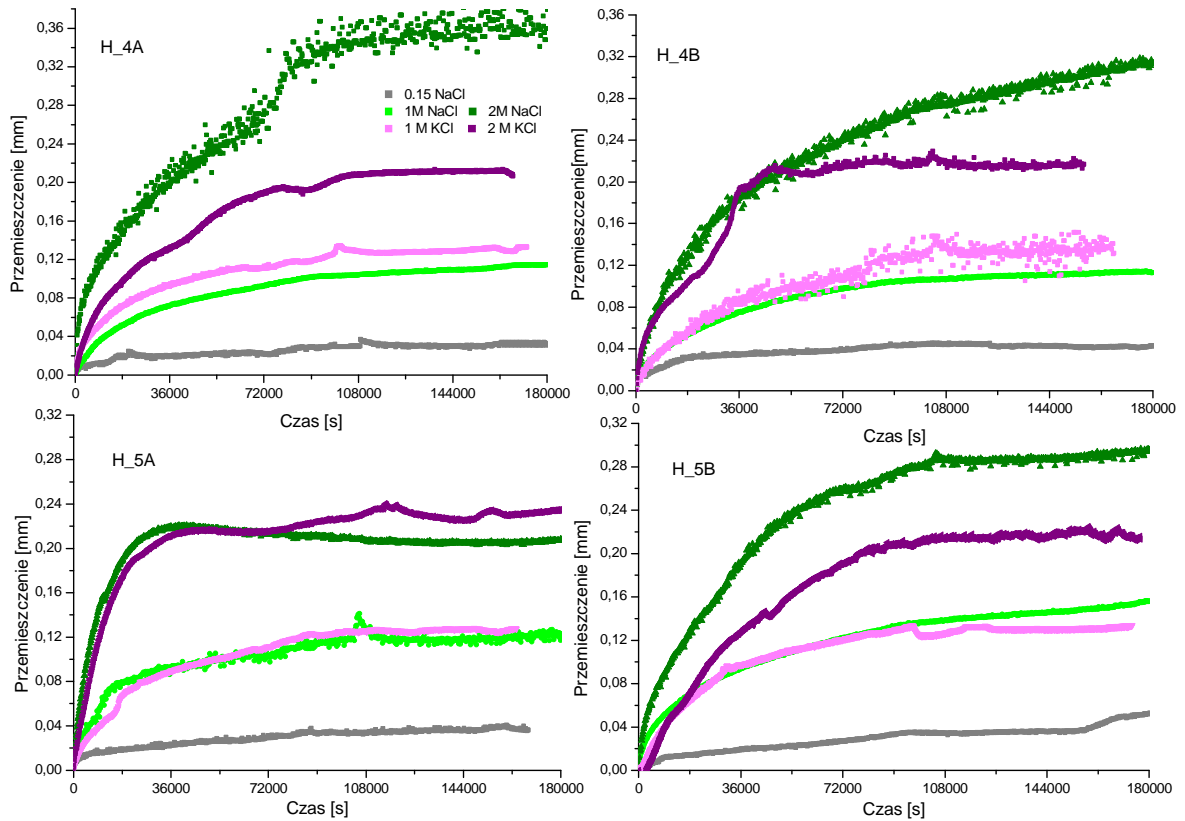


Rys. 5.13. Zmiana koncentracji w zbiorniku przy początkowych dwumolowych roztworach soli NaCl oraz KCl

W tym przypadku wyniki dla niektórych hydrożeli różnią się zasadniczo od pozostałych w początkowej fazie eksperymentu. Końcowe stężenia NaCl stabilizują się na podobnym poziomie od $82,5 \text{ g/dm}^3$ (H_4A) do $83,2 \text{ g/dm}^3$ (H_5B) a w przypadku 2M KCl wahają się od $101,3 \text{ g/dm}^3$ (H_4A) do $102,97 \text{ g/dm}^3$ (H_5A). Rozbieżności przebiegu zmian koncentracji w roztworach dwumolowych związane są z dużym skurczem materiału pod wpływem wnikania soli. Chemicznie indukowany skurcz powoduje rozszczelnienie powierzchni bocznej próbki oznaczające zaburzenie zjawiska jednokierunkowej dyfuzji w kierunku osi walcowej próbki. Fakt, iż proces transportu zachodzi także w kierunku promieniowym powoduje pojawienie się charakterystycznych zmian nachylenia krzywych koncentracji po ok. 30 tys. s.

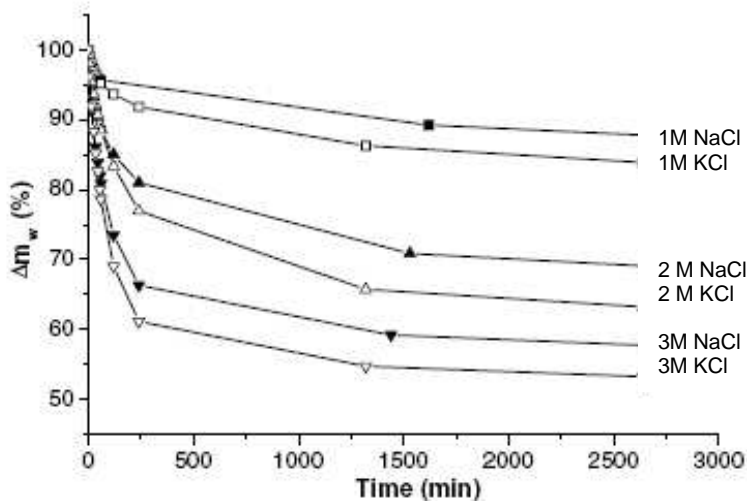
5.3.2. Wyniki badań deformacji chemo-mechanicznej

Na rysunku 5.14 przedstawiono towarzyszące skurczowi przemieszczenia górnej podstawy warstwy materiału hydrożelowego obciążonego chemicznie solą fizjologiczną (0.15 M NaCl), jedno i dwu molowym roztworem soli NaCl oraz KCl.



Rys. 5.14. Przemieszczenia górnej podstawy próbek hydrożeli obciążonych chemicznie

Z przedstawionych rezultatów badań wynika, iż hydrożele PVA ulegają deformacji w obecności soli. Reaktywność PVA objawiająca się chemicznie indukowanym skurczem jest analogiczna jak zachowanie podobnych hydrożeli produkowanych na bazie PVA, które obserwowane było m.in. w pracach [82, 93, 98]. W zakresie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że im wyższe jest stężenie soli tym skurcz jest większy. W 25% PVA obecność 1M KCl wywołuje silniejszą deformację niż 1M NaCl zaś w przypadku 22 % PVA deformacja w obecności 1M KCl jest tylko nieznacznie wyższa od 1M NaCl. Z przeglądu literaturowego wynika, iż podobne do otrzymanych były rezultaty innych badań zarówno dla materiałów hydrożelowych PVA [98] jak też hydrożeli poli(tlenki etylenu) – PEO [81]. Zestawienie wyników literaturowych pokazujące zmianę zawartości wody w hydrożelach PVA, która przekłada się na odkształcenie materiałów umieszczonych w roztworach jedno, dwu oraz trzy molowych NaCl oraz KCl [98] przedstawiono na rys. 5.15.

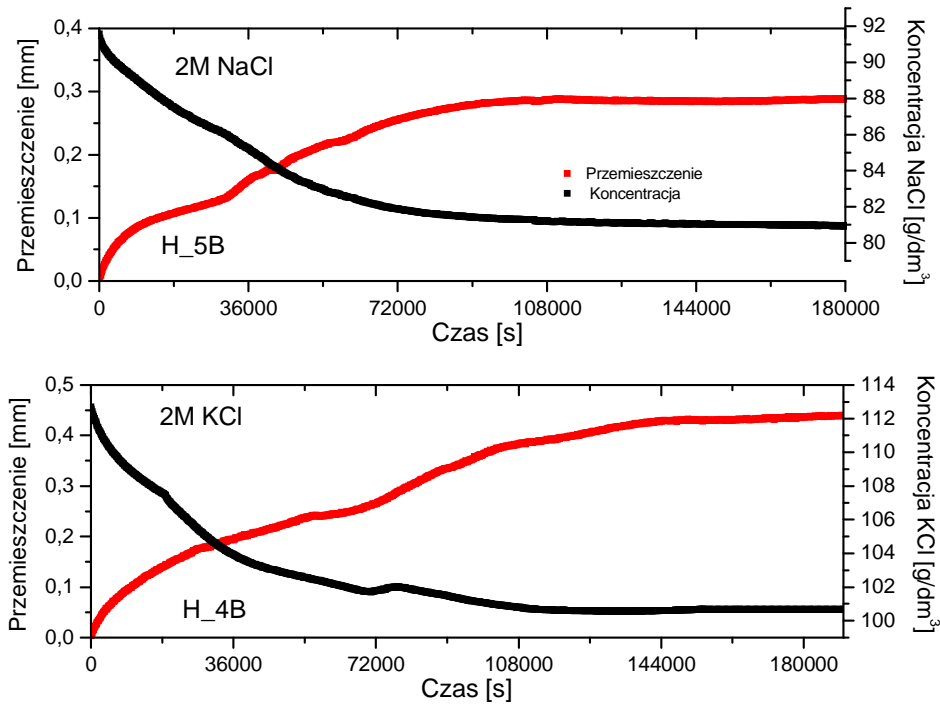


Rys. 5.15. Zmiana zawartości wody w funkcji czasu [98]

W cytowanej pracy [98] efekt różnego wpływu soli na deformację wiąże się z możliwością silniejszego oddziaływania jonów elektrolitu KCl z hydrożelem PVA. Dysocjujące jony K^+ łamią wiązania pomiędzy wodą a hydrożelem i w konsekwencji polarne obszary PVA stają się bardziej osiągalne dla elektrolitu KCl. Makroskopowo powyższe zjawisko obserwowane jest w postaci skurczu materiału na skutek desorpcji wody z hydrożelu.

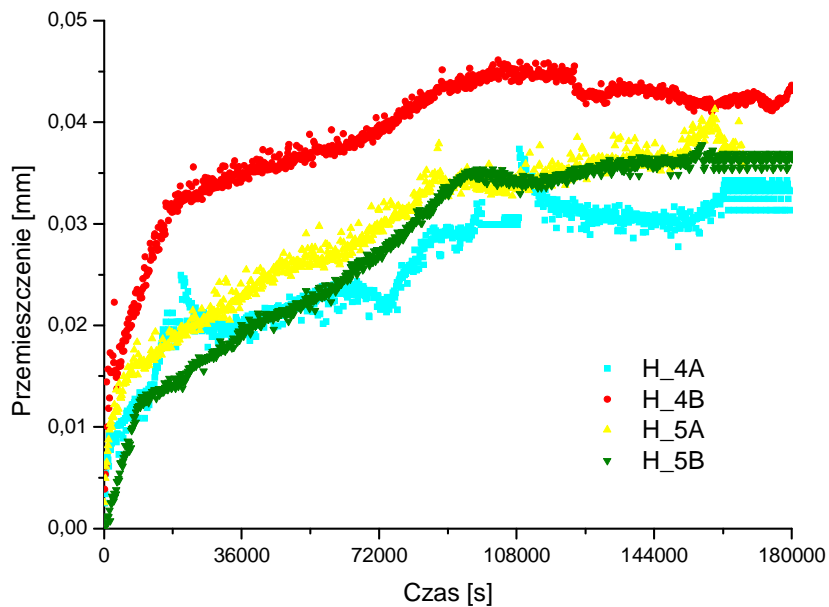
W przypadku dwumolowych roztworów soli, obserwuje się istotnie większy wpływ soli na wielkość deformacji. Jednakże, przy zaproponowanych w pracy rozwiązaniach konstrukcyjnych komory pomiarowej skurcz w obecności 2M roztworów zarówno NaCl i KCl prowadzi do rozszerzenia bocznego układu. W efekcie zachwiane zostaje podstawowe założenie modelu przyjętego celem interpretacji eksperymentu tzn. założenia jednokierunkowej dyfuzji w kierunku osi walcowej próbki.

Na rysunkach 5.16 przedstawiono na jednym wykresie przebiegi stężenia soli w zbiorniku i deformacji próbki hydrożelu H_5A (22% PVA) oraz H_4B (25% PVA +5% kwas glukozowy), która utraciła boczną szczelność w obecności 2 M soli NaCl oraz 2M KCl. W obu przypadkach można zaobserwować zaburzenie zmian koncentracji skorelowane z zaburzeniem przebiegu zmian wysokości próbki.

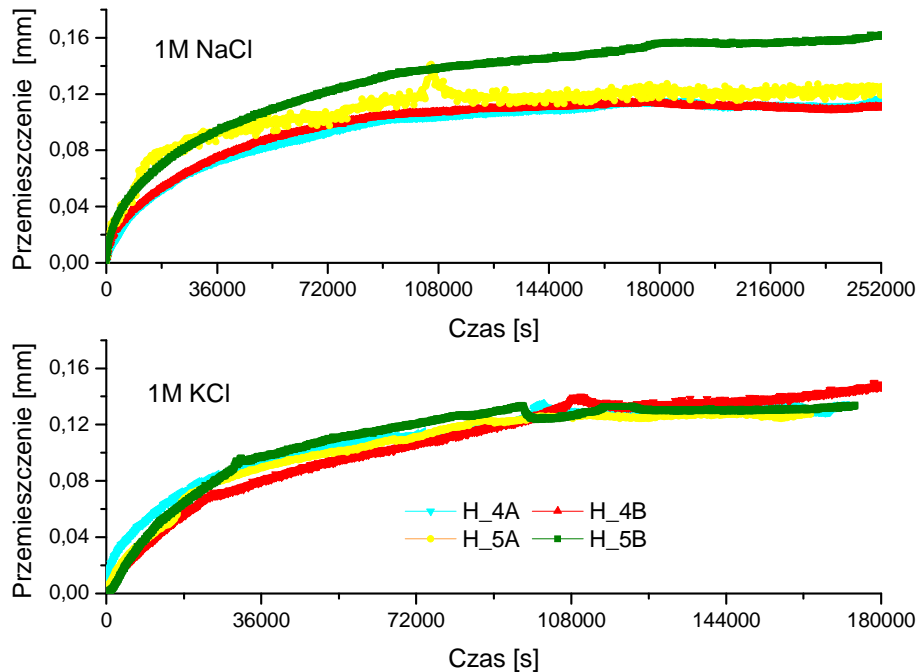


Rys. 5.16. Związek pomiędzy zmianą koncentracji soli a zmianą wysokości próbki

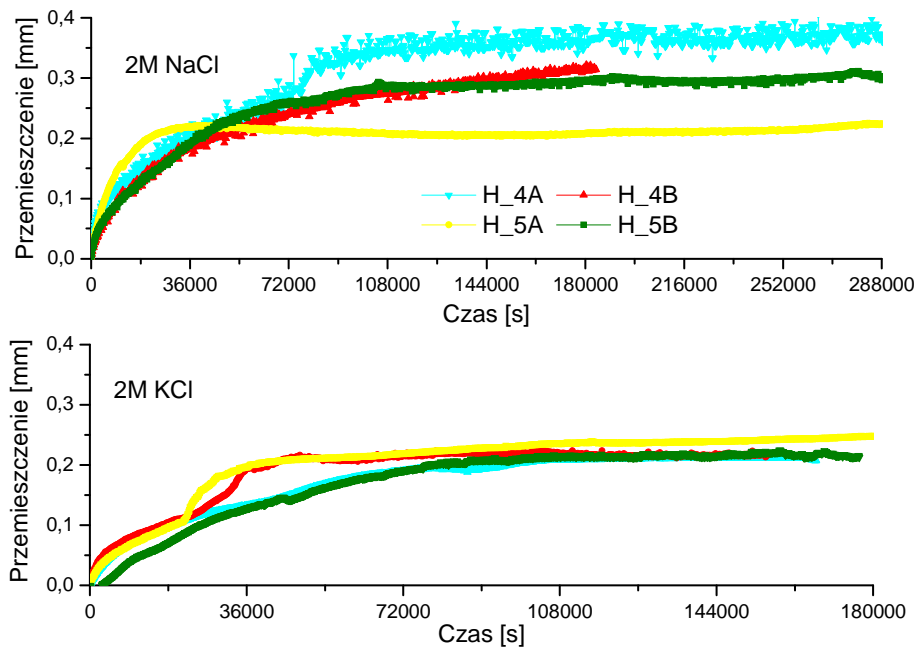
Na wykresach od 5.17 do 5.19 zebrano wyniki dla przemieszczenia górnej podstawy warstwy poszczególnych rodzajów badanych hydrożeli pod wpływem zastosowanych roztworów.



Rys. 5.17. Przemieszczenia górnej podstawy warstwy PVA obciążonej chemicznie solą fizjologiczną



Rys. 5.18. Przemieszczenia górnej podstawy warstwy PVA obciążonej chemicznie 1M NaCl oraz 1M KCl

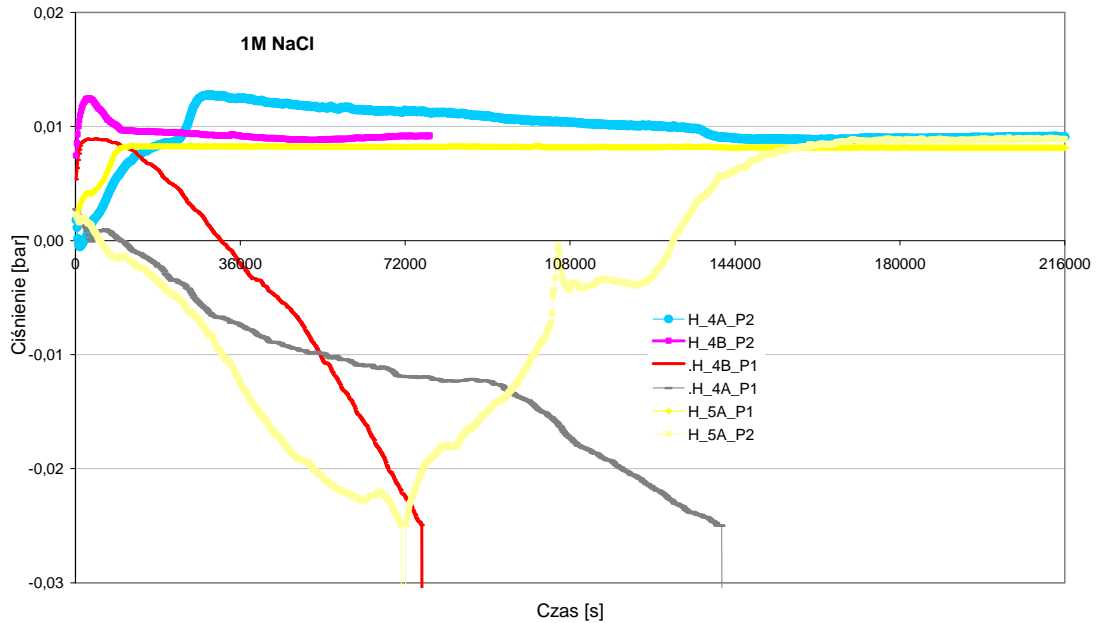


Rys. 5.19. Przemieszczenia górnej podstawy warstwy PVA obciążonej chemicznie 2M NaCl oraz 2M KCl

W przypadku soli fizjologicznej zmiana wysokości próbki jest rzędu od 0.03 do 0.045 mm. W obecności 1M NaCl i 1M KCl hydrożele PVA kurczą się o ok. 0.12 mm. Pod wpływem dwumolowych roztworów soli maksymalna zmiana wysokości wynosi ok. 0.4 mm w obecności soli NaCl oraz 0.2 mm w obecności soli KCl.

