

Meting van de osmotische druk in poreuze materialen

Citation for published version (APA):

van Weert, C. L. M. (1993). *Meting van de osmotische druk in poreuze materialen*. (DCT rapporten; Vol. 1993.162). Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1993

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

**Meting van de osmotische druk
in poreuze materialen**

Kees van Weert

WFW 93.162

Eindhoven, 27 oktober 1993
Technische Universiteit Eindhoven
Vakgroep WFW
Kees van Weert, 323251
H. de Heus
C. Oomens

SAMENVATTING

Binnen deze stage zijn osmotische drukmetingen verricht aan synthetische modelmaterialen bestaande uit een polyurethaanschuim met daarin opgenomen een random-gecrosslinkte hydrofiele gel [De Heus, 1993]. Daartoe is een meetopstelling ontwikkeld waarmee simultaan zowel hydrostatische als osmotische drukken kunnen worden geregistreerd. Om een indruk te krijgen van de optredende osmotische drukken, zijn in een bestaande osmometer osmotische drukken van sterk verdunde niet gecrosslinkte copolymeeroplossingen gemeten.

Met de ontwikkelde meetopstelling zijn inleidende osmotische drukmetingen verricht aan drie verschillende modelmaterialen in een 0.6 M en een 0.2 M NaCl-oplossing. Er zijn osmotische drukken geregistreerd van circa 0.25 MPa met een maximum van circa 0.5 MPa. De experimentele resultaten zijn vergeleken met de theorie, die osmotische druk grotendeels beschrijft met het Donnan evenwicht.

INHOUD

1 Nomenclatuur	4	
2 Inleiding	5	
3 Materialen	7	
4 Wiskundige beschrijving van osmose		
4.1 Osmotische druk in een waterige oplossing	8	
4.2 Osmotische druk in een electrolytische gel	9	
4.2.1 De Donnan osmotische druk	10	
4.2.2 Het uitgesloten volume effect	12	
4.2.3 De chemische expansie druk	12	
4.3 Driefasen model	14	
5 Meetmethode voor de bepaling van osmotische druk	15	
6 Meetresultaten		
6.1 Osmotische druk metingen met de krachtopnemer	19	
6.2 Vergelijking van de meetresultaten met de theorie	22	
6.3 Metingen met de krachtopnemer in combinatie met het IPM meetsysteem	24	
7 Conclusies/aanbevelingen		
7.1 Conclusies	26	
7.2 Aanbevelingen	26	
8 Referenties	27	
Bijlage 1	Overzicht van meetmethoden voor de bepaling van osmotische drukken	29
Bijlage 2	De Knauer osmometer	33
Bijlage 3	Het IPM microdruk meetsysteem	36
Bijlage 4	Meetprotocol	38
Bijlage 5	Meetresultaten	40

1 NOMENCLATUUR

c^-	[mol/l]	concentratie negatieve ionen binnen gel
c^+	[mol/l]	concentratie positieve ionen binnen gel
\underline{c}^-	[mol/l]	concentratie negatieve ionen buiten gel
\underline{c}^+	[mol/l]	concentratie positieve ionen buiten gel
c	[Eq/l]	concentratie ionen buiten gel
c^{FCD}	[Eq/l]	concentratie geladen deeltjes, gebonden aan macromolecuul
C_m	[mol/l]	concentratie opgelost macromolecuul
C_p	[gr/l]	concentratie opgelost macromolecuul
π	[N/m ²]	osmotische druk
P_{uve}	[N/m ²]	druk a.g.v. uitgesloten volume effect
P_{don}	[N/m ²]	Donnan osmotische druk
P_0	[N/m ²]	Drukafwijking
P_∞	[N/m ²]	Druk a.g.v. macromoleculen
P_{def}	[N/m ²]	Druk a.g.v. deformatie
T_c	[N/m ²]	chemische expansiedruk
B	[-]	tweede viriaalcoëfficiënt
C	[-]	derde viriaalcoëfficiënt
D		diffusietensor
F_1, F_2		fitparameters
K		permeabiliteitsconstante
M_n	[gr/mol]	aantal-gemiddelde molecuulgewicht
n^f	[-]	vloeistoffractie
R	[J/mol.K]	gasconstante
T	[K]	absolute temperatuur
γ	[-]	activiteitscoëfficiënt
Φ	[-]	osmotische constante

2 INLEIDING

Sinds enkele jaren loopt er op de TUE en de RUL een onderzoek naar de mechanische eigenschappen van biologische materialen. Een onderdeel van dit onderzoek is het beschrijven van het materiaalgedrag van tussenwervelschijfmateriaal en huid met behulp van continuümmechanica. De resultaten van dit onderzoek worden toegepast op onderzoeken naar de oorzaken van decubitus (doorliggen) en het uitpuilen van een tussenwervelschijf, als mogelijke oorzaak voor een hernia.

Het gedrag van biologische weefsels kan worden beschreven met behulp van mengseltheorie. Het te beschouwen materiaal wordt dan opgevat als een mengsel van meerdere fasen. Mow et al. [Mow, 1980] hebben een model ontwikkeld dat het mechanisch gedrag van biologische weefsels beschrijft als zijnde twee fasen, een waterige en een vaste fase. Met het tweefasenmodel werden de mechanische eigenschappen van gewrichtskraakbeen [Mow, 1980], huid en onderhuid [Oomens, 1987] succesvol beschreven. Later is aan deze twee fasen nog een derde fase toegevoegd, de ionfase, welke de invloed van de gebonden ionen van macromoleculen in een biologisch materiaal vertegenwoordigt [Lai, 1991], [Snijders, 1993]. De drijvende kracht voor de spanningen in dit model is de osmotische druk.

Verificatie van deze theorie door middel van het uitvoeren van experimenten aan biologisch materiaal levert tal van problemen op omdat dit materiaal niet reproduceerbaar is, biologisch materiaal beperkt houdbaar is en omdat aan het experimenteren met biologische materialen strenge hygiënische eisen worden gesteld. Door ontwikkeling van synthetische modelmaterialen die aan biologisch materiaal overeenkomstig gedrag vertonen, is het mogelijk deze problemen te omzeilen. Deze modelmaterialen bestaan uit een polyurethaanschuim (PUR-schuim) en een polyelectrolytische gel [de Heus, 1993]. Bij de ontwikkeling van de synthetische modelmaterialen is als doel gesteld dat het mechanisch gedrag overeenkomt met dat van tussenwervelschijfmateriaal. Uit de experimenten tot dusver is gebleken dat het mechanisch gedrag van de modelmaterialen met behulp van het driefasenmodel beschreven kan worden. In dit driefasenmodel worden onder andere de permeabiliteit, de diffusieconstante en de osmotische druk als materiaalparameters ingevoerd. Over de bepaling van de osmotische druk onder bepaalde omstandigheden en met verschillende methoden gaat dit stageverslag.