5.3.3. Wyniki badań ciśnienia porowego indukowanego sprzężeniem chemo-mechanicznym

Na rysunku 5.20 przedstawiono wyniki ciśnienia porowego mierzonego spod dna (u dolnej podstawy) próbki hydrożelowej obciążonej chemicznie 1M NaCl.



Rys. 5.20. Ciśnienie porowe mierzone u podstawy dolnej próbki

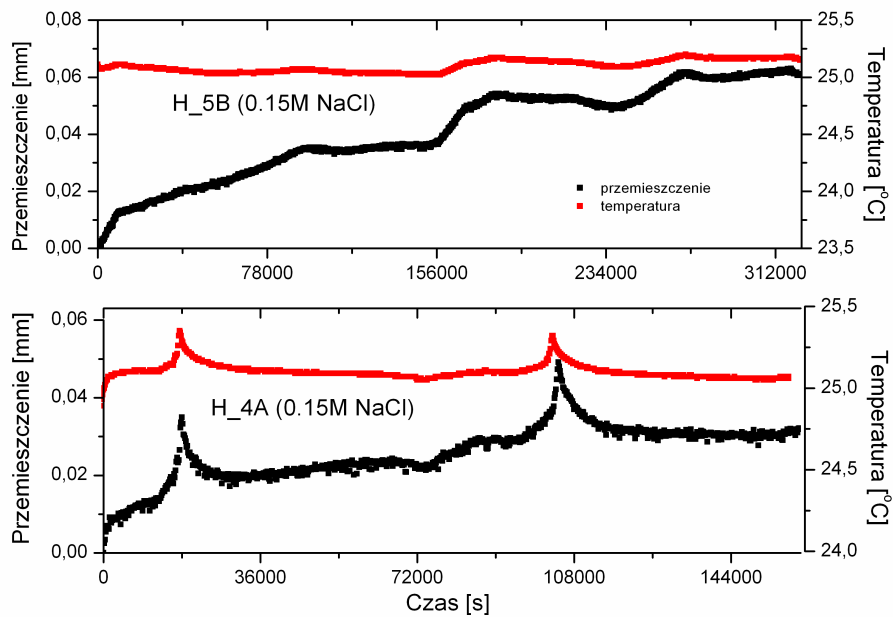
Pomimo wielu prób modyfikacji układu eksperymentalnego oraz wielu testów, z chaotycznego charakteru przebiegów przedstawionych rezultatów wynika, iż zastosowany układ nie pozwala na efektywne pomiary ciśnienia generowanego chemicznie. Biorąc to pod uwagę nie wykorzystano danych dla ciśnienia w procedurach identyfikacji parametrów.

5.3.4. Wpływ temperatury na wielkość deformacji

Mimo, iż hydrożele PVA nie są zaliczane do hydrożeli termo-wrażliwych podczas ich badań zauważono istotny wpływ temperatury na wielkość rejestrowanych przemieszczeń. Celem zilustrowania tego efektu poniżej przedstawia się dwa przypadki, w których ilustruje się zależność deformacji PVA od temperatury w zakresie niewielkich oraz znaczących zmian temperatury.

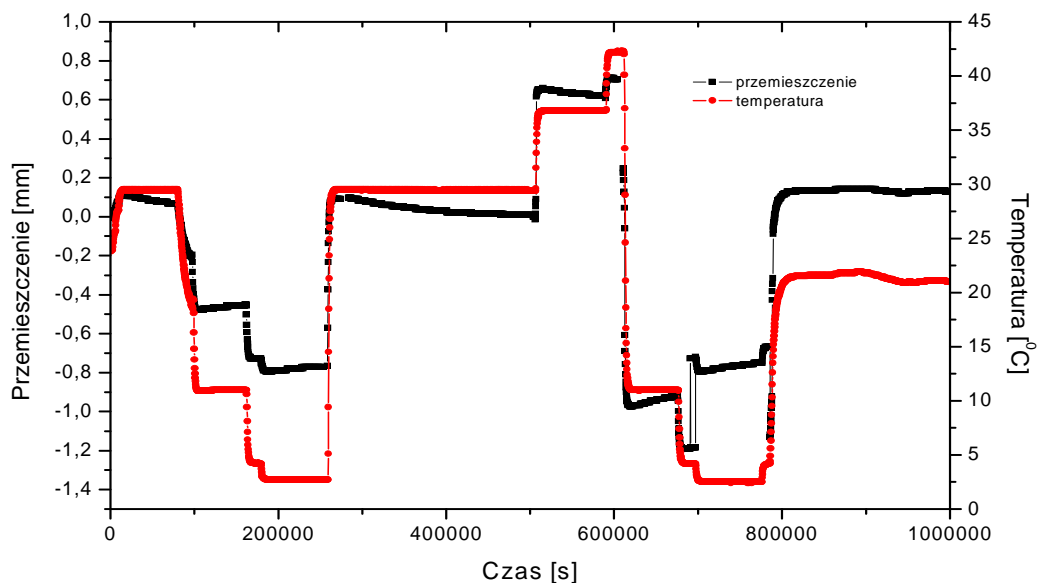
Na rysunkach 5.21 przedstawiono dwa przykłady wyników eksperymentalnych pokazujących na jednym wykresie przemieszczenia i temperaturę, z testów realizowanych w okresie letnim, w którym nastąpiły niewielkie wahania temperatury w układzie. Z przedstawionych rezultatów badań wynika, iż dominujący wpływ na skurcz

hydrożeli ma wnikanie soli jednakże nawet niewielki wzrost temperatury rzędu 0.5°C powoduje zauważalne deformacje materiału. Warto także nadmienić, iż rejestrowany niewielki wzrost temperatury nie wpływa zasadniczo na przebieg zmian koncentracji.



Rys. 5.21. Ilustracja zależności przemieszczenia górnej podstawy próbek hydrożeli PVA od temperatury w zakresie niewielkich zmian temperatury

Deformacje hydrożeli pod wpływem znacznie większych zmian temperatury (rys. 5.22) zbadano wykorzystując układ eksperymentalny zaprojektowany do badań mechanicznych, rejestrując zmianę wysokości próbki obciążonej stałą siłą 3 N (patrz rys. 4.1) w temperaturze skokowo zmiennej w zakresie od 4 do 30°C .

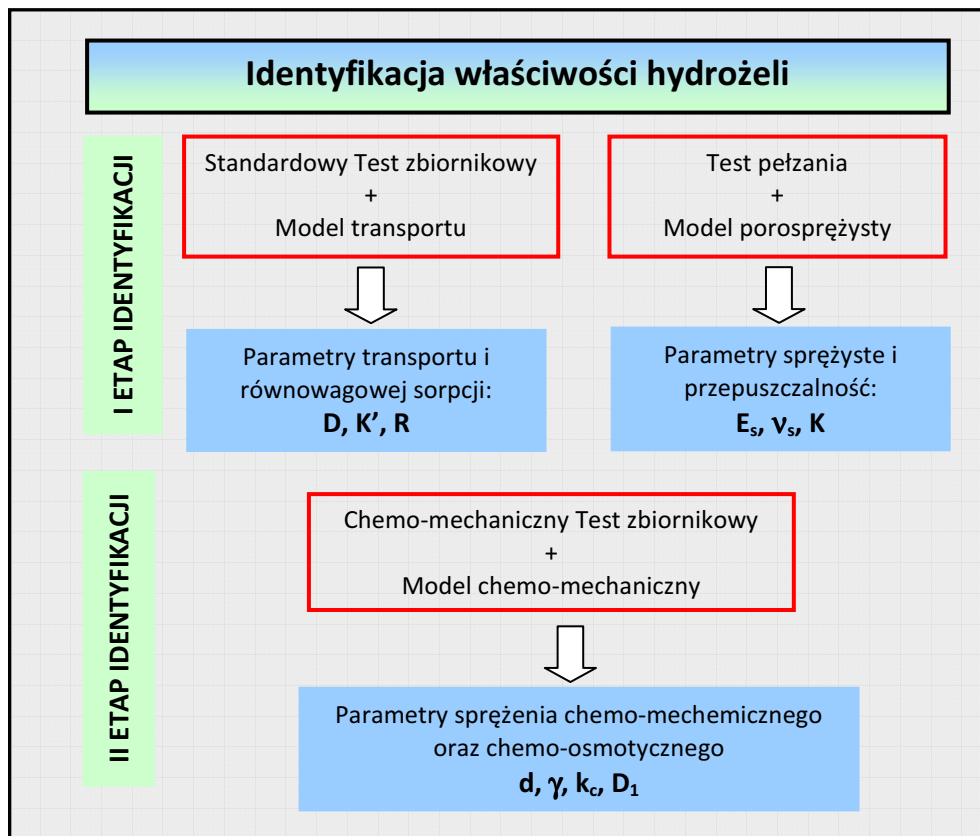


Rys. 5.22. Ilustracja zależności przemieszczenia górnej podstawy próbek hydrożeli PVA od temperatury w zakresie zmian temperatury od 4 do 30°C

Wyniki testu, przedstawione na rys. 5.22 wskazują, iż spadek temperatury powoduje względnie szybką reakcję w postaci skurczu hydrożelu, podczas gdy wzrost temperatury powoduje jego pęcznienie. Przebieg deformacji hydrożeli po skokach temperatury wskazuje na występowanie dodatkowego zjawiska będącego skutkiem dwufazowej natury materiału, tzw. **termo-konsolidacji**. Proces ten polega na trwającej w czasie deformacji hydrożelu w rezultacie wymiany masy cieczy pomiędzy hydrożelem i otoczeniem, indukowanej zmianami temperatury.

Rozdział 6. Identyfikacja własności mechanicznych, transportowych i chemo-mechanicznych hydrożeli PVA

Opracowana procedura identyfikacji parametrów rozpatrywanego dwufazowego izotropowego modelu chemo-mechanicznego hydrożeli została podzielona na dwa etapy, pokazane na schemacie na rys. 6.1.



Rys. 6.1. Schemat identyfikacji parametrów dwufazowego izotropowego modelu hydrożeli

W pierwszym etapie zastosowano dwie niezależne procedury identyfikacji. W jednej w oparciu o dane eksperymentalne określające zmiany koncentracji w czasie w teście zbiornikowym oraz rozwiązanie zagadnienia transportu dyfuzyjnego z sorpcją równowagową liniową (p. rozdz. 2.7) wyznacza się trzy parametry: współczynnik dyfuzji (D), współczynnik retardacji (R) oraz współczynnik podziału powierzchniowego na granicy faz hydrożel-woda (K'). W drugiej źródłem danych są wyniki testu pełzania, zaś wyznacza się: moduł Younga z odsączeniem (E_s) i stałą Poissona z odsączeniem (ν_s) oraz przepuszczalność hydrauliczną (K). W procedurze wykorzystuje się dwufazowy model porosprężystości Biota opisujący proces pełzania (p. rozdz. 2.8).

Znając wartości przepuszczalności hydraulicznej można wyznaczyć wartość przewodności hydraulicznej (k). Korzystając z wartości E_s oraz ν_s można obliczyć stałe Lamego z odsączeniem λ_s i μ_s oraz współczynnik a , które obok parametrów M i α są stałymi w równaniach na naprężenia w modelu Biota.

Drugi etap identyfikacji parametrów dotyczy wyznaczania współczynników sprężenia chemo-mechanicznego, w tym stałej sprężenia chemo-mechanicznego związanej z naprężeniem całkowitym (d) oraz stałej sprężenia chemo-mechanicznego związanej z ciśnieniem porowym (γ) a także współczynnika przepuszczalności chemo-osmotycznej (k_c) i współczynnika ultrafiltracji (D_1) (opis modelu – p. rozdz. 2.6). Źródłem danych w drugim etapie identyfikacji są wektory przemieszczenia górnej podstawy próbki hydrożelu pod obciążeniem chemicznym oraz zmian koncentracji w zbiorniku w funkcji czasu.

6.1. Opis algorytmu procedury optymalizacyjnej

Procedury identyfikacji parametrów modeli, nazywane czasami krótko identyfikacją modeli, które wykorzystują dane eksperymentalne zalicza się do szerszej klasy zagadnień zwanych rozwiązywaniem zagadnień odwrotnych [4]. Procedury identyfikacyjne polegają wówczas na poszukiwaniu najlepszego dopasowania przewidywań modelu do danych uzyskanych w eksperymencie. Wykorzystuje się różne podejścia począwszy od prostej losowej metody prób i błędów, po zastosowanie zaawansowanych metod optymalizacyjnych z zastosowaniem tzw. technik inteligencji obliczeniowej. Metoda prób i błędów wykorzystująca doświadczenie stosującego ją operatora jest mało efektywna i nieprecyzyjna, zwłaszcza w przypadku poszukiwania większej liczby parametrów. Stąd duże znaczenie mają inne metody optymalizacyjne, których efektywność mniej zależy od czynników subiektywnych, choć element umiejętności dobrania skutecznej dla danego problemu metody optymalizacyjnej pozostaje bardzo istotny. Dostępna literatura przedmiotu w niewielkim stopniu obejmuje problematykę doboru metod.

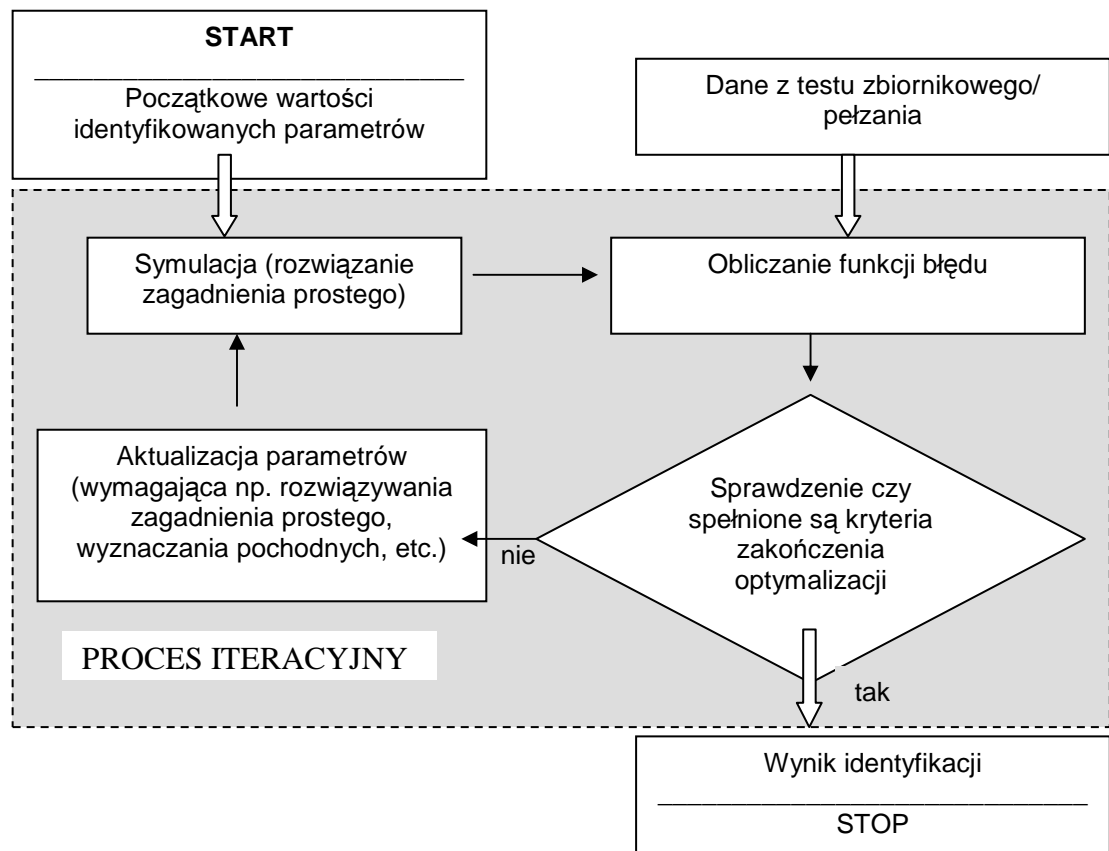
Metody optymalizacyjne można podzielić na klasyczne metody optymalizacji numerycznej oraz metody heurystyczne. Dla niezbyt dużych problemów identyfikacji parametrów, do jakich należy poszukiwanie parametrów rozważanych modeli z danych z testów laboratoryjnych, stosuje się głównie klasyczne metody optymalizacji numerycznej. Metody heurystyczne są używane przede wszystkim przy rozwiązywaniu problemów o dużej liczbie zmiennych.

Ogólny algorytm procedury identyfikacji wykorzystywanej w pracy przedstawiono na rys. 6.2.

Funkcja celu FC , zwana także funkcją błędu we wszystkich rozważanych w pracy przypadkach, zdefiniowana jest w postaci sumy kwadratów błędów dopasowania:

$$FC(\mathbf{A}) = \sum_{k=1}^N [y_e(t_k) - y_t(\mathbf{A}, t_k)]^2 \quad (6.1)$$

gdzie $y_e(t_k)$ jest wynikiem eksperymentalnym dla chwili t_k , $y_t(\mathbf{A}, t_k)$ oznacza wartość teoretyczną wyznaczoną z modelu dla tej samej chwili czasu, zaś \mathbf{A} oznacza wektor parametrów estymowanych. W rezultacie rozwiązania zagadnienia identyfikacji parametrów funkcja celu powinna osiągać minimum dla optymalnie dobranych parametrów. Zaproponowana funkcja celu (6.1) jest opcją, która nie zawiera wag ani zależności od jakości danych eksperymentalnych. Wybór takiej funkcji na danym etapie rozwiązywania problemu wynika z braku przesłanek do przyjęcia innego kryterium.



Rys. 6.2. Algorytm zastosowanej procedury optymalizacji numerycznej [80]

Biorąc pod uwagę dostępne dane oraz postać rozważanych modeli, w ramach rozprawy opracowano trzy procedury identyfikacji parametrów z wykorzystaniem danych z testów przedstawionych na rys. 6.1.

6.2. Realizacja procedury optymalizacyjnej w środowisku MATLAB

Numeryczna procedura optymalizacyjna mająca za zadanie identyfikację parametrów zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 6.2 została opracowana w środowisku Matlab wyposażonym w pakiety optymalizacyjne *Optimization Toolbox* oraz *Genetic Algorithms and Direct Search Toolbox*.

Problem minimalizacji funkcji celu, opisanej równaniem (6.1), w przypadku optymalizacji lokalnej w Matlabie rozwiązuje się przy zastosowaniu algorytmu funkcji *lsqnonlin*, która zwraca rozwiązanie optymalizacyjnego zadania nieliniowego [84] i zależności od konfiguracji może używać algorytmów średniej i dużej skali (*medium* lub *large scale optimization*). Algorytmy dla dużej skali przeznaczone są do rozwiązywania wielowymiarowych zadań o złożonej strukturze. Wykorzystują one **metodę obszaru zaufania** bazującą na metodzie Newtona pozwalającą na rozwiązywanie równań nieliniowych przy użyciu gradientów sprzężonych. Zaletą stosowania trybu optymalizacji o dużej skali w procedurze *lsqnonlin* jest możliwość definiowania granic poszukiwań dla całego wektora szukanych parametrów. W przypadku optymalizacji w trybie średniej skali wykorzystywane są metody Gaussa – Newtona lub Lavenberga – Marquardta a wprowadzenie granic realizowane jest poprzez odpowiednio sformułowaną funkcję kary dodanej do funkcji celu [84]. Wybór procedury optymalizacyjnej, kryteriów zakończenia minimalizacji, opcji wyświetlania wyników itd. dokonuje się poprzez zdefiniowanie argumentów funkcji *optimset*, która poprzedza wywołanie funkcji *lsqnonlin*. Parametry zakończenia iteracyjnego procesu minimalizacji muszą być wyspecyfikowane na drodze eksperymentów numerycznych, np. wykorzystując syntetyczne dane uzyskane z symulacji. W pracy z uwagi na zdefiniowane granice poszukiwań parametrów wykorzystano algorytmy dużej skali.

Obok optymalizacji lokalnej w pracy zastosowano optymalizację globalną bazującą na **algorytmach genetycznych** – **GA** (test pełzania) oraz **algorytmy bezpośredniego przeszukiwania** (w środowisku Matlab nazywany *Pattern Search*) (test zbiornikowy).

Algorytmy genetyczne są to techniki oparte na przeszukiwaniu przestrzeni rozwiązań, które naśladują genetyczną adaptację występującą w naturalnych procesach ewolucyjnych, zachodzących w przyrodzie. W odróżnieniu od klasycznych numerycznych metod optymalizacji, algorytmy te nie wymagają szczegółowej wiedzy o strukturze optymalizowanego problemu. Konieczne jest jedynie określenie funkcji celu. Chociaż algorytmy genetyczne zawierają element losowości, nie sprowadzają się do zwykłego błędzenia przypadkowego. Wykorzystują one efektywnie ”przeszłe doświadczenie” do określenia nowego obszaru poszukiwań o spodziewanej podwyższonej wydajności. W każdej generacji (iteracji algorytmu genetycznego) za pomocą funkcji przystosowania (funkcja celu) jest oceniane przystosowanie osobników. Na tej podstawie jest tworzona nowa populacja reprezentująca zbiór potencjalnych

rozwiązań problemu. Reprodukacja skupia się na osobnikach o najwyższym stopniu przystosowania. Krzyżowanie i mutacja mieszają osobniki, realizując w ten sposób eksplorację przestrzeni rozwiązań. Kryteria zatrzymania algorytmu genetycznego to: wykonanie zadanej liczby generacji albo uzyskanie odpowiedniej wartości przystosowania osobników. Do ważniejszych cech algorytmów genetycznych można zaliczyć to, że nie analizuje się bezpośrednio parametrów zadania, tylko zakodowaną ich postać; poszukiwanie rozwiązania optymalnego rozpoczyna się z pewnego zbioru rozwiązań dopuszczalnych; korzysta się tylko z definiowanej funkcji celu (bez pochodnych), stosuje się stochastyczne a nie deterministyczne reguły wyboru [91, 96].

Metoda bezpośredniego przeszukiwania dla rozwiązania zadań optymalizacji analizuje wprowadzony zbiór punktów wokół bieżącego punktu referencyjnego. Dla znalezienia minimum nie wykorzystuje się informacji o gradiencie funkcji celu lub o pochodnych wyższego rzędu. Na każdym kroku przeprowadza się przeszukiwanie pewnego zbioru punktów (nazywanych komórką), wokół bieżącego punktu referencyjnego, tj. punktu, który stanowi wynik obliczenia w poprzednim kroku. Komórkę tworzy się przez złożenie bieżącego punktu z pewnym skalarnym mnożnikiem z ustalonego zestawu wektorów, nazywanego wzorcem lub szablonem. Jeżeli algorytm dąży do pewnego punktu w komórce, w którym zauważa się polepszenie funkcji celu w stosunku do bieżącego punktu, to nowy punkt przyjmuje status bieżącego punktu dla wykonania następnego kroku [84, 96].

W prowadzonej procedurze identyfikacji wykorzystuje się kody optymalizacyjne środowiska Matlab gdzie optymalizacja globalna realizowana jest z pomocą funkcji pakietu Genetic Algorithm Toolbox and Direct Search Toolbox. Pakiety te poszerzają możliwości funkcji realizujących optymalizację lokalną, dostępnych w Matlabie w bibliotece Optimization Toolbox. Funkcje te mogą być uruchamiane z linii komend kodów Matlab lub za pomocą graficznego interfejsu.

Za każdym przypadkiem, realizacja obliczeń optymalizacyjnych z wykorzystaniem algorytmu genetycznego w Matlabie odbywa się po uprzednim zdefiniowaniu warunków wprowadzenia optymalizacji poprzez wywołanie wbudowanej funkcji *gaoptimset*. W przypadku algorytmu bezpośredniego przeszukiwania odpowiednią funkcją jest *psoptimset*.

6.3. Wyniki identyfikacji z testu pełzania

Identyfikacji parametrów mechanicznych z odsączeniem tj. modułu Younga (E_s) i liczby Poissona (ν_s) oraz parametru przewodności hydraulicznej (K) z zastosowaniem wyników testów pełzania dokonuje się z wykorzystaniem optymalizacji globalnej poprzez użycie algorytmów genetycznych. Po znalezieniu minimum funkcji tą metodą dla względnie niedużej liczby iteracji zastosowano dodatkowo (ze względów praktycznych, aby przyspieszyć proces obliczeń) optymalizację lokalną z wykorzystaniem funkcji *lsqnonlin*. W tabeli 6.1 przedstawiono rezultaty optymalizacji dla czterech rodzajów badanego materiału hydrożelowego, podanych w pierwszej kolumnie. Dla porównania wyników przedstawiono także wartości modułu Younga i liczby Poissona uzyskane w testach bez odsączenia w konfiguracji 1 (tylko faza obciążania).

Tabela 6.1. Wartości estymowanych stałych mechanicznych i przepuszczalności

Metoda	Test bez odsączenia		Test pełzania		
	E [MPa]	ν [-]	E_s [MPa]	ν_s [-]	$K \cdot 10^{-15}$ [m ⁴ /Ns]
H_5A	0.885±0.037	0.5*	0.715±0.046	0.18±0.03	3.64±2.05
H_5B	0.700±0.013	0.5*	0.445±0.079	0.22±0.08	5.56±3.70
H_4A	0.924±0.037	0.5*	0.902±0.030	0.31±0.03	3.29±1.16
H_4B	0.989±0.025	0.5*	0.778±0.040	0.20±0.03	5.84±3.01

* wartość przyjęta dla materiałów nieściśliwych

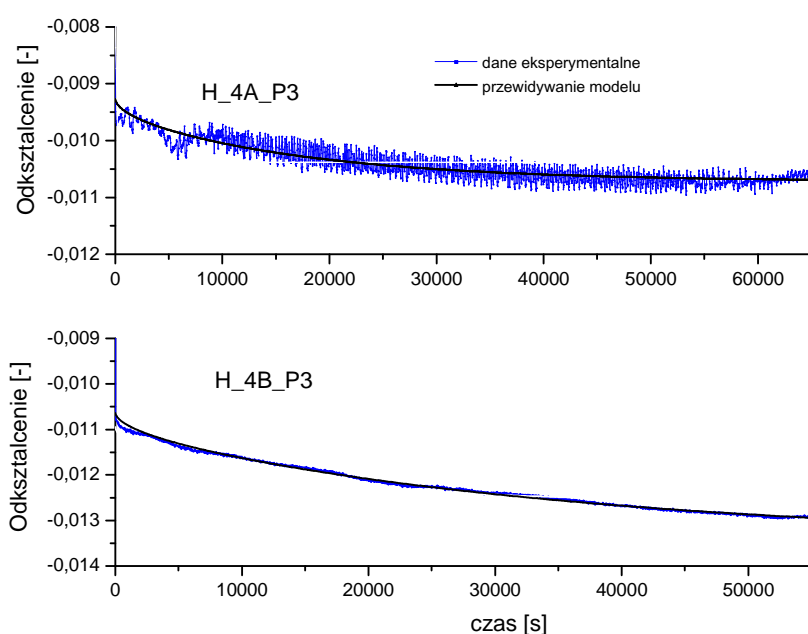
Z przedstawionych w tabeli 6.1 rezultatów optymalizacji wynika, iż wartości modułu Younga z odsączeniem (E_s) dla wszystkich materiałów są mniejsze od modułów Younga (E) uzyskanych w testach bez odsączenia. Dla materiału H_5B różnica w wartościach E_s i E sięga 36%. Dla materiałów H_5A oraz H_4B różnica ta wynosi 20%, a dla H_4A zaledwie 2%. Najmniejszą wartość modułu E_s odnotowano dla materiału H_5B, który charakteryzuje się także najmniejszą wartością modułu E .

Wyliczając stałą μ_s ze stałych E_s i ν_s ($\mu_s = E_s / 2(1 + \nu_s)$) oraz wykorzystując założenie $\mu = \mu_s$ (p. Dodatek A) otrzymamy $E = 2\mu(1 + \nu) = 3\mu = 3\mu_s$ [3]. Wyniki identyfikacji dla hydrożeli przedstawione w tabeli 6.1 potwierdzają przybliżone spełnienie tej relacji.

Zgodnie z oczekiwaniem wartości modułów E_s dla 22% PVA są niższe od modułów dla materiałów o wyższym stężeniu polimeru tj. 25% PVA. Wartość stałej Poissona z odsączeniem (ν_s) dla wszystkich badanych materiałów jest niższa od

wartości 0.5 charakterystycznej dla materiału nieściśliwego. Uzyskane na drodze optymalizacji wartości ν_s korelują z wartościami współczynników różnych hydrożeli prezentowanych przez innych autorów m.in. w pracach [28, 70, 95, 114]. Średnia wartość przepuszczalności hydraulicznej K dla 22% i 25% PVA wynosi ok. $4.6 \cdot 10^{-15}$ [m^4/Ns] i jest zbliżona do wartości innych materiałów hydrożelowych produkowanych na bazie PVA [23, 117].

Na rys. 6.3 przedstawiono porównanie przebiegów odkształceń w funkcji czasu uzyskanych z badań eksperymentalnych (testy pełzania) dla materiałów H_4A oraz H_4B z wynikami symulacji przyjmując wyznaczone metodami optymalizacyjnymi (podane w tabeli 6.1) współczynniki E_s , ν_s oraz K .



Rys. 6.3. Porównanie zależności odkształceń od czasu z testów pełzania z przewidywaniami modelu

Dwa przedstawione przypadki pokazują względnie dobre dopasowanie krzywych teoretycznych do wyników testów pełzania.

6.4. Wyniki identyfikacji z standardowego testu zbiornikowego

Rezultaty identyfikacji parametrów D, K', R przeprowadzonych w oparciu o dane z testów zbiornikowych, dla których wyniki pokazano na rys. 5.11 (sól fizjologiczna) i rys. 5.12 (1M NaCl oraz 1M KCl) przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Wartości estymowanych parametrów D, K', R

Materiał	Rodzaj substancji dyfundującej								
	Sól fizjologiczna			1M NaCl			1M KCl		
	$D \cdot 10^{-10}$ [m ² /s]	K' [-]	R [-]	$D \cdot 10^{-10}$ [m ² /s]	K' [-]	R [-]	$D \cdot 10^{-10}$ [m ² /s]	K' [-]	R [-]
H_4A	6.41 ±0.08	0.50 ±0.01	1.01 ±0.01	6.08 ±0.13	0.50 ±0.00	1.00 ±0.08	7.60 ±0.09	0.51 ±0.04	1.08 ±0.11
H_4B	6.27 ±0.35	0.50 ±0.00	1.00 ±0.14	6.97 ±0.27	0.50 ±0.00	1.00 ±0.00	8.43 ±0.06	0.63 ±0.06	1.00 ±0.02
H_5A	6.21 ±0.12	0.52 ±0.01	1.00 ±0.01	6.43 ±0.11	0.51 ±0.01	1.00 ±0.01	8.05 ±0.19	0.45 ±0.02	1.00 ±0.04
H_5B	8.57 ±0.06	0.48 ±0.01	1.00 ±0.00	6.22 ±0.02	0.48 ±0.02	1.00 ±0.00	7.41 ±0.23	0.53 ±0.04	1.00 ±0.00

Z uwagi na fakt, iż w przypadku dwumolowych roztworów soli pojawiły się problemy z utrzymaniem bocznej szczelności próbki, w opisie rezultatów optymalizacji analizowane są tylko wyniki uzyskane dla soli fizjologicznej oraz jednomolowych koncentracji NaCl i KCl.

Średnia wartość współczynnika dyfuzji dla soli fizjologicznej wynosi ok. $(6.30 \pm 0.10) \cdot 10^{-10}$ m²/s, dla 1M NaCl $(6.42 \pm 0.39) \cdot 10^{-10}$ m²/s, a dla 1M KCl $(7.94 \pm 0.38) \cdot 10^{-10}$ m²/s. Jakościowo wyniki są zgodne z koncepcją efektywnego współczynnika dyfuzji w materiale porowatym, którego wartość jest niższa od wartości współczynnika dyfuzji w roztworze swobodnym tj. poza materiałem porowatym D_0 (w przypadku NaCl D_0 wynosi $1.6 \cdot 10^{-9}$ m²/s, a w przypadku KCl $D_0 = 1.48 \cdot 10^{-9}$ m²/s).

Z przedstawionych rezultatów wynika, iż wartości współczynnika dyfuzji dla soli fizjologicznej oraz 1M NaCl są zbliżone. W przypadku dyfuzji 1M roztworu KCl wartość współczynnika dyfuzji waha się w granicach od $7.60 \cdot 10^{-10}$ do $8.43 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Wyższa wartość D w odniesieniu do KCl jest zgodna z obserwacją danych eksperymentalnych (krzywych koncentracji), z których wynikało iż, dla wszystkich materiałów sól KCl jest transportowana intensywniej niż sól NaCl. Z uzyskanych w drodze optymalizacji wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wynika, iż nie ma znaczącej różnicy pomiędzy wartością efektywnego współczynnika dyfuzji a współczynnikiem dyfuzji w roztworze swobodnym, co może wskazywać, iż w procesie transportu w hydrożelach PVA obok wody wolnej bierze udział także woda związana.

Dla wszystkich przebadanych materiałów wartość efektywnego współczynnika podziału powierzchniowego K' na granicy faz wynosi od 0.45 do 0.63.

Z definicji efektywnego współczynnika podziału powierzchniowego wynika, iż jest on równy iloczynowi współczynnika podziału K oraz porowatości n i wyraża stosunek stężeń substancji na górnym brzegu hydrożelu (c_s) i w cieczy w zbiorniku (c_b), tzn.

$$K' = K n = \frac{c_s}{c_b} \quad (6.2)$$

Zakładając wartość porowatości na poziome $n = 0.6$ oraz przyjmując z tabeli 6.2, iż średnia wartość efektywnego współczynnika K' dla hydrożeli PVA wynosi 0.5,

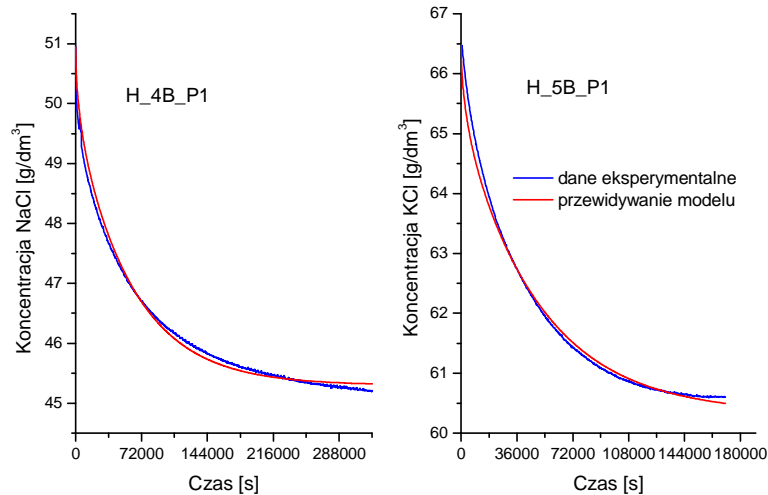
współczynnik podziału wg wzoru (6.2) wynosi: $K = \frac{c_s}{c_b} = \frac{\bar{C}_s}{c_b} = \frac{0.5}{0.6} \approx 0.83$, tj. $K < 0$,

gdzie \bar{C}_s oznacza stężenie w wodzie porowej.