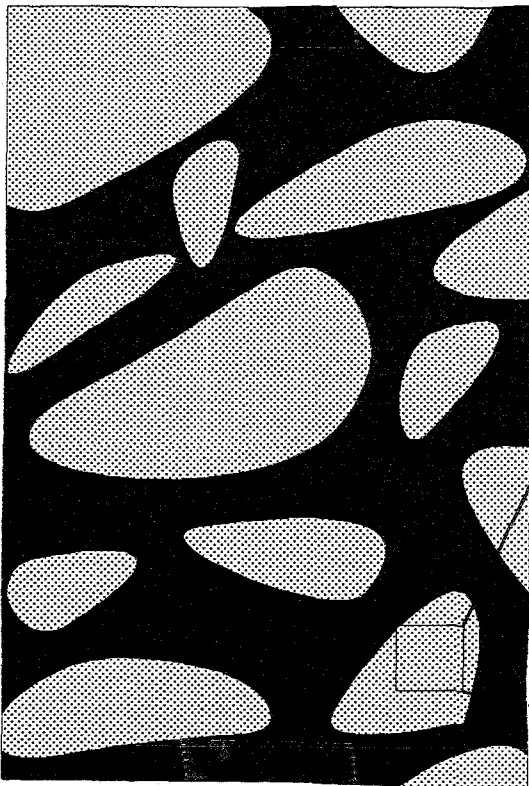
Allereerst is de osmotische druk van het verdunde copolymeer, het proefstukje zonder PUR-schuim, bepaald in een Knauer osmometer (bijlage 2). Vervolgens zijn van het driefasisch materiaal zweldrukken gemeten met behulp van een krachtopnemer (hoofdstuk 6.1) en het IPM ('Instrumentation for Physiology and Medicine') microdruk meetsysteem (hoofdstuk 6.3). Dit bestaande en beproefde systeem meet hydrostatische drukken door middel van een ingebrachte naald. Het is echter niet bekend of met behulp van deze

naalden ook een hydrostatische druk gemeten kan worden in biologische materialen en gelen. Ook is niet zeker of deze hydrostatische druk gelijk is aan de zweldruk. Om deze redenen zijn de metingen met de krachtopnemer en het microdruk meetsysteem waar mogelijk gelijktijdig uitgevoerd.

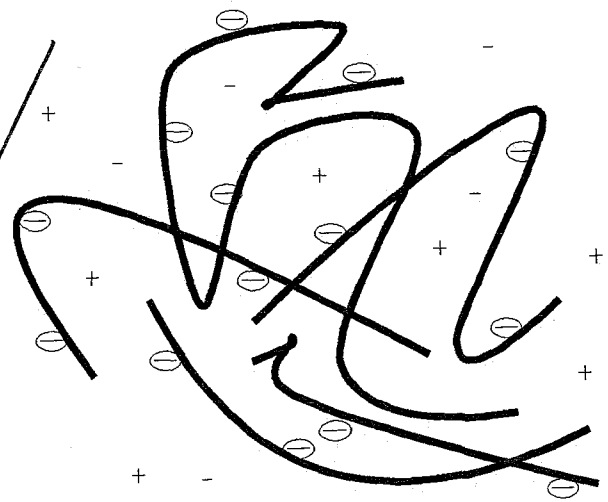
In hoofdstuk 3 van dit verslag worden de gebruikte modelmaterialen toegelicht. In hoofdstuk 4 is de theorie die osmotische druk en de manier waarop deze in het driefasenmodel ingevoerd wordt, beschreven. In hoofdstuk 5 wordt de toegepaste opstelling behandeld. Het verslag wordt afgesloten met meetresultaten en enkele berekeningen (hoofdstuk 6) en conclusies en aanbevelingen (hoofdstuk 7). Als toevoeging op de theorie worden in bijlage 1 enkele mogelijke methoden om osmotische druk te meten beschreven.

3 MATERIALEN

De proefstukjes bestaan uit een opencellig microporeus flexibel PUR-schuim (polyurethaan) (figuur 3.1). Dit schuim bevat een wateraantrekkende gecopolymeriseerde gel (figuur 3.2). Het copolymeer is gevormd in het PUR-schuim door middel van copolymerisatie van de monomeren acrylzuur (AA) en acrylamide (AAM). Gedestilleerd water werd gebruikt als reactiemedium. Aan de oplossing werd een kleine hoeveelheid N,N'-methylenebis(acrylamide) toegevoegd om een licht gecrosslinkt copolymeer te verkrijgen. Een natriumhydroxide oplossing werd toegevoegd om de oplossing te neutraliseren. Door toevoeging van deze base ontstaan natriumcarboxylaat $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ -groepen in het copolymeer welke de hoeveelheid gebonden lading vertegenwoordigen. De beproefde materialen bestaan uit PUR-schuim met 30 of 60 poriën per inch en gellen met initiële monomeerverhouding AA:AAM van 4:1, 1:1 en 1:4. In het gebruikte modelmateriaal is dus sprake van 4 verschillende concentraties; c^+ en c^- drukken de concentratie opgeloste ionen uit. c^{FCD} drukt de concentratie gebonden ionen (fixed charged density) uit en C_m de concentratie macromoleculen. [de Heus, 1993].



Figuur 3.1: Polyurethaan-schuim



Figuur 3.2: Gecopolymeriseerde gel

4 WISKUNDIGE BESCHRIJVING VAN OSMOSE

4.1 Osmotische druk in een waterige oplossing

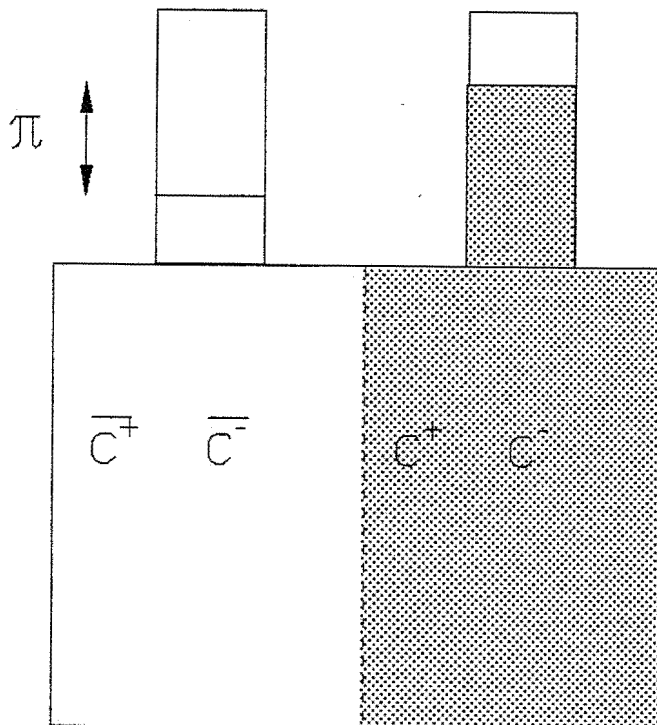
De osmotische druk π is het drukverschil tussen twee oplossingen als gevolg van een concentratieverschil opgeloste stof. In figuur 4.1 is een systeem afgebeeld dat bestaat uit twee compartimenten. De twee compartimenten worden gescheiden door een semipermeabel membraan. Dit membraan is doorlaatbaar voor het oplosmiddel (meestal water) en niet doorlaatbaar voor de opgeloste stof (macromoleculen of ionen). Het systeem zal naar evenwicht streven, dus gelijke concentraties opgeloste stof aan beide zijden van het membraan. Het compartiment met de hoogste concentratie opgeloste stof (rechts) zal water aanzuigen om het concentratieverschil te vereffenen. Het ontstane drukverschil wordt de osmotische druk genoemd. Osmotische druk wordt beschreven met de vergelijking van Van 't Hoff. Deze geldt voor twee oplossingen met concentraties c :

$$\pi = RT (\bar{c} - c) \quad (1)$$

of voor twee ionoplossingen:

$$P_{don} = RT ((c^+ + c^-) - (\bar{c}^+ + \bar{c}^-)) \quad (2)$$

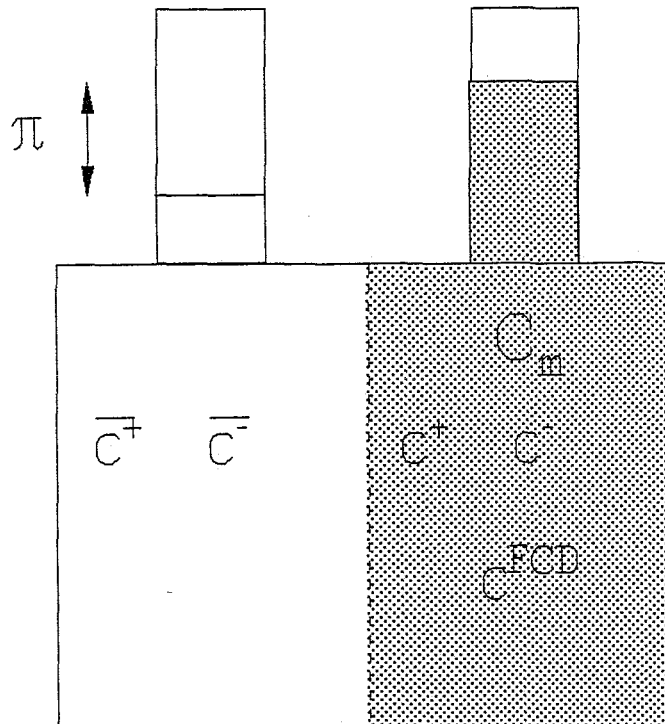
Met π de osmotische druk, R de gasconstante en T de absolute temperatuur. Het drukverschil π tussen twee compartimenten met verschillende oplossingen kan worden bepaald aan de hand van de hoogte van de vloeistofkolommen boven ieder compartiment.



Figuur 4.1: Osmotische druk π

4.2 Osmotische druk in een electrolytische gel

Een compartiment gevuld met een electrolytische gel en een tweede compartiment gevuld met een één-waardige electrolytische oplossing, zoals een NaCl-oplossing, gescheiden door een semi-permeabel membraan geeft een ionenverdeling als in figuur 4.2. Het semi-permeabele membraan is niet doorlaatbaar voor macromoleculen en wél doorlaatbaar voor ionen. Het linkse compartiment bevat alleen in water opgeloste positieve en negatieve ionen (Na^+ en Cl^-) met concentraties c^+ en c^- . Het rechtse compartiment bevat naast het macromolecuul (C_m) en kleine ionen, met concentraties c^+ en c^- , ook de aan het polymeer gebonden negatieve ionen met concentratie c^{FCD} .



Figuur 4.2: Osmotische druk π

De osmotische druk π in een electrolytische gel kan toegeschreven worden aan drie afzonderlijke effecten; de Donnan osmotische druk P_{don} , het uitgesloten volume effect P_{uve} en de chemische expansiedruk T_c .

$$\pi = P_{don} + P_{uve} + T_c \quad (3)$$

Deze drie effecten zullen in de volgende paragrafen beschreven worden.

4.2.1 De Donnan osmotische druk

In een evenwichtssituatie moeten de beide oplossingen elektrisch neutraal en chemisch in evenwicht zijn. Als de oplossingen in het linker- en rechtercompartiment niet met elkaar in evenwicht zijn is er sprake van een verschil in chemische potentiaal. Om dit potentiaalverschil te vereffenen vindt een massastroom van zowel ionen als water plaats. Het resulterende drukverschil wordt de Donnan osmotische druk, P_{don} genoemd. Dit evenwicht zal in het volgende afgeleid worden [Donnan, 1925]. In het geval van één-waardige ionen moet gelden dat de oplossingen zowel links als rechts van het membraan elektrisch neutraal zijn;

$$\overline{c^+} = \overline{c^-} = c \quad c^+ = c^- + c^{\text{FCD}} \quad (4)$$

De externe chemische potentiaal van de ionen is gelijk aan de interne chemische potentiaal

$$\overline{\gamma^+ c^+} \cdot \overline{\gamma^- c^-} = \gamma^+ c^+ \cdot \gamma^- c^- \quad (5)$$

met γ de activiteitscoëfficiënt van het toegepaste elektrolyt. Deze activiteitscoëfficiënt drukt de mate van afwijking van een ideale oplossing uit. De activiteitscoëfficiënten kunnen worden omschreven tot een gemiddelde activiteitscoëfficiënt γ^\pm [Lai, 1991].

$$\gamma^\pm = \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (6)$$

Gebruik makend van vergelijkingen (4) tot en met (6) leidt dit tot vergelijking (7) voor de ionverdeling tussen de interne en externe oplossing:

$$\frac{c^2}{c^- \cdot (c^- + c^{\text{FCD}})} = \left(\frac{\gamma^\pm}{\overline{\gamma^\pm}} \right)^2 \quad (7)$$

De gemiddelde activiteitscoëfficiënten zijn vooral afhankelijk van de zoutconcentratie c . Ze zijn verantwoordelijk voor de interactie tussen de ionen en de macromoleculen in niet-ideale oplossingen. Maroudas meette c^- en c^{FCD} voor kraakbeen in een 0.15 M zoutoplossing en toonde aan dat het quotiënt van de interne en externe activiteitscoëfficiënten bij benadering gelijk is aan 1 [Maroudas, 1979].