Wnioskujemy stąd, iż stężenie soli w zbiorniku jest wyższe od stężenia w wodzie porowej. Brak ciągłości koncentracji na granicy hydrożelu i roztworu w zbiorniku wskazuje na możliwość występowania efektu chemo-osmotycznego na granicy cieczy-hydrożel. Z uwagi na brak jednoznacznego określenia wartości porowatości powyższe oszacowanie wymaga dalszych badań i dlatego w modelu chemo-mechanicznym zjawisko skoku koncentracji na granicy faz nie jest uwzględnione.

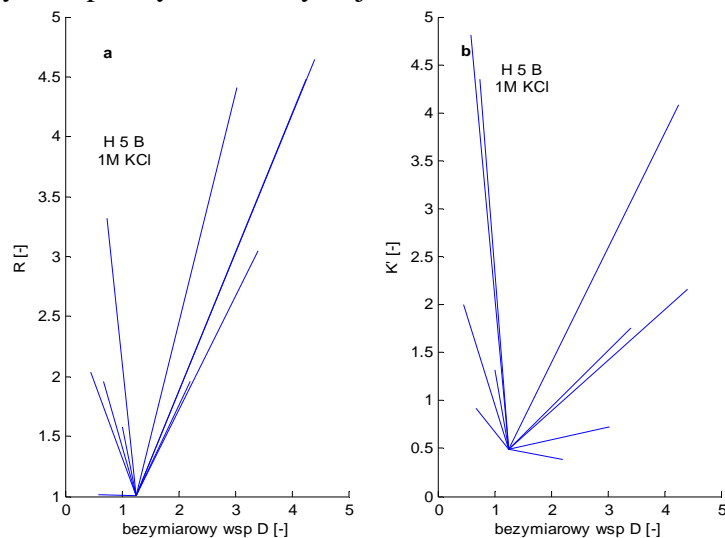
W modelu matematycznym transportu dyfuzyjnego przyjęto sorpcję równowagową liniową, która jest opisana przez współczynnik retardacji (R). Z przedstawionych wyników optymalizacji w tabeli 6.2. wynika, iż współczynnik retardacji dla wszystkich badanych materiałów oraz rodzajów soli ma wartość równą lub zbliżoną do wartości jeden. Taka wartość R wskazuje na brak sorpcji w hydrożelach. W pracy Horkay [55] badano ilość wody zaadsorbowanej w hydrożelu PVA umieszczonego w roztworze NaCl w zakresie stężeń 1 do 10 % (tj. ok. 0.02 do 0.2 mol/dm³) o temperaturze 25⁰C. Wyniki doświadczenia obrazującego jak zmienia się ilość wody w nasyconym hydrożelu w funkcji koncentracji NaCl wskazują, iż pęcznienie oraz skurcz rozważanych materiałów pod wpływem soli są procesami odwracalnymi. Ilość wody zaadsorbowanej przy tej samej koncentracji płynu porowego jest w przybliżeniu jednakowa zarówno podczas cyklu pęcznienia jak i skurczu.

Na rys. 6.4. przedstawiono porównanie przykładowych wyników badań eksperymentalnych dla materiału H_4B (dyfuzja soli NaCl) oraz H_5B (dyfuzja soli KCl) z wynikami symulacji według modelu, którego rozwiązanie analityczne przedstawia wzór (2.41) przyjmując z tabeli 6.2 odpowiednie współczynniki transportu.



Rys. 6.4. Porównanie wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi dla testu zbiornikowego przyjmując parametry modelu uzyskane z optymalizacji

Pokazane przebiegi danych eksperymentalnych i wyników teoretycznych wykazują dobrą zbieżność. Warto jednakże nadmienić, iż ścisła korelacja pomiędzy krzywą teoretyczną i eksperymentalną nie daje pewności uzyskania poprawnych wartości estymowanych parametrów [88]. Dlatego też ważnym elementem estymacji jest sprawdzanie jej poprawności np. poprzez badanie wpływu wyboru punktu startowego na końcowy wynik optymalizacji. Na rys 6.5. przedstawiono linie łączące różne punkty startowe z końcowymi dla niezależnych uruchomień procedury optymalizacyjnej. Na osiach występują parametry \bar{D} i R (przypadek a) oraz \bar{D} i K' (przypadek b), gdzie \bar{D} jest bezwymiarowym współczynnikiem dyfuzji.



Rys. 6.5. Badanie jednoznaczności procedury optymalizacyjnej

Przedstawione wyniki wskazują, iż wielokrotne uruchomienia procedury optymalizacyjnej z różnych punktów startowych zawsze kończy się w jednym punkcie. Można stąd wnioskować, że, globalne minimum funkcji błędu jest efektywnie osiągnięte, co zapewnia jednoznaczne wyznaczenie pary estymowanych parametrów transportu.

6.5. Wyniki identyfikacji z chemo-mechanicznego testu zbiornikowego – II etap optymalizacji

Zgodnie z algorytmem pokazanym na rys. 6.1, drugi etap identyfikacji parametrów dwufazowego izotropowego modelu hydrożeli dotyczy wyznaczenia 4 parametrów, w tym: parametrów sprzężenia chemo-mechanicznego (d) i (γ), przewodności chemo-osmotycznej (k_c) oraz ultrafiltracji (D_1) wykorzystując dane z chemo-mechanicznego testu zbiornikowego tj. pomiaru przemieszczenia górnej podstawy próbki hydrożelu (S), koncentracji w zbiorniku (c_b) oraz ciśnienia porowego na dnie próbki (p_b) w funkcji czasu. Wybór krzywych eksperymentalnych podyktowany był z jednej strony wynikami analizy parametrycznej, której szczegółowy opis zawiera rozdział 3 oraz jakością wyników badań eksperymentalnych. Z uwagi na problemy z pomiarem ciśnienia (p. rozdział 5.3.3) do identyfikacji wybrano tylko krzywe eksperymentalne przemieszczenia górnej podstawy warstwy hydrożeli, pokazane na rysunkach: 5.17 (sól fizjologiczna) oraz 5.18 (1M NaCl oraz 1M KCl). W II etapie identyfikacji zastosowano globalną metodę algorytmu bezpośredniego przeszukiwania. a jej rezultaty dla czterech rodzajów badanego materiału hydrożelowego przedstawia tabela 6.3.

Średnia wartość współczynnika sprzężenia chemo-mechanicznego (d) związanego z naprężeniem całkowitym dla soli fizjologicznej wynosi ok. 600 m²/s (25%PVA) i 400 m²/s (22% PVA), dla 1M NaCl ok. 334 m²/s² (25% PVA) oraz 235 m²/s² (22% PVA) a dla 1M KCl ok. 260 m²/s² (25% PVA) i 170 m²/s (22% PVA). Biorąc pod uwagę rezultaty analizy parametrycznej (patrz rys. 3.3), można wnioskować, iż uzyskiwany rząd wartości współczynnika d może istotnie wpływać na wielkość deformacji oraz generowanego chemicznie ciśnienia porowego. Wartości współczynnika d są wyższe dla hydrożeli o większej zawartości polimeru tj. 25% PVA. Jakkolwiek największą wartość d uzyskuje się w przypadku soli fizjologicznej, w ocenie efektywności procedury optymalizacyjnej należy uwzględnić fakt, iż przebiegi deformacji pod wpływem soli mają charakter niemonotoniczny oraz mniej ustabilizowany, niż te uzyskane dla soli jednomolowych. Wartości współczynnika d dla 1M NaCl we wszystkich analizowanych materiałach hydrożelowych są nieznacznie wyższe od współczynników uzyskiwanych dla 1M KCl.

Tabela 6.3. Wartości estymowanych parametrów d, γ, k_c, D_1

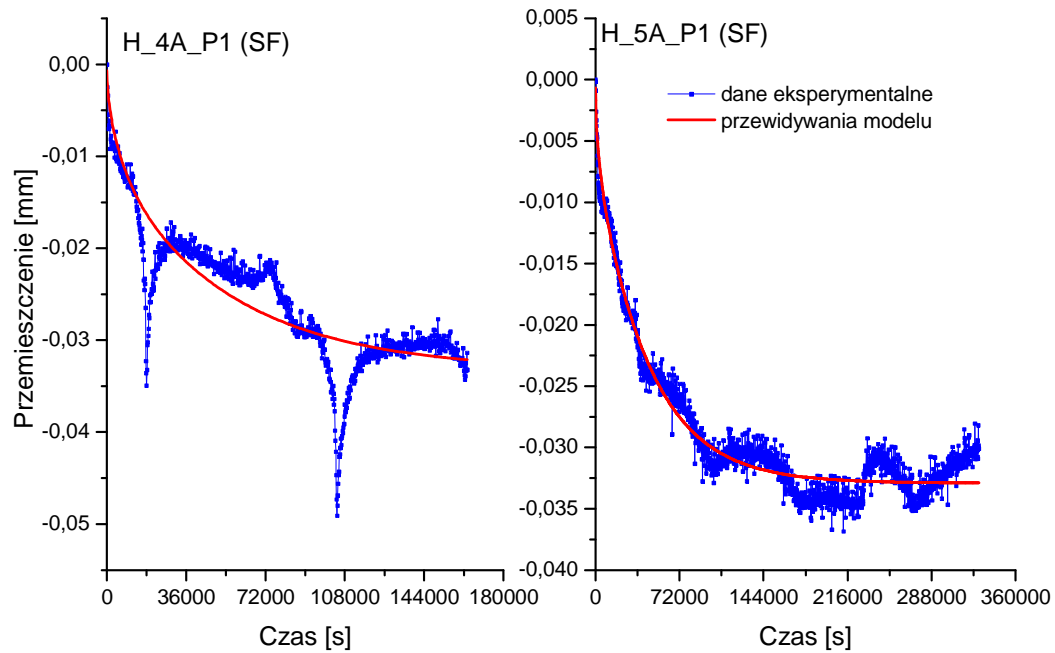
Parametr	Rodzaj soli	Symbol materiału hydrożelowego			
		H_4A	H4_B	H_5A	H5_B
d [m ² /s ²]	SF	626.26	598.04	431.00±36.77	389.00±118.79
	1M NaCl	417.11±67.12	245.00	269.28±11.08	201
	1M KCl	322	200.00±43.84	232.49±26.01	126.00±35.35
$\gamma \cdot 10^3$ [m ² /s ²]	SF	-10	-10	5.57±0.62	-4.16±0.37
	1M NaCl	-2.88±0.99	5.38	1.29±0.71	-6.66
	1M KCl	-3.97	6.27; -9.21	4.60±0.46	6.09; -6.01
$k_c \cdot 10^{-13}$ [m ⁵ /kg·s]	SF	5.48	9.73	3.45±0.69	6.05±2.29
	1M NaCl	2.58±1.24	3.21	2.10±2.18	1.95
	1M KCl	2.71	3.07±1.58	2.33±1.32	2.18±0.20
$D_1 \cdot 10^{-13}$ [s]	SF	10	0	5.04±0.70	4.5±0.62
	1M NaCl	0±0.00	0.1	2.86±0.39	0.1
	1M KCl	9.00	0.1	0; 3.1	0.10±0.00

Wartość stałej sprężenia chemo-mechanicznego (γ) związanej z ciśnieniem porowym waha się w granicy w od około $-1 \cdot 10^4$ do $1 \cdot 10^4$ m²/s². Zgodnie z analizą parametryczną (patrz rys. 3.2) w uzyskiwanym zakresie wielkości γ nie obserwuje się jej istotnego wpływu na rząd deformacji oraz generowanego chemicznie ciśnienia porowego. Na tej podstawie można wnioskować, iż stała γ może być pomijana w zakresie badanych obciążeń chemicznych hydrożeli PVA. Istotne z punktu widzenia oceny trafności uzyskiwanych wartości γ byłoby także prowadzenie optymalizacji z wykorzystaniem krzywej pomiaru ciśnienia porowego. Jednakże jak przedstawiono w p. 5.3.3 zaprojektowany układ eksperymentalny nie pozwolił na poprawny pomiar ciśnienia z dna próbki.

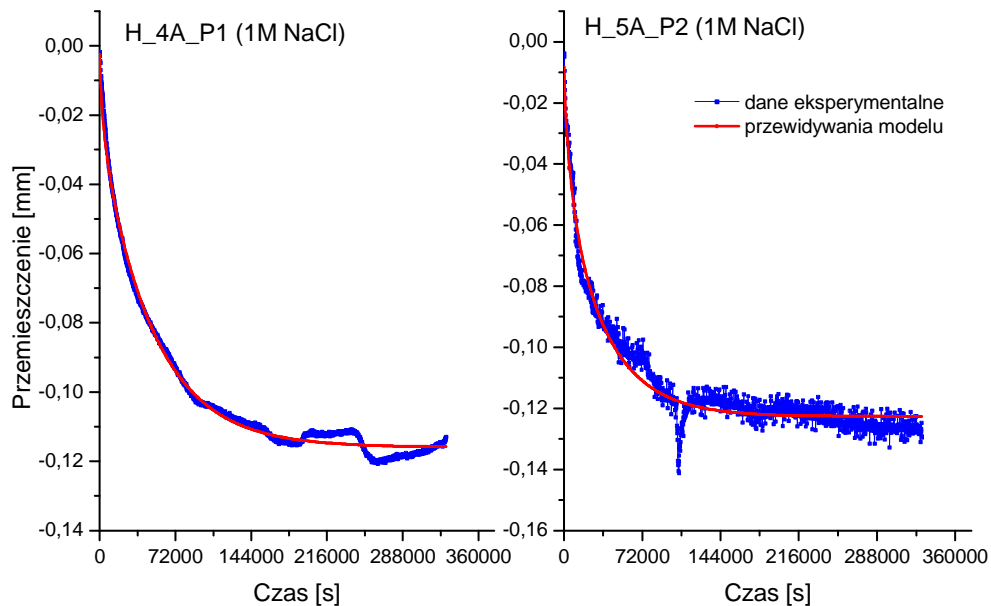
Średnia wartość przepuszczalności chemo-osmotycznej (k_c) dla soli fizjologicznej wynosi od ok. $3 \cdot 10^{-13}$ do $10 \cdot 10^{-13}$ m⁵/kg·s, dla 1M NaCl i 1M KCl od ok. $2 \cdot 10^{-13}$ do $3 \cdot 10^{-13}$ m⁵/kg·s. Przedstawione rezultaty identyfikacji, z uwzględnieniem analizy parametrycznej (patrz rys. 3.1) wskazują na możliwość istotnej roli efektów chemo-osmotycznych w badanych hydrożelach i wpływ na wartość deformacji, ciśnienia generowanego chemicznie oraz rozkład koncentracji w zbiorniku, głównie w początkowej fazie transportu soli do materiału hydrożelowego. Zdecydowanie najwyższą wartość k_c podobnie jak w przypadku stałej d uzyskuje się dla soli fizjologicznej. Wartości współczynnika k_c dla 1M NaCl w większości badanych materiałów są nieznacznie niższe od wartości k_c uzyskiwanych dla 1M KCl. Wyższa wartość k_c w odniesieniu do KCl jest zgodna z obserwacją danych eksperymentalnych (krzywymi koncentracji), z których wynikało, iż dla wszystkich materiałów sól KCl jest transportowana w hydrożelach intensywniej niż sól NaCl.

Wartości współczynnika D_1 uzyskane z identyfikacji dla 22 i 25% PVA w badanych roztworach soli mieszczą się w zakresie od 0 do $10 \cdot 10^{-13}$ s. Biorąc pod uwagę analizę parametryczną (patrz rys 3.4) tak niska wartość współczynnika ultrafiltracji nie powoduje istotnych zmian zarówno deformacji jak i ciśnienia generowanego chemicznie. Na tej podstawie można wnioskować, iż w badanych hydrożelach praktycznie nie występuje zjawisko ultrafiltracji i podobnie jak w przypadku stałej γ , parametr D_1 może zostać pomijany w modelu chemo-mechanicznym.

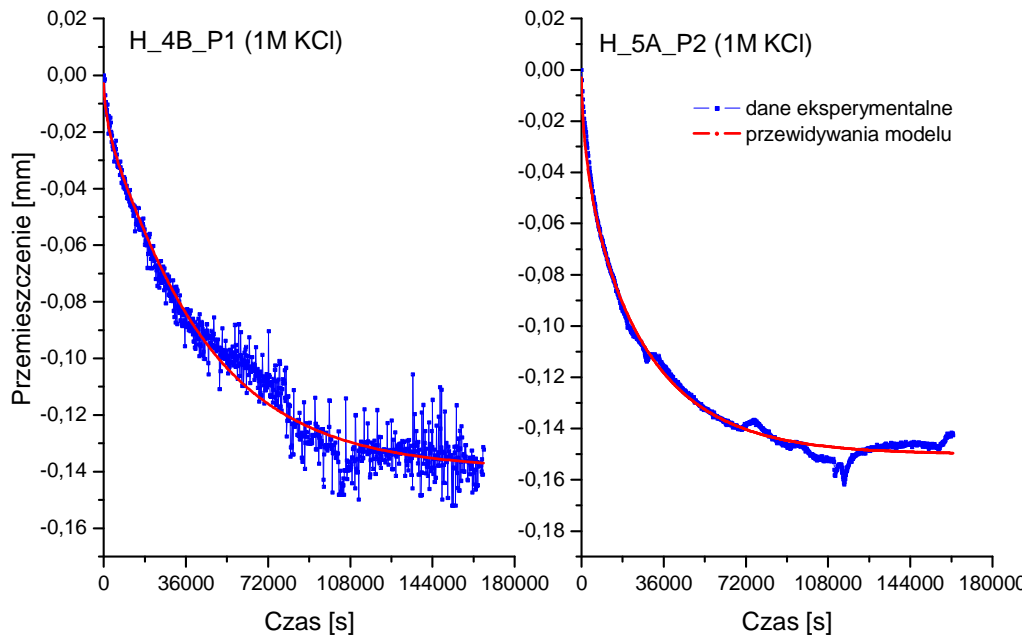
Na rysunkach od 6.6. do 6.8 przedstawiono porównanie wyników badań eksperymentalnych dla wybranych materiałów hydrożelowych z wynikami symulacji według modelu chemo-mechanicznego, przyjmując odpowiednie (z tabeli 6.3) współczynniki wyznaczone metodą optymalizacyjną.