$$c^2 = c^- \cdot (c^- + c^{\text{FCD}}) \quad (8)$$

Voor een ideale sterk verdunde oplossing geldt vergelijking (2). Bij een electrolytische gel in een zoutoplossing is geen sprake van een ideale oplossing. De Donnan osmotische druk wordt vermenigvuldigd met een osmotische coëfficiënt Φ . Deze osmotische coëfficiënt kan gelijk gesteld worden aan de osmotische coëfficiënt van de toegepaste elektrolyt. In het geval van een NaCl oplossing zijn de waarden voor Φ in een 0.2 molair zoutoplossing en in een 0.6 molair zoutoplossing respectievelijk 0.9246 en 0.9241. Robinson en Stokes

stelden deze waarden vast door middel van een nauwkeurige dampdrukmeting [Robinson, 1955]. In het vervolg wordt $\Phi = 0.92$ genomen. De Donnan osmotische druk wordt gegeven door de vergelijkingen (2) en (8);

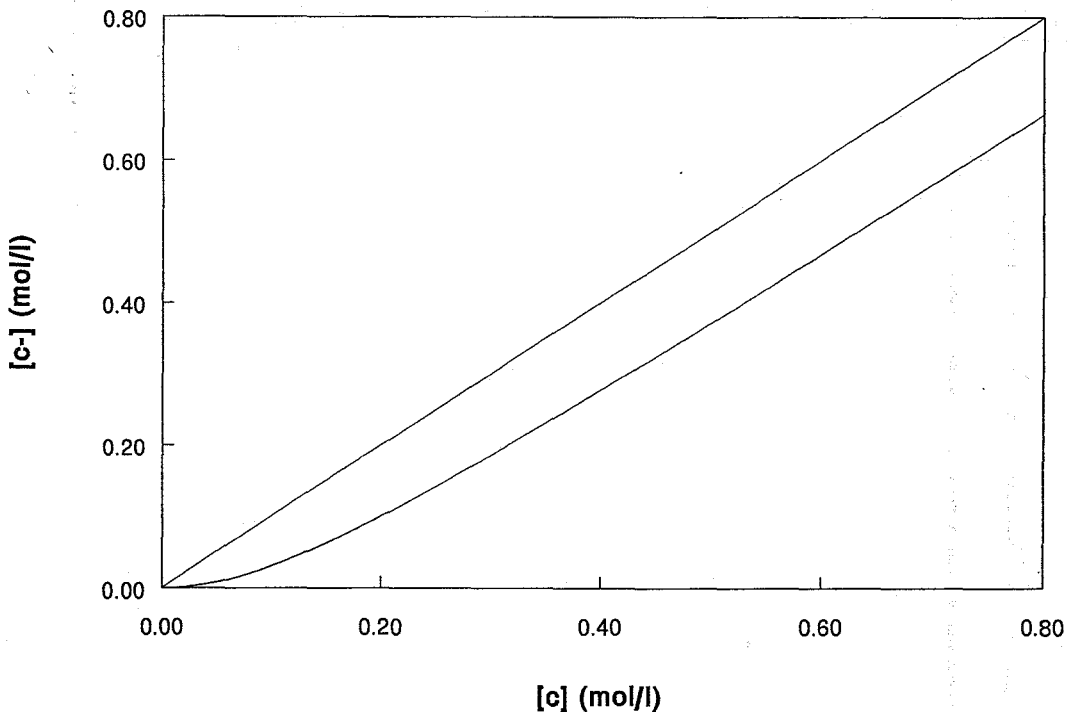
$$P_{don} = RT\Phi (2c^- + c^{FCD}) - 2c)$$

De vergelijkingen (8) en (9) geven voor de concentratie negatieve ionen in de gel, $[c^-]$ en de Donnan osmotische druk;

$$c^- = -\frac{1}{2}c^{FCD} + c^{FCD} \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{c}{c^{FCD}}\right)^2} \quad (10)$$

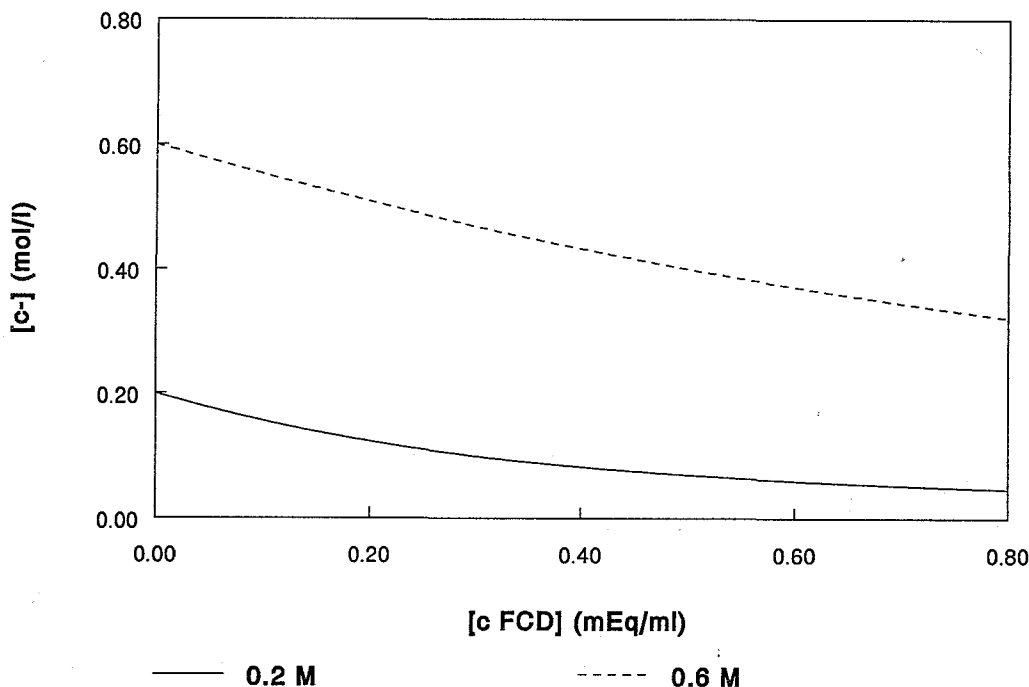
$$P_{don} = RT\Phi (\sqrt{(c^{FCD})^2 + 4c^2} - 2c) \quad (11)$$

In figuur 4.3 is het verloop van de interne concentratie Cl^- ionen, $[c^-]$, als functie van de externe concentratie NaCl $[c]$ weergegeven ($[c^{FCD}] = 0.3 \text{ Eq/l}$). Ter referentie is ook de lijn $[c^-] = [c]$ aangegeven. Het blijkt dat de concentratie negatieve ionen in de oplossing lager is dan de externe concentratie geladen ionen. Het verschil is voor hogere externe concentraties constant.



Figuur 4.3: $[c^-]$ versus $[c]$ voor $[c^{FCD}] = 0.3 \text{ Eq/l}$

In figuur 4.4 is het verloop van de interne concentratie Cl⁻ ionen, [c⁻], als functie van de concentratie gebonden geladen ionen, [c^{FCD}] te zien. Voor de externe concentratie [c] is 0.2 mol/l of 0.6 mol/l genomen. De interne concentratie negatief geladen ionen neemt af naarmate de concentratie gebonden lading toeneemt om neutraliteit van de oplossingen te garanderen.



Figuur 4.4: [c^{FCD}] versus [c⁻]

4.2.2 Het uitgesloten volume effect

De druk ten gevolge van het uitgesloten volume effect wordt veroorzaakt door het concentratieverschil in macromoleculen (P_{∞}) en door de deformatie van de gel (P_{def}). Het eerste effect is in feite gelijk aan de osmotische druk zoals die beschreven wordt door Van 't Hoff. Omdat er bij het experiment geen deformatie optreedt vervalt P_{def} . Het uitgesloten volume effect wordt uiteindelijk beschreven door vergelijking (12).

$$P_{uve} = P_{\infty} = \Phi_m R T C_m \quad (12)$$

Hierin is C_m het concentratieverschil macromoleculen. De concentratie C_m in het linkercompartiment is immers nul. Er is weer een osmotische coëfficiënt Φ_m toegevoegd omdat er sprake is van een niet-ideale oplossing.

4.2.3 De chemische expansiedruk

Lai introduceert naast bovenstaande factoren een chemische expansiedruk T_c [Lai, 1991]. T_c wordt veroorzaakt door de afstotende krachten tussen de gebonden ionen. Bij een grote compressie zal T_c groter worden doordat de geladen deeltjes dichter bij elkaar komen. Bij

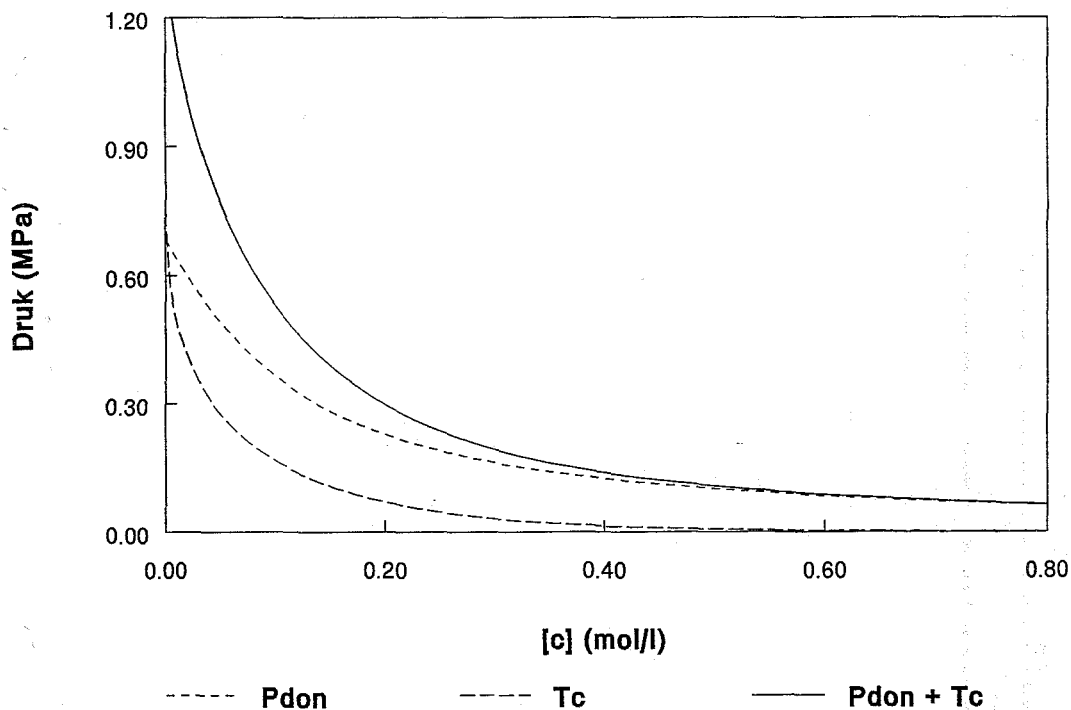
toename van de externe zoutconcentratie zal door afscherming van de gebonden geladen groepen T_c juist kleiner worden. Een benadering voor T_c wordt gegeven in onderstaande formule. Hierin zijn F_1 en F_2 fitparameters welke Lai door vergelijking met experimentele waarden vaststelt.

$$T_c = F_1 c^{FCD} \exp \left(F_2 \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}^0} \right) \sqrt{c (c + c^{FCD})} \right) \quad (13)$$

Voor de totale osmotische druk geldt nu dus de som van vergelijkingen (11), (12) en (13).

$$\pi = P_{don} + P_{\infty} + T_c \quad (14)$$

In figuur 4.5 zijn de Donnan osmotische druk P_{don} , de chemische expansiedruk T_c en de som van de Donnan osmotische druk en de expansiedruk uitgezet tegen de externe concentratie zoutionen $[c]$. Omdat P_{∞} onafhankelijk is van $[c]$, is deze niet meegenomen. (Lai heeft de waarden F_1 en F_2 en c^{FCD} voor kraakbeen-materiaal als volgt vastgesteld; $F_1 = 2.5$ MPa ml/mEq, $F_2 = -7.5$ M⁻¹ en $c^{FCD} = 0.3$ mol/l).



Figuur 4.5 : $[c]$ versus P_{don} , T_c en $P_{don} + T_c$.

Bij een 0.2 M zoutoplossing (dat wil zeggen: $[c] = 0.2$ mol/l) is T_c gelijk aan 0.070 MPa. De chemische expansiedruk draagt dan voor 31% bij aan de totale druk. Bij een 0.6 M zoutoplossing draagt T_c slechts voor 4 % bij aan de totale druk. Deze afname wordt veroorzaakt door de eerder genoemde afscherming van de gebonden lading groepen.