Rys. 6.6. Porównanie wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi dla chemo-mechanicznego testu zbiornikowego przyjmując parametry modelu uzyskane z optymalizacji dla soli fizjologicznej



Rys. 6.7. Porównanie wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi dla chemo-mechanicznego testu zbiornikowego przyjmując parametry modelu uzyskane z optymalizacji dla 1M NaCl



Rys. 6.8. Porównanie wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi dla chemo-mechanicznego testu zbiornikowego przyjmując parametry modelu uzyskane z optymalizacji dla 1M KCl

Przebiegi danych eksperymentalnych i przewidywań modelu wykazują dobrą zbieżność. Lokalne wahania danych eksperymentalnych związane są z odchyleniami temperatury. Widoczny jest także szum związany z pracą układów elektronicznych. Poziom szumu wynika z zastosowania różnej liczby próbek wziętych do uśredniania.

6.6. Zestawienie wyników dla I i II etapu identyfikacji

Wartości parametrów uzyskanych na drodze optymalizacji dla I etapu oraz II etapu przy obciążeniu chemicznym kolejno solą fizjologiczną, 1M NaCl, 1M KCl przedstawiają tabele 6.4 a – c.

Tabela 6.4 a. Wartości estymowanych parametrów hydrożeli PVA z I i II etapu identyfikacji dla soli fizjologicznej

	Symbol materiału hydrożelowego			
Współczynniki	H_4A	H_4B	H_5A	H_5B
	25% PVA	25% PVA + 5% kwas glukonowy	22% PVA	22% PVA + 5% kwas glukonowy
I ETAP IDENTYFIKACJI				
Wyniki z optymalizacji D, R				
$D \cdot 10^{-10}$ [m ² /s]	6.41±0.08	6.27±0.35	6.21±0.12	8.57±0.06
R [-]	1.04±0.07	1.02±0.07	1.00±0.01	1.00±0.00
Wyniki z optymalizacji E_s, ν_s, K				
E_s [MPa]	0.902±0.030	0.778±0.040	0.715±0.046	0.445±0.079
ν_s [-]	0.31±0.03	0.20±0.03	0.18±0.03	0.22±0.08
$K \cdot 10^{-15}$ [N/m ⁴ kg]	3.29±1.16	5.84±3.01	3.64±2.05	5.56±3.70
II ETAP IDENTYFIKACJI				
Wyniki z optymalizacji d, γ, k_c, D_1				
d [m ² /s ²]	626.27	598.04	431.00±36.77	389.00±118.79
$\gamma \cdot 10^3$ [m ² /s ²]	-10	-10	5.57±0.19	-4.16±0.37
$k_c \cdot 10^{-13}$ [m ⁵ /kg·s]	5.48	9.73	3.45±0.69	6.05±2.29
$D_1 \cdot 10^{-13}$ [s]	10	0	5.04±0.70	4.50±0.62

Tabela 6.4 b. Wartości estymowanych parametrów hydrożeli PVA z I i II etapu identyfikacji dla 1M NaCl

Współczynniki	Materiał			
	H_4A	H_4B	H_5A	H_5B
	25% PVA	25% PVA + 5% kwas glukonowy	22% PVA	22% PVA + 5% kwas glukonowy

I ETAP IDENTYFIKACJI

Wyniki z optymalizacji D, R				
$D \cdot 10^{-10}$ [m ² /s]	6.08±0.13	6.97±0.27	6.34±0.11	6.22±0.02
R [-]	1.04±0.07	1.02±0.07	1.00±0.01	1.00±0.00

Wyniki z optymalizacji E_s, ν_s, K				
E_s [MPa]	0.902±0.030	0.778±0.040	0.715±0.046	0.445±0.079
ν_s [-]	0.31±0.03	0.20±0.03	0.18±0.03	0.22±0.08
$K \cdot 10^{-15}$ [N/m ⁴ kg]	3.29±1.16	5.84±3.01	3.64±2.05	5.56±3.70

II ETAP IDENTYFIKACJI

Wyniki z optymalizacji d, γ, k_c, D_1				
d [m ² /s ²]	417.11±67.12	245.00	269.28±11.68	201.00
$\gamma \cdot 10^3$ [m ² /s ²]	-2.88±0.99	5.38	1.29±0.71	-6.66
$k_c \cdot 10^{-13}$ [m ⁵ /kg·s]	2.58±1.24	3.21	2.10±2.18	1.95
$D_1 \cdot 10^{-13}$ [s]	0±0.00	0.10	2.86±0.39	0.10

Tabela 6.4 c. Wartości estymowanych parametrów hydrożeli PVA z I i II etapu identyfikacji dla 1M KCl

Współczynniki	Materiał			
	H_4A	H_4B	H_5A	H_5B
	25% PVA	25% PVA + 5% kwas glukonowy	22% PVA	22% PVA + 5% kwas glukonowy
I ETAP IDENTYFIKACJI				
Wyniki z optymalizacji D, R				
$D \cdot 10^{-10}$ [m ² /s]	7.60±0.09	8.43±0.06	8.05±0.19	7.41±0.23
R [-]	1.04±0.07	1.02±0.07	1.00±0.01	1.00±0.00
Wyniki z optymalizacji E_s, ν_s, K				
E_s [MPa]	0.902±0.030	0.778±0.040	0.715±0.046	0.445±0.079
ν_s [-]	0.31±0.03	0.20±0.03	0.18±0.03	0.22±0.08
$K \cdot 10^{-15}$ [N/m ⁴ kg]	3.29±1.16	5.84±3.01	3.64±2.05	5.56±3.70
II ETAP IDENTYFIKACJI				
Wyniki z optymalizacji d, γ, k_c, D_1				
d [m ² /s ²]	322.00	200.00±43.84	232.49±26.01	126.00±35.35
$\gamma \cdot 10^3$ [m ² /s ²]	-3.97	6.27; -9.21	4.60±0.46	6.09 -6.01
$k_c \cdot 10^{-13}$ [m ⁵ /kg·s]	2.71	3.07±1.58	2.33±1.32	2.18±0.20
$D_1 \cdot 10^{-13}$ [s]	9.00	0.10	3.10; 0	0.10±0.00

Z uwagi na niewielkie różnice wartości współczynnika R uzyskane w eksperymentach dla różnych roztworów, ich wartości w tabeli 6.4. są średnią z eksperymentu dla 1M NaCl, 1M KCl oraz soli fizjologicznej.

Rozdział 7. Wnioski i uwagi końcowe

Zamieszczone w pracy rozważania dotyczą badań teoretyczno – doświadczalnych sprzężonych efektów transportu i deformacji w porowatych hydrożelach organicznych PVA. Hydrożele takie należą do materiałów wrażliwych na obciążenia chemiczne. Ich badanie jest interesujące z punktu widzenia poznawczego oraz ważne dla rozwoju zastosowań.

Przedmiotem rozważań było opracowania oryginalnej procedury identyfikacji własności mechanicznych, transportowych oraz sprzężonych efektów chemo-mechanicznych i chemo-osmotycznych porowatych hydrożeli. Omówione badania skoncentrowane były na wyznaczeniu współczynnika dyfuzji, retardacji, modułu Younga i stałej Poissona z odsączeniem, przewodności hydraulicznej, współczynnika dyfuzji i retardacji oraz współczynników oporu chemo-osmotycznego, ultrafiltracji a także współczynników sprzężeń określających zależność naprężenia w materiale i ciśnienia porowego od obciążenia chemicznego w porowatych hydrożelach organicznych PVA. Zaproponowana procedura numeryczna identyfikacji parametrów opierała się na zintegrowanym zastosowaniu symulacji numerycznych do rozważanych początkowo–brzegowych zagadnień chemo-mechanicznych oraz metody numerycznej optymalizacji globalnej lub lokalnej w połączeniu z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi określającymi przebieg procesów transportu i deformacji. Cel niniejszej pracy został zrealizowany w następujących etapach:

1. Zaproponowano model chemo-mechaniczny, w którym podstawą do sformułowania równań opisujących sprzężone procesy deformacji porowatego materiału wrażliwego chemicznie, przepływu cieczy i transportu substancji był makroskopowy model dwufazowego ośrodka wieloskładnikowego;
2. Przedstawiono równania, warunki graniczne oraz rozwiązania analityczne bądź numeryczne odpowiadające rozważanym testom identyfikacji tj. testu chemo-edometrycznego, chemo-mechanicznego, standardowego testu zbiornikowego oraz testu pełzania;
3. Przeprowadzono analizę wpływu efektów sprzężonych tj. chemo-mechanicznych oraz chemo-osmotycznych na ewolucję wielkości kontrolowanych w teście chemo-edometrycznym oraz chemo-mechanicznym teście zbiornikowym;
4. Przeprowadzono analizę wrażliwości parametrów podlegających identyfikacji na wielkości mierzone w poszczególnych testach. Otrzymane rezultaty zostały wykorzystane w zaprojektowaniu procedur eksperymentalnych oraz umożliwiły wyodrębnienie wielkości, które mają istotny wpływ na przemieszczenie górnej

podstawy próbki (S), ciśnienie na dnie próbki (p_b), koncentrację substancji rozpuszczonej w zbiorniku (c_b) oraz odkształcenie osiowe (ε). Wyniki analizy parametrycznej przyczyniły się do racjonalnego zdefiniowania granic optymalizacji, skutkując tym samym ograniczeniem niejednoznaczności rozwiązań procedury optymalizacyjnej;

5. Na potrzeby niniejszej pracy opracowano procedury eksperymentalne oraz zbudowano stanowiska badawcze do wyznaczania stałych sprężystych z odsączaniem i bez odsączania, przepuszczalności, parametrów transportu oraz sprzężonych właściwości chemo-mechanicznych. Pomiary deformacji oraz zmian właściwości mechanicznych realizowane były za pomocą nieinwazyjnej metody ultradźwiękowej. Pomiary własności mechanicznych i reologicznych zrealizowano w testach jedno-osiowego ściskania ze swobodną powierzchnią boczną. Wszystkie badania eksperymentalne przeprowadzono wykorzystując zaprojektowane i wykonane w Instytucie Mechaniki i Informatyki Stosowanej UKW układy pomiarowe;
6. Przeprowadzone badania eksperymentalne wykonano dla czterech rodzajów materiałów hydrożelu PVA, którego próbki różniły się wyjściowym stężeniem polimeru oraz kwasu glukonowego dodawanego w procesie fizycznego sieciowania polimeru. Hydrożele te stanowią materiały rozwijane pod kątem zastosowania m.in jako nośniki leków o kontrolowanym działaniu oraz trójwymiarowe rusztowania (skafoldy) stosowane w rekonstrukcji tkanek kostnych;
7. Z testów ściskania bez odsączania wyznaczono moduły Younga, którego wartość dla 22% PVA wynosiła ok. 0.9 MPa a dla 25% PVA 1 MPa (przy odkształceniu ok. 0.2 %). Wyniki testów pełzania wskazały, iż maksymalne odkształcenia rejestrowane w teście pełzania dla materiału 22% PVA wynosiło ok. 2.5 % a dla materiału 25% PVA ok. 1.3%. Pomimo długiego czasu prowadzenia eksperymentu, odkształcenie nie osiągało stałej wartości. Z przeglądu literaturowego wynika, iż jest to cecha obserwowana dla hydrożeli PVA, a także dla innych polimerowych materiałów hydrożelowych. Uzyskane w teście pełzania wartości modułu Younga z odsączaniem są mniejsze od modułów Younga bez odsączania.
8. Badania chemo-mechaniczne prowadzone dla materiałów w pełni nasyconych, w komorze wypełnionej kolejno solą fizjologiczną jedno i dwumolowym roztworem chlorku sodu oraz jedno i dwumolowym roztworem chlorku potasu w temperaturze ok. 25⁰C, wykazały, iż hydrożele PVA ulegają deformacji w obecności soli. Reaktywność PVA objawiająca się chemicznie indukowanym skurczem była analogiczna jak zachowanie hydrożeli produkowanych na bazie

PVA, które obserwowane było m.in. w pracach [92, 93, 98]. W zakresie przeprowadzonych badań stwierdzono, że im wyższe jest stężenie soli tym skurcz jest większy. Ponadto z badań wnioskowano, iż dla wszystkich materiałów sól KCl jest transportowana w hydrożelu intensywniej niż sól NaCl a deformacja w obecności 1M KCl jest nieznacznie wyższa od 1M NaCl. Z przeglądu literaturowego wynika, iż podobne do otrzymanych były rezultaty innych badań zarówno dla materiałów hydrożelowych PVA [98] jak też hydrożeli poli(tlenki etylenu) – PEO [81].

9. Pomimo wielu modyfikacji układu eksperymentalnego oraz wielu testów nie uzyskano wiarygodnych danych pomiaru ciśnienia generowanego chemicznie. Biorąc to pod uwagę nie wykorzystano danych dla ciśnienia w procedurach identyfikacji parametrów;
10. Jakkolwiek hydrożele PVA nie są zaliczane do hydrożeli termo-wrażliwych, podczas ich badań zauważono istotny wpływ temperatury na wielkość rejestrowanych przemieszczeń. Przebieg deformacji hydrożeli po skokach temperatury wskazały na występowanie dodatkowego zjawiska będącego skutkiem dwufazowej natury materiału, tzw. termo-konsolidacji;
11. Bazując na rozwiązaniach analitycznych bądź numerycznych rozważanych modeli opracowano algorytmy procedur identyfikacji parametrów rozpatrywanego modelu hydrożeli. Procedura identyfikacji została podzielona na dwa etapy. W pierwszym etapie w oparciu o standardowy test zbiornikowy otrzymuje się współczynniki transportu i sorpcji, zaś z testu pełzania wyznacza się stałe sprężyste z odsączeniem oraz przepuszczalność. Drugi etap identyfikacji parametrów dotyczy wyznaczania współczynników sprzężenia chemo-mechanicznego oraz chemo-osmotycznego, a źródłem danym są deformacje hydrożelu lub zmiana koncentracji w zbiorniku w rozszerzonym chemo-mechanicznym teście zbiornikowym.
12. Z uzyskanych w drodze optymalizacji wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wynikało, iż nie ma znaczącej różnicy pomiędzy wartością efektywnego współczynnika dyfuzji a współczynnikiem dyfuzji w roztworze swobodnym, co może wskazywać, iż w procesie transportu w hydrożelach PVA obok wody wolnej bierze udział także woda związana. Wartość współczynnika retardacji zbliżona do wartości jeden wskazała na brak sorpcji w hydrożelach;
13. Biorąc pod uwagę rezultaty II etapu identyfikacji można wnioskować, iż uzyskiwany rząd wartości współczynnika d może istotnie wpływać na wielkość deformacji oraz generowanego chemicznie ciśnienia porowego. Z kolei wartość stałej sprzężenia chemo-mechanicznego (γ) związanej z ciśnieniem porowym waha się w zakresie wielkości, które zgodnie z analizą parametryczną wskazują iż nie ma istotnego wpływu na rząd deformacji oraz generowanego chemicznie

ciśnienia porowego. Na tej podstawie można wnioskować, iż stała ta może być pomijana w zakresie badanych obciążeń chemicznych hydrożeli PVA. Przedstawione rezultaty identyfikacji dla przepuszczalności chemo-osmotycznej (k_c) wskazują na możliwość istnienia efektów chemo-osmotycznych w badanych hydrożelach, głównie w początkowej fazie transportu soli do materiału hydrożelowego. Niska wartość współczynnika ultrafiltracji (D_1) z kolei pozwala wnioskować, iż zjawisko to może być pomijane w modelu chemo-mechanicznym.

W podsumowaniu należy podkreślić, że oryginalnymi wynikami pracy są:

- Zaproponowanie dwufazowego makroskopowego modelu chemo-mechanicznego dla opisu deformacji i transportu w porowatych hydrożelach PVA;
- Projekt i wykonanie stanowisk do realizacji testów standardowego i chemo-mechanicznego zbiornikowego oraz pełzania;
- Opracowanie procedury identyfikacji parametrów rozpatrywanego modelu chemo-mechanicznego;
- Uzyskanie pełnego kompletu parametrów strukturalnych i transportowych dla wrażliwych chemicznie hydrożeli PVA.

Jednocześnie autor pracy zdaje sobie sprawę z istniejących ograniczeń. W zakresie modelowania pominięto fakt, iż w materiałach hydrożelowych występują trzy rodzaje wody i przyjęto uproszczenia dotyczące stałych porosprężystości. W części eksperymentalnej konieczne są dalsze modyfikacje układu prowadzące do efektywnego pomiaru ciśnienia porowego spod dna próbki oraz rozwinięcie procedury eksperymentalnej o pomiar ewolucji stałych sprężystych z wykorzystaniem technik ultradźwiękowych przy jednoczesnym procesie transportu masy, wody i deformacji. Zasadne wydaje się też kontynuowanie badań wpływu temperatury na chemo-mechaniczną odpowiedź wybranych hydrożeli organicznych.

Warto podkreślić, iż uzyskane rezultaty badań mogą w istotny sposób wpłynąć na poznanie sprzężonych zagadnień chemo-mechanicznych w hydrożelach PVA oraz stanowić podstawę do rozszerzenia podobnych badań na inne hydrożele organiczne. Realizowane w pracy badania mają charakter wielodyscyplinarny z zakresu nauk technicznych (mechanika, biomechanika, chemia i termodynamika) i medycznych (biomedycyna, farmacja) a opracowane procedury identyfikacji mogą być przydatne w projektowaniu reaktywnych materiałów porowatych na bazie hydrożeli lub innych materiałów reaktywnych np. ilów.

Dodatek A. Zależności pomiędzy parametrami dla dwufazowego modelu nasyconych materiałów porowatych

A.1. Stałe sprężystości i zależności Biota-Willisa

Moduły sprężystości liniowej teorii sprężystości ośrodków porowatych wypełnionych cieczą, mogą być wyznaczone dopuszczając odsączenie (tj. swobodny wypływ cieczy przez drenowane brzegi próbki) albo bez odsączenia (tzw. przybliżenie Gassmana, jeśli brzegi próbki są izolowane lub test prowadzony jest na tyle szybko, iż nie zachodzi odsączenie). W literaturze dostępnych jest kilka ujęć dwufazowych modeli nasyconych materiałów porowatych np. Terzagiego (z charakterystycznym pojęciem naprężeń efektywnych) [122], Biota [14] czy ujęcie mieszaninowe (Loret, Hughe, Mow etc.) [3, 76, 90].

W najczęściej stosowanym Biotowskim ujęciu modelu występują cztery niezależne stałe materiałowe. Z uwagi na różne sformułowania modelu Biota w literaturze funkcjonuje kilka zestawów tych stałych. Przykładowe stałe N, A, Q, R (traktowane dalej jako I komplet stałych Biota) stosowane są przeważnie w modelowaniu propagacji fal w ośrodku porowatym. Zaś stałe $\lambda_s, \mu_s, \alpha, M$ (nazwane dalej II kompletem stałych Biota) wykorzystywane są w zagadnieniach konsolidacji.

Związki pomiędzy I a II kompletem stałych Biota są następujące:

$$N = \mu_s; \quad \lambda_s = A - \frac{Q^2}{R}; \quad \alpha = \frac{Q+R}{R}n; \quad M = \frac{R}{n^2} \quad (\text{A.1})$$

gdzie n oznacza porowatość a μ_s oraz λ_s są stałymi Lamego z odsączeniem. Dla odróżnienia od stałych Lamego bez odsączenia μ, λ , stałe materiałowe z odsączeniem mają indeks s a związki pomiędzy dwoma parami stałych są następujące:

$$\mu = \mu_s \quad \text{oraz} \quad \lambda = \lambda_s + \alpha^2 M \quad (\text{A.2})$$

Warto zauważyć, że założenia modułu ścinania bez i z odsączeniem są równe.

Z uwagi na fakt, że nie jest możliwy bezpośredni pomiar kompletu stałych sprężystych zachodzi potrzeba ustalenia innych parametrów mierzonych doświadczalnie, które następnie pozwalają określić poszukiwane stałe. Przykładowy zestaw statycznych i quasi-statycznych procedur doświadczalnych został zaproponowany przez Biota-Willisa [15] a relacje pomiędzy N, A, Q, R z wielkościami mierzonymi są następujące:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 N = \mu_s \\
 A = \frac{\frac{\gamma}{\kappa} + n^2 + (1-2n)\left(1 - \frac{\delta}{\kappa}\right)}{\gamma + \delta - \frac{\delta^2}{\kappa}} - \frac{2}{3}\mu = \frac{(1-n)\left(1 - n - \frac{K_b}{K_s}\right)K_s + n\frac{K_s}{K_f}K_b}{1 - n - \frac{K_b}{K_s} + n\frac{K_s}{K_f}} - \frac{2}{3}N \\
 Q = \frac{n\left(1 - n - \frac{\delta}{\kappa}\right)}{\gamma + \delta - \frac{\delta^2}{\kappa}} = \frac{\left(1 - n - \frac{K_b}{K_s}\right)nK_s}{1 - n - \frac{K_b}{K_s} + n\frac{K_s}{K_f}} \\
 R = \frac{n^2}{\gamma + \delta - \frac{\delta^2}{\kappa}} = \frac{n^2K_s}{1 - n - \frac{K_b}{K_s} + n\frac{K_s}{K_f}}
 \end{array} \right. \quad (A.3)$$

gdzie zgodnie z notacją w oryginalnej pracy Biota-Willisa [15] wielkościami mierzonymi są κ , δ , γ zaś w wielu późniejszych pracach [69] K_b , K_s , K_f . Pomiedzy dwoma zestawami współczynników mierzalnych zachodzą relacje:

$$\kappa = \frac{1}{K_b}, \quad \delta = \frac{1}{K_s} \quad \text{oraz} \quad \gamma = n\left(\frac{1}{K_f} - \delta\right) \quad (A.4)$$

gdzie K_s oznacza moduł ściśliwości materiału szkieletu (szkielet stanowi polimer z wodą związaną), K_b jest modułem ściśliwości materiału porowatego z odsączeniem (w przypadku materiałów nie absorbujących wody związanej może być wyznaczany dla materiału suchego) i związany jest ze stałymi Lamego poprzez związek:

$$K_b = \frac{2}{3}\mu_s + \lambda_s \quad (A.5)$$

A.2. Parametry porosprężystości dla hydrożeli

W celu aproksymacji parametrów sprężystych dla porowatych hydrożeli przyjęto następujące założenia:

- znany jest współczynnik ściśliwości płynu swobodnego K_f wypełniającego materiał porowaty,
- współczynnik ściśliwości materiału szkieletu (polimer + woda związana) jest dużo większy od współczynnika ściśliwości materiału porowatego z odsączeniem tj. $K_s \gg K_b^*$,

* Z Tabeli 6.1 mamy iż np. dla materiału oznaczonego symbolem H_5A $K_s = 4.24$ MPa zaś $K_b = 0.37$ MPa.

- z uwagi na fakt, iż szkielet hydrożelu składa się głównie z wody związanej z fazą polimeru współczynnik ściśliwości materiału szkieletu jest w przybliżeniu równy ściśliwości wody tj. $K_s \approx K_f$

W takim przypadku związki (A.3) dla współczynników N, A, Q, R upraszczają się do postaci:

$$\left. \begin{aligned} N &\cong \mu \\ A &\cong (1-n)^2 K_f - \frac{2}{3} N \\ Q &\cong n(1-n)K_f \\ R &\cong n^2 K_f \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.6})$$

Ze związków (A.6) wynika, iż parametry A, Q, R są wielkościami zależnymi od porowatości, modułu ścinania oraz modułu ściśliwości płynu.

Korzystając z koncepcji Gassmanna [42] modułu ściśliwości bez odsączania K^* definiowanego jako [58]:

$$K^* = \frac{2}{3} N + A + R + 2Q \quad (\text{A.7})$$

podstawiając do równania (A.7) związki (A.6) mamy:

$$K^* \cong \frac{2}{3} N + (1-n)^2 K_f - \frac{2}{3} N + n^2 K_f + 2n(1-n)K_f = K_f \quad (\text{A.8})$$

Wstawiając uproszczone relacje (A.6) do drugiego kompletu parametrów sprężystości Biota (A.1) otrzymano:

$$\left. \begin{aligned} \mu &\cong N \\ \lambda &\cong K_f - \frac{2}{3} N \\ \alpha &\cong 1 \\ M &\cong K_f \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.9})$$

Dodatek B. Uwagi nt. numerycznych rozwiązań modelu chemo-mechanicznego

Rozwiązania numeryczne rozważanych zagadnień opierają się na metodzie elementów skończonych (MES). Nazwa metody pochodzi od używanych elementów geometrycznych siatki, która pokrywa obszar rozwiązania z wyróżnionymi węzłami. Rozwiązanie w metodzie MES polega na takim dobraniu wag skojarzonych z funkcjami kształtu, żeby aproksymacja w bazie funkcji kształtu jak najdokładniej przybliżyła rozwiązanie równania różniczkowego cząstkowego. Samo sformułowanie metody ma korzenie wariacyjne, podobnie jak analityczna metoda Galernika. Współcześnie samodzielne kodowanie metody MES nie jest konieczne, ponieważ istnieją liczne środowiska oferujące rozwiązywania tą metodą.

B.1. Rozwiązania w programie Matlab

W środowisku Matlab równania różniczkowe cząstkowe (PDE) rozwiązywane są za pomocą funkcji (solwera) *pdepe*, która wykorzystuje metodę elementów skończonych. Funkcja *pdepe* rozwiązuje problemy początkowo – brzegowe dla parabolicznych i eliptycznych równań różniczkowych cząstkowych. Pakiet *pdepe* przetwarza układ równań cząstkowych do równań różniczkowych zwyczajnych (ODE) wykorzystując ścisłą dyskretyzację przestrzenną drugiego rzędu, bazującą na sieci węzłów określoną przez użytkownika. W przypadku chemo-mechanicznego modelu zbiornikowego funkcja *pdepe* została zmodyfikowana o możliwość rozwiązywania równania różniczkowego cząstkowego ze zmiennym w czasie warunkiem brzegowym.

B.2. Rozwiązania w programie Comsol

Comsol Multiphysics jest pakietem symulacyjnym, rozwiązującym układy nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych przy wykorzystaniu metody elementów skończonych w jednym, dwóch lub trzech wymiarach. Comsol Multiphysics pozwala na badanie, symulowanie i analizowanie złożonych zjawisk zachodzących w modelowanym systemie. Jest stosowany w różnych obszarach obliczeń inżynierskich i naukowych takich jak: elektrotechnika, mechanika, inżynieria chemiczna, geofizyka, sterowanie i inne. Comsol Multiphysics posiada szybki interfejs graficzny wykorzystujący środowisko Java. Program dopasowuje automatycznie siatkę dyskretyzacyjną poprzez odpowiednio dobraną kontrolę błędów.

B.2.1. Wybór modułu pde w programie Comsol

Modelowanie zjawisk fizycznych w środowisku Comsol polega na wyborze odpowiedniego modelu z wbudowanej bazy modeli. W przypadku, gdy nie ma odpowiedniego modelu w bazie korzysta się z modułu pde, w którym należy zdefiniować zarówno równanie(a) różniczkowe cząstkowe jak i warunki początkowo-brzegowe.

Moduł pde wybiera się w następujący sposób: po uruchomieniu programu Comsol w Nawigatorze wybiera się *PDE Modes*. Do wyboru jest lista dostępnych modeli w tym *Classical PDEs*, *Coefficient form*, *General form* oraz *Weak form*. *Classical PDEs* zawiera typowe równania różniczkowe cząstkowe jak np. równanie falowe, adwekcyjno-dyfuzyjne równania transportu masy, równanie Hemholtza, Laplace i inne. *Coefficient form* służy do modelowania równań liniowych, *General form* do modelowania równań nieliniowych zaś *Weak form* dla formułowania tzw. zagadnień słabych.

B.2.2. Zapis układu równań w trybie *Coefficient form*

Model w trybie *Coefficient form* dla przypadku przestrzennie jednowymiarowego należy zdefiniować w następującej formie [29]:

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-c \frac{\partial u}{\partial x} - \alpha u + \gamma \right) + a u + \beta \frac{\partial u}{\partial x} = f \quad (\text{B.1})$$

gdzie t, x są czasem i współrzędną przestrzenną, u dla układu równań oznacza wektor zmiennych zależnych, d_a jest współczynnikiem określanym jako człon tłumiący, e_a jest współczynnikiem masowym, c definiuje strumień dyfuzyjny, α określa strumień adwekcyjny (dla substancji konserwatywnych), γ wyraża źródło strumienia (dla substancji konserwatywnych), a jest współczynnikiem określającym człon absorpcyjny, β określa strumień adwekcyjny (dla substancji nie konserwatywnych), f jest wyrazem źródłowym.

B.2.3. Zapis warunków brzegowych

Ogólna postać warunków brzegowych w Comsolu jest następująca:

$$\begin{cases} \mathbf{n} \cdot (c \nabla \mathbf{u} + \alpha \mathbf{u} - \gamma) + q \mathbf{u} = \mathbf{g} - \mathbf{h}^T \mu \\ \mathbf{h} \mathbf{u} = \mathbf{r} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

gdzie \mathbf{n} jest wektorem normalnym do powierzchni, q jest współczynnikiem absorpcji na brzegu, \mathbf{g} jest współczynnikiem źródła na brzegu.

Równanie (B.2)₁ oznacza uogólnioną postać warunku brzegowego Newmana. W literaturze taki rodzaj warunku definiowany jest także jako warunek mieszany lub warunek Robina. Równanie (B.2)₂ jest równaniem opisującym warunek Dirichleta na zadanym brzegu. W równaniu (B.2)₁ występuje nieznaną stałą μ definiowaną jako mnożnik Lagrange'a. Jej obecność w równaniu pozwala na zastosowanie na tym samym brzegu kombinacji warunku Newmana i Dirichleta. W większości rozwiązań mnożnik Lagrange'a jest pomijany. W mechanice konstrukcji μ równy jest sile reakcji przykładanej na brzegu.

B.2.4. Szczególne przypadki warunków brzegowych

Jeżeli założymy $\mathbf{h} = \mathbf{1}$, wtedy równanie Dirichleta ma postać: $\mathbf{u} = \mathbf{r}$ a równanie Newmana zostaje zredukowane do postaci:

$$\mathbf{n} \cdot (c \nabla \mathbf{u} + \alpha \mathbf{u} - \gamma) + q \mathbf{u} = \mathbf{g} - \mu \quad (\text{B.3})$$

Jeżeli założymy, iż $\mathbf{h} = \mathbf{0}$ oraz $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ wtedy warunek Dirichleta nie jest spełniony a warunek Newmana wyrażony jest poprzez równanie

$$\mathbf{n} \cdot (c \nabla \mathbf{u} + \alpha \mathbf{u} - \gamma) + q \mathbf{u} = \mathbf{g} \quad (\text{B.4})$$

B.2.5. Warunki brzegowe dla układu równań

W przypadku układu równań warunek Dirichleta dla dwóch zmiennych można napisać w postaci:

$$\begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Jeżeli na brzegu określa się tylko warunki Newmana wtedy należy wykorzystać równanie (B.4), które dla układu równań ma postać:

$$\begin{cases} \underline{n}(c_{11} \nabla u_1) + \underline{n}(c_{12} \nabla u_2) + q_{11} u_1 + q_{12} u_2 = g_1 \\ \underline{n}(c_{21} \nabla u_1) + \underline{n}(c_{22} \nabla u_2) + q_{21} u_1 + q_{22} u_2 = g_2 \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

Uogólniony układ równań dla warunku mieszanego na brzegu dla układu równań ma postać:

$$\begin{cases}
h_{11}u_1 + h_{12}u_2 = r_1 \\
h_{21}u_1 + h_{22}u_2 = r_2 \\
\underline{n}(c_{11}\nabla u_1) + \underline{n}(c_{12}\nabla u_2) + q_{11}u_1 + q_{12}u_2 = g_1 - h_{11}\mu \\
\underline{n}(c_{21}\nabla u_1) + \underline{n}(c_{22}\nabla u_2) + q_{21}u_1 + q_{22}u_2 = g_2 - h_{22}\mu
\end{cases} \quad (\text{B.7})$$

B.3. Rozwiązanie problemu chemo-mechanicznego w Comsolu

B.3.1. Układ równań w module pde

Układ równań dla modelu chemo-mechanicznego zgodnie z równaniem (2.24) ma postać:

$$\begin{aligned}
(1 + a\alpha^2 M) \frac{\partial p}{\partial t} - (\gamma + a\alpha dM) \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{n_0^2 M}{b} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{n_0 M b_1}{b} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0 \\
R \frac{\partial}{\partial t} c - K_2 \frac{\partial}{\partial t} p + v_0^f \frac{\partial}{\partial x} c - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c + D_1 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} &= 0
\end{aligned} \quad (2.24)$$

zatem zgodnie z (B.1) $\mathbf{u} = \begin{bmatrix} p \\ c \end{bmatrix}$ oznacza wektor zmiennych zależnych tj. ciśnienia p i koncentracji c .

Definicja układu równań w Comsolu polega na wyborze w pasku narzędzi *Physics* \rightarrow *Subdomain Settings* i zdefiniowania współczynników (macierzy współczynników) w równaniu (B.1).

Dla układu równań (2.24) współczynniki równania (B.1) mają postać:

d_a

p	c
$(1 + a\alpha^2 M)$	$-(\gamma + a\alpha dM)$
$-K_2$	R

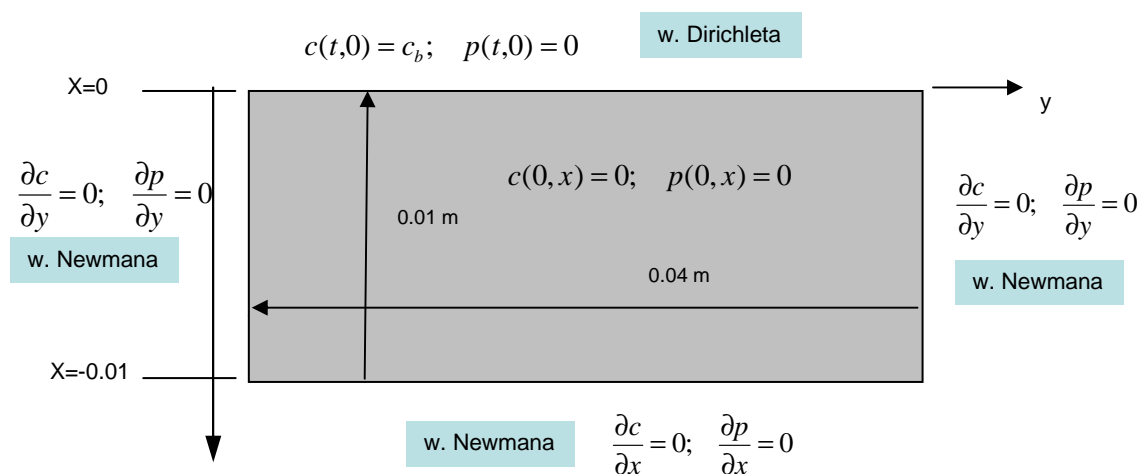
c

p	c
$\frac{n^2 M}{b}$	$-\frac{n M b_1}{b}$
$-D_1$	D

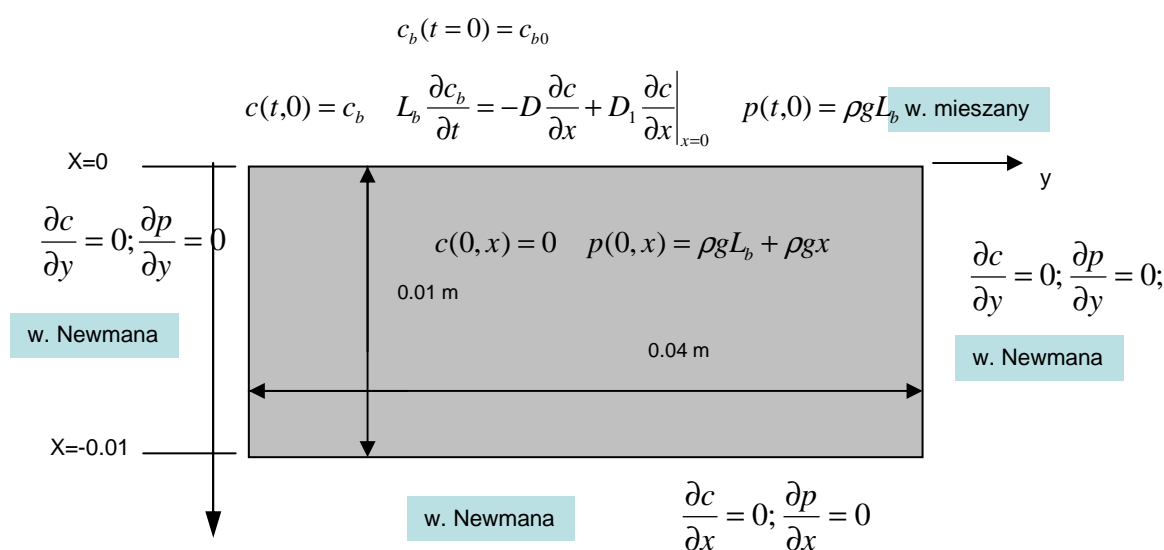
Pozostałe współczynniki równania (B.1) są zerowe, tj.: $e_a = \alpha = \gamma = a = \beta = f = 0$.