Uit het voorgaande mag duidelijk zijn dat er voor de osmotische druk in gellen geen eenduidige theorie bestaat. In de literatuur komen naast de Donnan osmotische druk, het uitgesloten volume effect en de chemische uitzettingscoëfficiënt nog enkele andere dubieuze factoren voor zoals de som van de vrije mengenergie plus de vrije elastische energie [Pennings, 1961] of de configuratieverandering van de gel plus de energieveranderingen als gevolg van het mengen van ionen met oplosmiddel en oplosmiddel met gel [Vashegani, 1990]. Bovenstaande afleiding is een overzicht van de meest gangbare theorieën [Donnan, 1925], [Vink, 1971], [Urban, 1979], [Lai, 1991], [Snijders, 1993]

4.3 Driefasen model

Biologische weefsels kunnen worden opgevat als een materiaal bestaande uit drie fasen; een vloeistoffase, een vaste stoffase en een ionenfase. In de ontwikkelde modelmaterialen worden het PUR-schuim en de gel als vaste fase, het water als vloeistoffase en de opgeloste ionen als ionfase gemodelleerd. Met behulp van het driefasenmodel kan het mechanisch gedrag van een driefasisch materiaal worden beschreven. Het model bestaat uit drie gekoppelde partiële differentiaalvergelijkingen [Snijders, 1993].

$$\nabla \cdot (\sigma_{eff} - p I) = 0 \quad \text{momentenevenwicht (15)}$$

$$\nabla \cdot \bar{v}^s - \nabla \cdot [K \cdot \nabla (p - \pi)] = 0 \quad \text{uitgebreide Darcy(16)}$$

$$\frac{\delta c^-}{\delta t} + \nabla c^- \cdot \bar{v}^{sf} = \frac{1}{n^f} \nabla \cdot (D \cdot \nabla c^-) \quad \text{diffusie (17)}$$

De uitgebreide Darcy vergelijking is een massabalans welke is uitgebreid met constitutieve modellen voor de vloeistof en de vaste stof/vloeistof interactie. De uitgebreide Darcy vergelijking verzekert vloeistofstroomevenwicht. De vloeistofstroom wordt bepaald door de permeabiliteit K en het osmotische drukverschil $p - \pi$. Vergelijking (17) is de diffusievergelijking waarin concentratie en snelheidsveranderingen van opgeloste ionen en vaste stoffen worden bepaald aan de hand van de concentraties van opgeloste en gebonden ionen, de diffusieconstante D en de vloeistoffractie n^f .

Om een goede vergelijking te kunnen maken tussen de experimentele resultaten en de resultaten berekend met het driefasenmodel is het belangrijk dat de materiaalparameters K , π en D bekend zijn. Met de in het volgende hoofdstuk beschreven opstelling kan men osmotische drukken π registreren welke in het model ingevoerd kunnen worden.

5 MEETMETHODE VOOR DE BEPALING VAN OSMOTISCHE DRUK

In dit hoofdstuk wordt de opstelling beschreven waarmee osmotische drukken van de proefstukjes bepaald kunnen worden. Omdat deze materialen vast zijn, kan tijdens de experimenten het materiaal niet door een kanaal geperst worden. Daardoor valt de keus op een statische meetcel. Hierbij gaat de voorkeur uit naar een meetcel waarbij de afmetingen dezelfde zijn als bij eerder uitgevoerde metingen aan het modelmateriaal (consolidatieproef) in verband met uitwisseling van meetwaarden. Bij deze voorgaande experimenten is gebruikt gemaakt van ronde proefstukjes met een doorsnede van 1 cm en een dikte van ongeveer 2 mm.

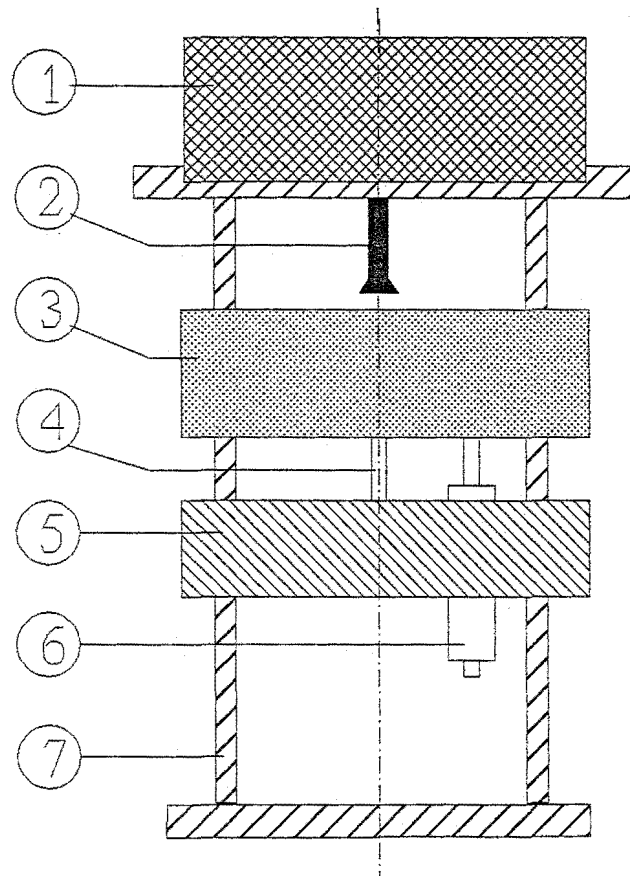
Gedurende de proeven moet gespoeld kunnen worden met water waarin zout is opgelost. De molariteit van deze oplossingen moet gevarieerd kunnen worden zonder dat daarbij de toestand van het proefstuk beïnvloed wordt. De te meten drukken kunnen, bij een molariteit van de zoutoplossing van 0.2 mol per liter, oplopen tot zo'n 0.5 MPa [Urban, 1979, tussenwervelschijfmateriaal]. Bij een proefstukdoorsnede van 1 cm is de maximaal te meten kracht 40 Newton. De opstelling moet geschikt zijn voor metingen aan proefstukjes met verschillende dikten.

Uit bijlage 1 blijkt dat osmotische drukken traditioneel op twee manieren geregistreerd worden, namelijk met een krachtopnemer, waarvan de werking berust op weerstandsverandering van rekstrookjes, of met vloeistofkolommen. Omdat de kleine verplaatsingen van de gel moeilijk om te zetten zijn in hoogteverandering van een vloeistofspiegel, is er gekozen voor registratie met een krachtopnemer. Gelijktijdig aan metingen met de krachtopnemer moeten osmotische drukken bepaald kunnen worden met het IPM meetsysteem. Met dit systeem is het mogelijk drukken te meten in vloeistoffen en gellen door middel van een naald met een doorsnede van 1 tot 10 μ . Deze naald is geplaatst in een houder met een doorsnede van 1 cm. Deze naaldhouder moet in de meetcel geplaatst kunnen worden zonder de proefnemingen te beïnvloeden. Een uitgebreide beschrijving van het IPM meetsysteem is te vinden in bijlage 3. De metingen moeten uitgevoerd kunnen worden met alleen de krachtopnemer, dus met weglating van het IPM meetsysteem. Metingen met behulp van de krachtopnemer vinden aan de bovenzijde van de cel plaats, metingen met het IPM meetsysteem aan de onderzijde. Daardoor moet de spoelvloeistof aan de zijkant doorgevoerd worden. Gekozen is voor een cilindervormig glasfilter (type P1). Dit glasfilter is niet doorlaatbaar voor macromoleculen en de daaraan gebonden ionen en wél voor water en vrije ionen. Het vormt dus zowel de wand van de meetcel als een semipermeabel membraan. Het geheel moet compact en stijf zijn om vervormingen van het proefstuk te voorkomen. Bij vergroting van de meetcel treedt namelijk drukverlies op. Ook moeten de afzonderlijke delen eenvoudig te demonteren zijn.

Samengevat worden aan de opstelling de volgende eisen gesteld:

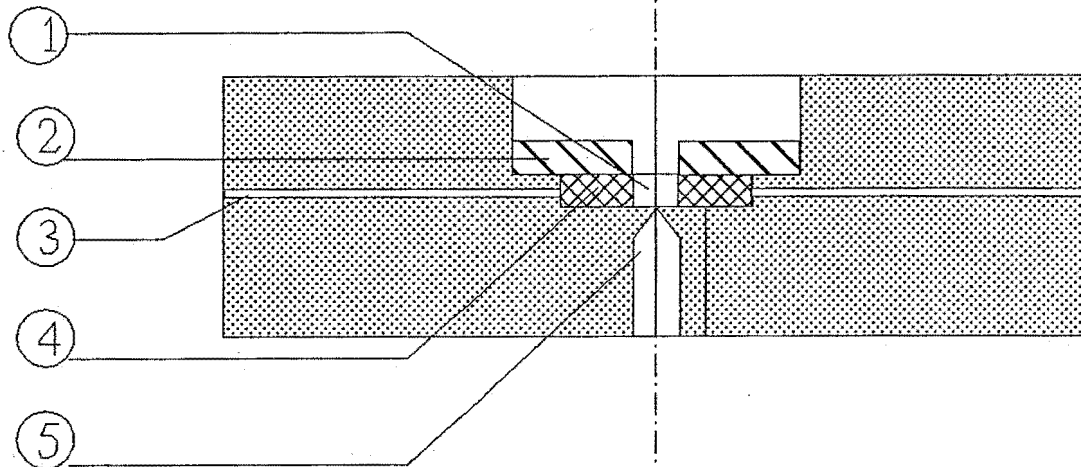
- De volumetoename bij vergroting van de zweldruk moet minimaal zijn.
- De krachtdoorleiding van het proefstukje naar de krachtopnemer moet zo kort en stijf mogelijk zijn.
- Het moet mogelijk zijn de naaldhouder aan te brengen op een wijze die de drukmeting niet beïnvloedt. Het aanbrengen van de naald moet ten alle tijde tijdens de proef kunnen gebeuren. De dunne naald mag tijdens het aanbrengen of meten niet breken en moet dus evenwijdig aan de geleiding ingebracht worden.
- De spoelvloeistof moet makkelijk vervangen kunnen worden. De omspoeling van het proefstukje moet dus zo effectief mogelijk gebeuren, echter zonder de beide metingen te verstoren.
- Er mag geen polymeer lekken door het glasfilter, de opening waardoor de naald in het proefstukje geplaatst wordt of langs het drukstempel.
- Het proefstukje en het glasfilter moeten eenvoudig vervangen kunnen worden.
- De metingen moeten mogelijk zijn voor verschillende dikten van het proefstukje.

In figuur 5.1 is een volledige tekening van de opstelling afgebeeld.



Figuur 5.1: De opstelling 1:krachtopnemer, 2:stempel, 3:meetblok, 4:naaldhouder, 5:referentieblok, 6:microspil, 7:geleiding

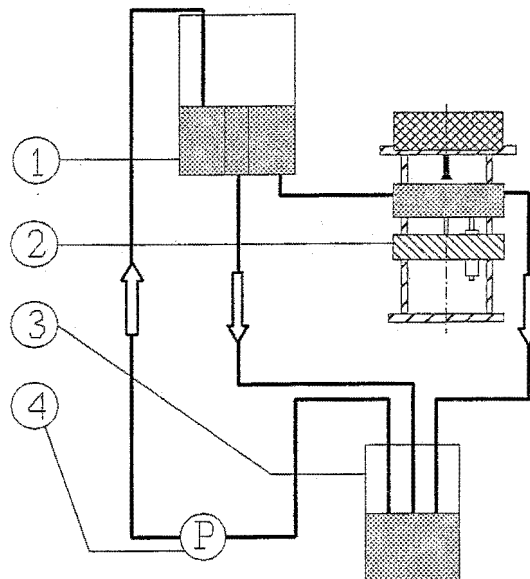
De opstelling bestaat uit twee blokken die langs een verticale geleiding verschoven kunnen worden. Het bovenste blok, het meetblok, kan over kleine afstanden verplaatst worden door de microspil in het onderste blok, het referentieblok, te verdraaien. Het proefstukje wordt op deze manier opgesloten in de opstelling.



Figuur 5.2: Doorsnede meetblok 1:proefstukje, 2:perspex deksel, 3:leiding spoelvoeistof, 4:glasfilter, 5:naaldhouder

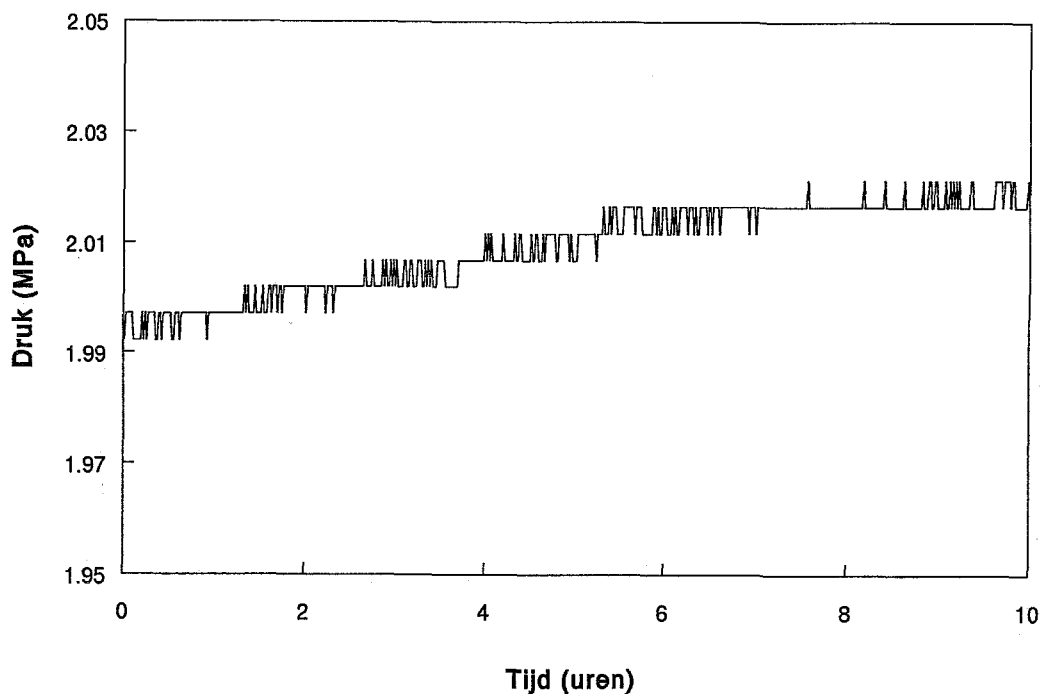
In figuur 5.2 is een gedetailleerde doorsnede van het meetgedeelte van de opstelling (meetblok) afgebeeld. Dit meetblok en het bijpassende deksel zijn uitgevoerd in perspex. Het glasfilter is van type P1.