B.3.2. Warunki początkowo-brzegowe w module pde

Dla rozpatrywanego modelu chemo-mechanicznego w konfiguracji testu chemo-edometrycznego oraz zbiornikowego przyjęto warunki brzegowe podane kolejno na rysunkach B.1 oraz B.2.



Rys. B.1. Warunki brzegowe w modelu testu chemo-edometrycznego



Rys. B.2. Warunki brzegowe w modelu chemo-mechanicznego testu zbiornikowego

L_b oznacza wysokość wody w zbiorniku.

Rozważany model chemo-mechaniczny jest problemem przestrzennie jednowymiarowym. W celu wizualizacji rozwiązań w Comsolu przyjęto rozwiązywać problem przestrzennie dwuwymiarowy. Równoważność sformułowania problemu 2D oraz 1D uzyskano poprzez nałożenie na powierzchniach bocznych warunków Newmana w kierunku osi y .

Dla $x = L$ (dla obu testów) przyjęto warunki Newmana, które w Comsolu definiowane są poprzez układ równań (B.6) i dla rozważanego problemu mają postać:

$$\begin{bmatrix} \frac{n^2 M}{b} & -\frac{n M b l}{b} \\ -D l & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial x} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Zgodnie z zadanymi warunkami brzegowymi dla modeli chemo-edometrycznego (rys. B.1) i chemo-mechanicznego (rys. B.1) wynika, że $g_1 = g_2 = 0$

Rozpatrujemy następnie warunki brzegowe dla $x = 0$. Dla testu **chemo-edometrycznego** spełniony musi być warunek Dirichleta, który ma postać:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ c_b \end{bmatrix} \quad (\text{B.9})$$

co oznacza, iż w warunku (B.7) mamy $h_{11} = 1$; $h_{12} = 0$; $h_{21} = 1$; $h_{22} = 1$; $r_1 = 0$ i $r_2 = c_b$.

Dla **chemo-mechanicznego testu zbiornikowego** wymaga się spełnienia dwóch równań:

$$\begin{cases} L_b \frac{dc_b}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D_1 \frac{\partial p}{\partial x} \\ p = \rho g L_b \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

Tak zapisany układ warunków brzegowych jest kombinacją warunku mieszanego oraz Dirichleta na brzegu i wymagać będzie rozwiązania równań (B.7).

W pierwszej kolejności określa się warunek Dirichleta, który zgodnie z równaniem (B.5) dla szczególnego przypadku ma postać:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho g L_b \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{B.11})$$

Zgodnie z równaniem (B.5) $h_{11} = 1$; $h_{12} = 0$; $h_{21} = 0$; $h_{22} = 1$; $r_1 = \rho g L_b$ a $r_2 = 0$.

W celu określenia warunku mieszanego konieczne jest zastosowanie uogólnionego równania (B.7), które w rozważanym przypadku ma postać:

$$\begin{bmatrix} \frac{n^2 M}{b} & -\frac{n M b_1}{b} \\ -D_1 & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial x} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}^T \mu \quad (\text{B.12})$$

Aby jednoznacznie określić warunki brzegowe należy znaleźć wartości g_1 i g_2

Strumień masy substancji na brzegu określa zmianę stężenia w zbiorniku (rys. B.2) tj.:

$$-D_1 \frac{\partial p}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{dc}{dt} L_b$$

Skąd wynika, iż w warunku brzegowym (B.12)

$$g_2 = -\frac{dc}{dt} L_b \quad (\text{B.13})$$

Wartość g_1 wyznaczono na postawie bilansu sił, który ma postać:

$$-n \nabla p - L + \rho g = 0 \quad (\text{B.14})$$

gdzie L jest siłą oddziaływania. Zgodnie z równaniem (2.9) dla przypadku jednorodnej porowatości siła ta może być wyrażona jako:

$$L^d = b(v^f - v^s) - b_1 \nabla c \quad (\text{2.9})$$

Siły L oraz L^d są równe pod warunkiem jednorodnego rozkładu porowatości.

W zapisie odpowiadającym przypadkowi jednowymiarowemu z (B.14) i (2.9) mamy:

$$-\frac{n}{b} \frac{\partial p}{\partial x} - (v^f - v^s) + \frac{b_1}{b} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\rho g}{b} = 0 \quad (\text{B.15})$$

gdzie $(v^f - v^s) = J$ jest strumieniem objętościowym ciecży względem szkieletu wyrażoną na powierzchnię porów.

Z równania (B.15) otrzymujemy:

$$J = -\frac{n}{b} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{b_1}{b} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\rho g}{b} \quad (\text{B.16})$$

W układzie testu zbiornikowego zmianę masy w zbiorniku kolejno ciecży M oraz substancji M_c można wyrazić jako:

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = A J n \rho \\ \frac{dM_c}{dt} = A J_c \rho_c \end{cases} \quad (\text{B.17})$$

gdzie A jest polem powierzchni przekroju próbki w kierunku prostopadłym do kierunku transportu.

Dla cieczy zawartej w zbiorniku zmiana masy ma zatem postać:

$$\frac{dM}{dt} = J A n \rho = \left(-\frac{n}{b} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{b_1}{b} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\rho g}{b} \right) A n \rho \quad (\text{B.18})$$

Wykorzystując fakt, iż:

$$M = \rho A h \text{ oraz } p(x=0) = \rho g h \quad (\text{B.19})$$

otrzymano:

$$\frac{n}{b} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{b_1}{b} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\rho g}{b} - \frac{1}{g n \rho} \frac{dp}{dt} \quad (\text{B.20})$$

Wracając do warunku brzegowego (B.12)₁ i porównując go z przekształconym równaniem (B.20) mamy:

$$g_1 = \frac{\rho g f_0 M}{b} - \frac{M}{g \rho} \frac{dp}{dt} + 1 \mu \quad (\text{B.21})$$

Wszystkie warunki brzegowe w środowisku Comsol definiuje się poprzez wybór: *Physics* → *Boundary Setting*. Ponieważ warunek na brzegu określony jest za pomocą równania, w którym występuje pochodna po czasie w Comsolu należy dokonać następującego wyboru *Physics* → *Equation System* → *Boundary Settings*.

Warunek początkowy dla $c(t=0) = c_0 = 0$ oraz $p(t=0) = p_L = 0$ definiowany jest w *Subdomain Settings*. Warunek początkowo określający wartość początkową stężenia w zbiorniku tj. $c_b(t=0) = c b_0 \neq 0$ realizowany jest w następujący sposób *Physics* → *Equation System* → *Boundary Settings* → *Init* $c(t_0)$

W trakcie wstępnych symulacji przeprowadzonych zgodnie z w/w sformułowaniem stwierdzono, iż program Comsol dokonuje redukcji o połowę wartości zadanych koncentracji oraz ciśnienia na brzegu. Błąd numeryczny powstaje z uwagi na duży skok

koncentracji na brzegu w chwili początkowej. Eliminację tego błędu zapewniono poprzez zmianę stałego warunku początkowego w obszarze rozwiązań funkcją (f_{brzeg}) zdefiniowaną wg równania:

$$f_{brzeg} = c_0 + (c_{b0} - c_0)e^{-\alpha_f \sqrt{(x-x_s)^2}} \quad (\text{B.22})$$

gdzie c_0 oraz c_{b0} oznaczają kolejno początkową koncentrację w materiale hydrożelowym oraz w zbiorniku, zaś x_s definiuje położenie brzegu. Parametr α_f pełni rolę korekcyjną i jest dobierany na drodze eksperymentów symulacyjnych. Dla zadanego problemu wynosi 10 000 (powyżej tej wartości nie obserwuje się wpływu α_f na wartości rozkładu ciśnienia i koncentracji w próbce).

B.3.3 Osiadanie warstwy obciążonej chemicznie

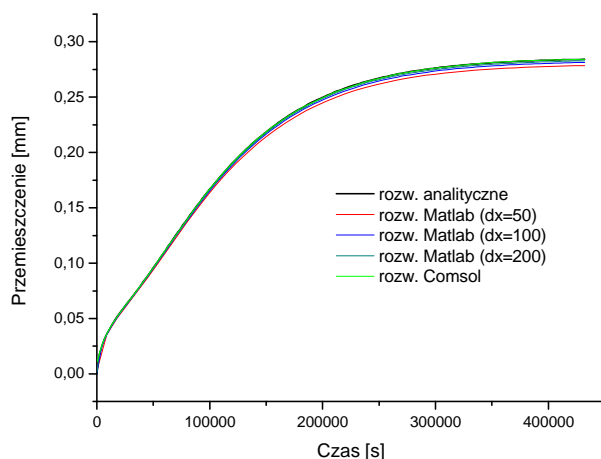
Wyznaczenie osiadania lub podniesienia warstwy $S(t)$ obciążonej chemicznie określone jest związkiem (2.25)

$$S(t) = \int_0^L \varepsilon dx = a(T + \alpha p - dc)dx \quad (2.25)$$

W Comsolu powyższe całkowanie realizuje się w poprzez wybór *Postprocessing* → *Subdomain Integration*, a następnie w okienku *Expression* wpisuje się powyższy wzór.

B.4. Porównanie rozwiązań

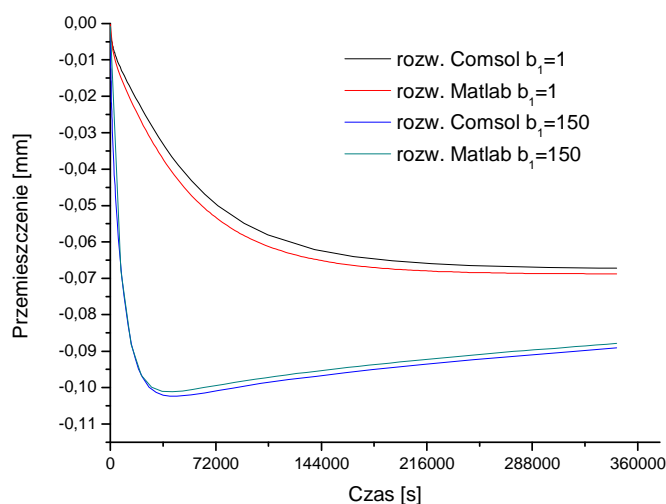
Na rys. B.3 przedstawiono przebiegi przemieszczenia górnej podstawy materiału dla modelu chemo-edometrycznego. Rozwiązania uzyskano dla metody analitycznej oraz numerycznej metody elementów skończonych zaimplementowanych w programie Matlab oraz Comsol. Wartości parametrów, dla których przedstawiono przykładowe wyniki symulacji zawiera tabela 2.2 (patrz rozdz. 2.5).



Rys. B.3. Porównanie rozwiązania analitycznego i numerycznego dla przemieszczenia górnej podstawy próbki $S(t)$

Z porównania przedstawionego na rys. B.3 wynika, iż rozwiązania numeryczne otrzymane w programach Matlab oraz Comsol są zbieżne z rozwiązaniem analitycznym. Zwiększanie dyskretyzacji przestrzennej powoduje lepszą zbieżność dla rozwiązań numerycznych implementowanych za pomocą wbudowanej funkcji *pdepe* w programie Matlab.

Na rys. B.4 porównano rozwiązania numeryczne modelu chemo-mechanicznego uzyskane w programach Matlab oraz Comsol, ilustrujące przemieszczenia górnej podstawy próbki przyjmując dwie różne wartości współczynnika b_1 odpowiadającego za procesy chemo-osmotyczne. Wartości parametrów przyjętych do przeprowadzenia symulacji przedstawiono w tabeli 2.3 (patrz rozdz. 2.6).



Rys. B.4. Porównanie rozwiązań numerycznych dla przemieszczenia górnej podstawy próbki $S(t)$

Z wykresu wynika, iż rozwiązania uzyskane w różnych programach mają podobny, choć nie identyczny przebieg. Jedną z przyczyn różnic mogą być odmienne siatki. Wobec braku rozwiązania analitycznego nie można zweryfikować, które z rozwiązań jest bliższe rozwiązaniu dokładnego.

Bibliografia

- [1] Amsden B.: Solute diffusion in hydrogels. An examination of the retardation effect. *Polymer Gels and Network* 6 (1998) 13–43.
- [2] Anseth K.S., Bowman Ch. N., Brannon-Peppas L.: Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials* 17 (1996) 1647–1657.
- [3] Armstrong C.G., Lai W.M., Mow V.C.: An Analysis of the Unconfined Compression of Articular Cartilage. *Journal of Biomedical Engineering*. 106 (1984) 165 – 173.
- [4] Aster R.C., Borchers B.: *Parameter Estimation and Inverse Problem*. Elsevier 2005.
- [5] Ateshian G.A., Garden W.H., Kim J.J., Grelsamer R.P., Mow V.C.: Finite deformation biphasic material properties of bovine articular cartilage from confined compression experiments. *Journal of Biomechanics* 30 (1997) 1157–1164.
- [6] Baranowski T.: Hydrozele w zieleni miejskiej. *Zieleń Miejska* 11 (2006) 16–18.
- [7] Barbour S.L., Fredlung D.G.: Mechanism of osmotic flow and volume change in clay soils. *Canadian Geotechnical Journal* 26 (1989) 551–562.
- [8] Basista M.: *Micromechanical and lattice modeling of brittle damage*. IPPT PAN 2001.
- [9] Bataille J., Kestin.: *Thermodynamics of mixtures*, *J. Non-Equilib. Thermodyn* 2 (1977) 49–65.
- [10] Baumgartner S., Lahajnar G., Sepe A., Kristil J.: Investigation of the state and dynamics of water in hydrogels of cellulose ethers by H NMR Spectroscopy. *AAPS PharmSciTech* 3,4 (2002) 1–8.
- [11] Bear J.: *Dynamics of fluid in porous media*. Elsevier 1972.
- [12] Behraves E., Timmer M.D., Lemoine J., Liebschner A.K., Mikos A.: Evaluation of the in vitro degradation of macroporous hydrogels using gravimetry, confined compression testing and microcomputed tomography. *Biomacromolecules* 3 (2002) 1263–1270.
- [13] Benethum L.S. Murad M.A., Cushman J.H.: Macroscopic thermodynamics and the chemical potential for swelling porous media. *Transport in Porous Media* 39 (2000) 187–225.
- [14] Biot M.A.: General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics* 12 (1941) 155–164.
- [15] Biot M. A., Willis D. G.: The elastic coefficients of the theory of consolidation. *Journal of Applied. Mechanics*. 24 (1957) 594–601.

- [16] Bodugoz-Senturk H., Macias C.E., Kung J.H., Muratoglu O.K.: Poly(vinyl alcohol)-acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute. *Biomaterials* 30 (2009) 589–596.
- [17] Brazel Ch.S., Peppas N.A.: Modeling of drug release from swellable polymers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 49 (2000) 47–58.
- [18] Carvalho J.M., Coimbra M.A., Gama F., M.: New dextrin-vinylacrylate hydrogel: Studies on protein diffusion and release. *Carbohydrate Polymers* 75 (2009) 322–327.
- [19] Cascone M.G., Laus M., Ricci D., Sbarbati del Guerra R.: Evaluation of poly(vinyl alcohol) hydrogels as a component of hybrid artificial tissues. *Journal of Materials in Medicine* 6 (1995) 71–75.
- [20] Cascone M.G., Lazzeri L., Sparvoli E., Sparvoli M.S., Pio Serino L., Danti S.: Morphological evaluation of bioartificial hydrogels as potential tissue engineering scaffolds. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15 (2004) 1309–1313.
- [21] Chen X., Dunn A.C., Sawyer W.G., Sarntinoranont M.: A biphasic model for micro-indentation of a hydrogel-based contact lens. *Transaction of the ASME* 129 (2007) 156–163.
- [22] Cheng M.-L., Sun Y.-M.: Observation of the solute transport in the permeation through hydrogel membranes by using FTIR-microscopy. *Journal of Membrane Science* 253 (2005) 191–198.
- [23] Chiarelli P., Lanata A., Carbone M.: Acoustic waves in hydrogels: A Bi-phasic model for ultrasound tissue-mimicking phantom. *Material Science and Engineering C* 29 (2009) 899–907.
- [24] Chiarelli P., De Rossi D., Basser P.: Hydrogel Stress-Relaxation. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 4, 2 (1993) 176–183.
- [25] Chor M.V., Li W.: A permeability measurement system for tissue engineering scaffolds. *Measurement Science and Technology* 18 (2007) 208–216.
- [26] Crank J., Park G., *Diffusion in polymers*. London, New York, Academic Press, 1968.
- [27] De Groot S.R., Mazur P.: *Non-equilibrium thermodynamics*. North Holland, Amsterdam 1961.
- [28] DiSilvestro M.R., Suh J-K.F.: A cross-validation of the bi-phasic poroviscoelastic model of articular cartilage in unconfined compression, indentation and confined compression. *Journal of Biomechanics* 34 (2001) 519–525.
- [29] Comsol Multiphysics. PDE Module. dokumentacja firmy Comsol
- [30] Douglass P.M., Daunert S., Patel J.D., Bachas L.G., He K.Q., Madou M.J.: *Biologically inspired, intelligent muscle material for sensing and responsive delivery of countermeasures*. Copyright: Society of Automotive Engineers, 2000.
- [31] DuChateau P., Zachmann D., *Applied Partial Differential Equations*. Happer and Row Publishers, New York 1989.

- [32] Duck F.A.: *Properties of Tissue: a Comprehensive Reference Book* . Londyn 1990.
- [33] El Fray M., Pilaszkievicz A., Świąszkowski W., Kurzydłowski K.: Chemically and physically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for cartilage repair. *E-Polymer P-013* (2005) 1–6.
- [34] El Fray M., Pilaszkievicz A., Świąszkowski W., Kurzydłowski K.: Hydrożel polimerowy oraz sposób wytwarzania hydrożelu polimerowego Zgłoszenie patentowe P 378849 (2006).
- [35] El Fray M., Pilaszkievicz A., Świąszkowski W., Kurzydłowski K.: Chemically and physically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for cartilage repair. *European Polymer Journal* 43 (2007) 2035–2040.
- [36] Eringen A.C.: A continuum theory of swelling porous elastic soils. *International Journal of Engineering Science* 32 (1994) 1337–1349.
- [37] Fagerlund G.: *Trwałość konstrukcji betonowych*. Arkady 1997.
- [38] Fergg F., Keil F.J., Quader H.: Investigations of the microscopic structure of poly(vinyl alcohol) hydrogels by confocal laser scanning microscopy. *Colloid and Polymer Science* 279 (2001) 61–67.
- [39] Fetter C.W.: *Contaminant Hydrogeology*. Second Edition. Prentice Hall 1999.
- [40] Fromageau J., Gennisson J-L., Schmitt C., Maurice R.L, Mongrain R., Gloutier G: Estimation of polyvinyl alcohol cryogel. Mechanical properties with four ultrasound elastography methods and comparison with Gold Standard Testings. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 54 (2007) 489–509.
- [41] Gabler S., Stampfl J., Koch T., Seidler S., Schuller G., Redl H.: Determination of the viscoelastic properties of hydrogels based on polyethylene glycol diacrylate (PEG-DA) and human articular cartilage. *The International Journal of Materials Engineering Innovation*. 1 (2009) 3–21.
- [42] Gassmann F.: *Über die elastizität poröser medien*. *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zuerich* 96 (1951), p.1.
- [43] Gibbs J.W.: *The collected Works*, Longmans 1928 (przekład ros. 1950).
- [44] Gloria A., Causa F., De Santis R., Netti P.A., Ambrosio L.: Dynamic-mechanical properties of a novel intervertebral disc prosthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 18 (2007) 2159–2165.
- [45] Goldsmith A.A.J., Clift S.E.: Investigation into the biphasic properties of a hydrogel for use in a cushion form replacement joint. *Transaction of the ASME* 120 (1998) 362–369 .
- [46] Grassi M., Grassi G.: Mathematical modeling and controlled drug delivery: Matrix Systems. *Current Drug Delivery* 2 (2005) 97–116.
- [47] Gu W.Y., Yao H., Huang C.Y., Cheung H.S.: New insight into deformation-dependent hydraulic permeability of gels and cartilage, and dynamic behavior

- behavior of agarose gels in confined compression. *Journal of Biomechanics* 26 (2003) 593–598.
- [48] Gulsen D., Cauhan A.: Dispersion of microemulsion drops in HEMA hydrogel: a potential ophthalmic drug delivery vehicle. *International Journal of Pharmaceutics* 292 (2005) 95–117.
- [49] Hassanizadeh M., Gray W.G.: General conservation equations for multi phase systems: 1. Averaging procedure. *Advances in Water Resources* 2 (1979) 131–145.
- [50] Hassan Ch.M., Peppas N.A.: Structure and applicatuins of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Advanced in Polymer Science* 153 (2000) 37–65.
- [51] Hayakawa K., Takeda S., Kawale K., Shimura T.: Acoustic characterictics of PVA gel. *Ultrasonic symposium* (1998) 969–972.
- [52] Heister K., Kleingeld J.P., Loch J.P.G.: Quantifying the effect of membrane potential in chemical osmosis across bentonite membranes by virtual short-circuiting. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 294–302.
- [53] Hoffman A. S.: Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Review* 43 (2002) 3–12.
- [54] Horak D., Hlidkova H., Hradil J., Lapcikova M., Slouf M.: Superporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) based scaffolds: Preparation and characterization. *Polymer* 49 (2008) 2046–2054.
- [55] Horkay F., Horkayne-Szakaly I., Basser P.J.: Measurement of the osmotic properties of thin polymer films and biological tissue samples. *Biomacromolecules* 6 (2005) 988–933.
- [56] Huyghe J.M., Roos R.W., Huinink H.P., Pel L.: Sodium measurement of ion convection-diffusion in swelling gels. *International Conference on Computational Methods for Coupled Problems in Science and Engineering, Barcelona 2007*, 1–4.
- [57] Johnson B.D., Beebe D.J., Crone W.C.: Effect of swelling on the mechanical properties of pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices. *Material Science and Engineering C* 24 (2004) 575–581.
- [58] Johnson D. L.: Recent developments in the acoustic properties of porous media, in *Frontiers in Physical Acoustics*, in *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”*, editor D. Sette, Course 93, North-Holland, Amsterdam (1986), p. 255.
- [59] Kaczmarek M.: *Mechanika nasyconych materiałów wrażliwych chemicznie*. Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2001.
- [60] Kaczmarek M., Hueckel T.: Chemo-mechanical consolidation of clays: Analytical solutions for a linearized one-dimentional problem. *Transport in Porous Media* 32 (1998) 49–74.

- [61] Kaczmarek M., Kazimierska-Drobny K.: Estimation–identification problem for diffusive transport in porous materials based on single reservoir test: results for silica hydrogel. *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 262–275.
- [62] Kaczmarek. M, Kazimierska-Drobny K.: Identification problem of interface boundary conditions for diffusive transport between water and silica. *Materials Science-Poland* 25(3) (2007) 851–859.
- [63] Kaczmarek M., Kazimierska-Drobny K.: Simulation of reactive materials in reservoir and column tests. Sensitivity analysis for a linear coupled model. *Computers and Geotechnics* 34 (2007) 247–253. Elsevier
- [64] Katchalsky A., Oplatka A.: Mechanochemistry, in: *Proc Fourth International Congress on Rheology*, eds. Lee E.H., Copley A.L. 1 (1965) 73–97.
- [65] Kermis H.R., Rao G., Barbari T.A.: Transport properties of pHEMA membranes for optical glucose affinity sensor. *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 75–86.
- [66] Kim S.H., Opdahl A., Marmo Ch., Somorjai G.A.: AFM and SFG studies of PHEMA-based hydrogel contact lens surfaces in saline solution: adhesion, friction and the presence of non-crosslinked polymer chains at the surface. *Biomaterials* 23 (2002) 1657–1666.
- [67] Kim S.J., Shin S.R., Lee S.M., Kim I.Y., Kim S.I.: Electromechanical properties of hydrogels based on chitosan and poly(hydroxyethyl methacrylate) in NaCl solution. *Smart Materials and Structures* 13 (2004) 1036–1039.
- [68] Kowalski S.J., Strumiłło Cz.: Moisture transport in dried materials. *Boundary conditions. Chemical Engineering Science* 52 (1997) 1141–1150.
- [69] Kubik J., Cieszko M., Karczmarek M.: *Podstawy dynamiki nasyconych ośrodków porowatych*. IPPT PAN 2000.
- [70] Lee S.J., Bourne G.R., Chen X., Sawyer W.G., Sarntinoranont M.: Mechanical characterization of contact lenses by microindentation. Constant velocity and relaxation testing. *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 1560–1568.
- [71] Lee S.Y., Pereira B.P., Yusof N., Selvaratnam L., Yu Z., Abbas A., Kamarul T.: Unconfined compression properties of a porous poly(vinyl alcohol)–chitosan-based hydrogel after hydration. *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 1919–1925.
- [72] Lim F., Sun A.M.: Microencapsulated islets and bioartificial pancreas. *Science* 210 (1980) 908–910.
- [73] Lima E.G., Mauck R.L., Shelley H.H., Park S., Ng K.W., Ateshian G.A, Hung C.T.: Functional tissue engineering of chondral and asterochondral constructs. *Biorhology* 41 (2004) 577–590.
- [74] Lin Ch-Ch., Metters A.T.: Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews* 58 (2006) 1379–1408.
- [75] Liu K., Thomas B., Fryman C., Bischoff J., Ovaert T., Mason J.: Optimization-based inverse element analysis for material parameter identification of biphasic

- viscoelastic hydrogel. Proceedings of the ASME 2008 Summer Bioengineering Conference, Florida USA 2008.
- [76] Loret B., Huyghe J.M.: Chemo-mechanical couplings in porous media gomechanics and biomechanics. Springer WienNewYork 2004.
- [77] Lou X., Munro S., Wang S.: Drug release characteristics of phase separation pHEMA sponge materials. *Biomaterials* 25 (2004) 5071–5080.
- [78] Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.F.: Swelling behavior of poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. *Enzyme and Microbial Technology* 18 (1996) 561–569.
- [79] Łydzba zastosowania metody asymptotycznej homogenizacji w mechanice gruntów i skał. Wrocław 2002.
- [80] Marciniak M., Kaczmarek M., Okońska M., Kazimierska-Drobny K.: Identyfikacja parametrów hydrogeologicznych z zastosowaniem numerycznej symulacji krzywej przejścia oraz metod optymalizacji. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań 2009.
- [81] Masuda Y., Nakanishi T.: Ion-specific swelling behavior of poly(ethylene oxide) gel and the correlation to the intrinsic viscosity of the polymer in salt solutions. *Colloid and Polymer Science* 280 (2002) 547–553.
- [82] Masuda Y., Okazaki Y., Nakanishi T.: Ion-specific swelling behavior of poly(vinyl alcohol) gel in aqueous solution containing some divalent ions. *Colloid and Polymer Science* 280 (2002) 873–875.
- [83] Masuda Y., Tanaka T., Nakanishi T.: Ion-specific swelling behavior of poly(vinyl alcohol) gel prepared by γ -ray irradiation. *Colloid and Polymer Science* 279 (2001) 1241–1244.
- [84] Matlab. Optimization Toolbox–dokumentacja firmy Mathworks.
- [85] Mitchell J.K.: Fundamental of soil behavior. Jon Wiley & Sons 1993.
- [86] Monticelli M.V., Chauhan A., Radke.: The effect of water hydraulic permeability on the settling of a soft contact lens on the eye. *Current Eye Research* 30 (2005) 329–336.
- [87] Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M.: Properties of hydrogels synthesized by freezing and thawing aqueous polyvinyl alcohol solution and their application. *Journal of Material Science* 32 (1997) 491–496.
- [88] Moridis G. J.: Semianalytical solutions for parameter estimation in diffusion cell experiments. *Water Resources Research* 35 (1999) 1729–1740.
- [89] Mow V.C., Kuei S.C., Lai W.M., Armstrong C.G.: Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage: Theory and experiments. *ASME Journal of Biomechanical Engineering* 102 (1980) 73–84.
- [90] Mow V.C., Ratcliffe A.: Structure and function of articular cartilage and meniscus. *Basic Orthopedic Biomechanics* 2nd Ed. (Mow V.C and Hayes W.C. eds), Philadelphia, Lippincott-Raven 1997, 113–178.

- [91] Mrozek B.: Projektowanie regulatorów rozmytych w środowisku Matlab-Simulink. *Pomiary Automatyka Robotyka* 11 (2006) 5–12.
- [92] Murad M.A., Chushman J.H.: Multiphase flow and deformation in hydrophilic swelling porous media. *International Journal of Engineering Science* 34 (1996) 313–338.
- [93] Muta H., Miwa M., Satoh M.: Ion-specific swelling behavior of hydrophilic polymer gels. *Polymer* 42 (2001) 6313–6316.
- [94] Nakaoki T., Yamashita H.: Bound states of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing and melting method. *Journal of Molecular Structure* 875 (2008) 282–287
- [95] Olberding J.E., Suh J-K.F.: A dual optimization method for the material parameter identification of a biphasic poroviscoelastic hydrogel: Potential application to hypercompliant soft tissues. *Journal of Biomechanics* 39 (2006) 2468–2475.
- [96] Ostanin A.: *Metody optymalizacji z Matlab. Ćwiczenia laboratoryjne*. Nakom, Poznań 2009.
- [97] Patachia S., Rinja M., Isac L.: Some methods for doping poly(vinyl alcohol) hydrogels PVA-HG. *Romanian Journal of Physics* 51 (2006) 235–342.
- [98] Patachia S., Valente A.J.M., Baciuc C.: Effect of non-associated electrolyte solutions on the behaviour of poly(vinyl alcohol)-based hydrogels. *European Polymer Journal* 43 (2007) 460–467.
- [99] Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H.: Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 50 (2000) 27–46.
- [100] Peppas N.A., Huang Y., Torres-Lugo M.A., Ward J.H., Zhang J.: Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual Review of Biomedical Engineering* 9 (2000) 2–29.
- [101] Peppas N.A., Simmons R.E.P.: Mechanistic Analysis of Protein Delivery from Porous PVA Systems. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 14 (2004) 285–289.
- [102] Peppas N.A., Wright S.L.: Drug diffusion and binding in ionizable interpenetrating networks from poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid). *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 46 (1998) 15–29.
- [103] Ping Z.H., Nguyen Q.T., Chen S.M., Zhou J.Q., Ding Y.D.: States of water in different hydrophilic polymers – DSC and FTIR studies. *Polymer* 42 (2001) 8461–8467.
- [104] Pissis P., Kyritsis A.: Water in hydrogels studied by dielectric, thermal and water sorption/diffusion techniques. *Subsurface Sensing Technologies and Applications* 4,1 (2000) 417–439.
- [105] Qiu Y., Park K.: Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Review* 53 (2001) 321–339.

- [106] Raniecki B., Eiken J.: Thermodynamics of batch consolidation of suspensions. IPPT PAN 2002.
- [107] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E.: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier Academic Press, San Diego - California, London 2004, 100–107
- [108] Ricciardi R., Auriemma F., De Rosa C., Laupretre F.: X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels, obtained by freezing and thawing techniques. *Macromolecules* 37 (2004) 1921–1927.
- [109] Rose F.R.A.J., Oreff R.O.C: Breakthroughs and views. Bone Tissue Engineering: Hope vs Hype. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 292 (2002) 1–7.
- [110] Shackelford C.D.: Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review. *Journal of Contaminant Hydrogeology* 7 (1999) 177–217.
- [111] Sherwood J.D.: Biot poroelasticity of chemically active shale. *Proceedings of the Royal Society London A* 440 (1993) 365–377.
- [112] Siepmann J., Ainaoui A., Vergnaud J.M., Bodmeier R.: Calculation of the dimensions of drug-polymer devices based on diffusion parameters. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 87, 7 (1998) 827–832.
- [113] Siepmann J., Peppas N.A.: Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methacellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Review* 48 (2001) 139–157.
- [114] Silva P., Crozier S., Veidt M., Percy M.J.: An experimental and finite element poroelastic creep response analysis of an intervertebral hydrogel disc model in axial compression. *Journal of Material Science: Material in Medicine* 16 (2005) 663–669.
- [115] Streubel A., Siepmann J., Peppas N.A., Bodmeier R.: Bimodal drug release achieved with multi-layer matrix tablets: transport mechanisms and device design. *Journal of Controlled Release* 69 (2000) 455–468.
- [116] Song J., Saiz E., Bertozzi C.R.: A new approach to mineralization of biocompatible hydrogel scaffolds: An efficient process toward 3-Dimensional Bonelike Composites. *Journal of American Chemical Society* 125 (2003) 1236–1243.
- [117] Spiller K.L., Laurencin S.J., Charlton D., Maher S.A., Lowman A.M.: Superporous hydrogels for cartilage repair: Evaluation of the morphological and mechanical properties. *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 17–25.
- [118] Stammen J.A., Williams S., Ku D.N., Guldberg R.E.: Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. *Biomaterials* 22 (2001) 799–806.
- [119] Suh J.K.F., Matthew H.W.T.: Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. *Biomaterials* 21 (2000) 2589–2598.

- [120] Surry K.J., Austin H.J.B., Fenster A., Peters T.M.: Poly(vinyl alcohol) cryogel phantoms for use in ultrasound and MR imaging. *Physics in Medicine and Biology* 49 (2004) 5529–5546.
- [121] Takiwaga T., Morino Y., Urayama K., Masuda T.: Poisson's Ratio of polyacrylamide (PAAm) gels . *Polymer Gels and Networks* 4 (1996) 1–5.
- [122] Terzaghi K.: *Theoretical Soil Mechanics*. John Wiley & Sons, 1943.
- [123] Tyliczszak B., Pielichowski K.: Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych. *Czasopismo Techniczne. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej* 1(2007) 1–9.
- [124] Urayama K., Takiwaga T., Masuda T.: Poisson's Ratio of Poly(vinyl alcohol) Gel . *Macromolecules* 26 (1993) 3092–3096.
- [125] Wichterle O., Lim D.: Hydrophilic gels in biologic use. *Nature* 185 (1960) 117–118.
- [126] Vergnaud J. M.: *Liquid transport process in polymeric materials. Modeling and industrial applications*, Prentice Hall, 1991.
- [127] Xu J., Wang J., Hu Y., Luo G., Dai Y.: *Candida rugosa* lipase immobilized by a specially designed microstructure in the PVA/PTFE composite membrane. *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 410–416.
- [128] Yaannas I.V., Lee E., Orgill D.P.: Synthesis and characterization of a model extracellular matrix that induces partial regeneration of adult mammalian skin. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 86,3 (1989) 933–937.
- [129] Yanagawa F., Onuki Y., Morishita M., Takayama K.: Involvement of fractal geometry on solute permeation through porous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) membranes. *Journal of Controlled Release* 110 (2006) 395–399.
- [130] Yao H., Gu W.Y.: Convection and diffusion in charged hydrated soft tissues: a mixture theory approach. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology* 6 (2007) 63–72.
- [131] Yokoyama E., Masada I., Shimamura K., Ikawa T., Monobe K.: Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting. *Colloid and Polymer Science* 264 (1986) 595–601.
- [132] Zainuddin Z., Chirila T.V., Hill D.J.T., Whittaker A.K.: Study of the calcification of pHEMA hydrogels using two compartment permeation cell. *Journal of Molecular Structure* 739 (2005) 199–206.
- [133] Zell K., Sperl J.I., Vogel M.W., Niessner R., Haisch C.: Acoustic properties of selected tissue phantom materials for ultrasound imaging. *Physics in Medicine and Biology* 52 (2007) 475–484.
- [134] Zhang J., Peppas N.A.: Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(*N*-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks. *Macromolecules* 33 (2000) 102–107.