Een schema van de vloeistofstromen is afgebeeld in figuur 5.3.



Figuur 5.3: Vloeistofstromen 1:overloopvat, 2: meetopstelling, 3:opvangvat, 4: pomp

De gebruikte krachtopnemer is uitgevoerd met rekstrookjes. Deze krachtopnemer meet in het bereik van -100 tot +100 N. De noodzakelijke verplaatsing van het meetstempel heeft een orde grootte van enkele micrometers en voldoet dus aan de eisen. Het uitgangssignaal wordt bewerkt door een Peckel meetversterker en een Krohn-Hite filter (model 3750). Het bewerkte signaal wordt geregistreerd met een Labmaster A/D converter en bewerkt met het programma Asystant dat loopt op een PC. De gevormde ASCII-files worden omgezet in datafiles met het Pascal-programma CONV. De krachtopnemer en de daaraan gekoppelde apparatuur zijn gedurende 10 uren getest (figuur 5.4). Uit deze metingen blijkt dat de krachtopnemer voldoet. Drift is weliswaar aanwezig (± 0.001 MPa/uur) maar te verwaarlozen. De gebruikte instellingen van de apparaten zijn te vinden in het meetprotocol in bijlage 4.



Figuur 5.4: Test krachtopnemer

De voor het IPM meetsysteem benodigde aarding vindt plaats door middel van een stalen pennetje. Dit pennetje wordt gestoken in het kraantje dat het aanvoer kanaal van de spoel vloeistof verbindt met het overloopvat.

6 MEETRESULTATEN

6.1 Osmotische druk metingen met de krachtopnemer

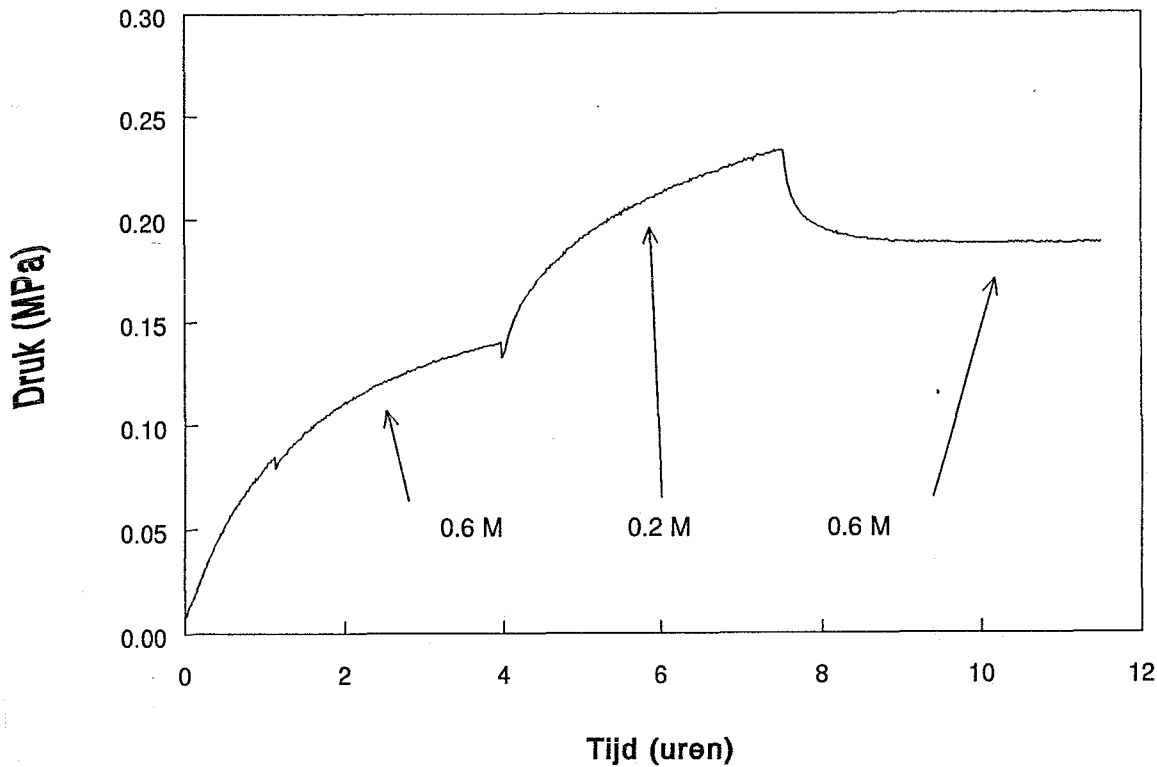
Bij aanvang van het experiment wordt een proefstukje in de droge meetcel gelegd. De meetcel wordt aan de bovenzijde afgesloten met het meetstempel en vervolgens verkleind door de microspil te verdraaien. Als er een kracht wordt geregistreerd is het proefstukje volledig opgesloten. De initiële kracht is nu gelijk aan nul en het proefstukje kan niet zwellen. De meting kan beginnen door het proefstukje te omspoelen met zoutoplossing. Een uitgebreider meetprotocol is te vinden in bijlage 4.

De meettemperatuur is 21°C (294 K). Het experiment werd voor 3 verschillende proefstukjes uitgevoerd. Deze proefstukjes varieerden in initiële monomeerverhouding AA:AA_m (1:1, 1:4, 4:1) en grofheid van het gebruikte PUR-schuim, uitgedrukt in poriën per inch (30 ppi of 60 ppi). In tabel 6.1 zijn de gebruikte proefstukjes weergegeven.

No.	AA:AA _m	poriën per inch
1	1:1	60
2	1:4	60
3	1:4	60
4	4:1	30
5	4:1	30
6	4:1	30

Tabel 6.1: Gebruikte proefstukjes

In figuur 6.1 is het verloop van de osmotische druk als functie van de tijd weergegeven voor proefstuk 3 (initiële monomeerverhouding $AA:AA_m = 1:4$).



Figuur 6.1: Registratie van osmotische druk (proefstuk 3)

Bij aanvang van het experiment was de molariteit van de NaCl-oplossing 0.6 mol per liter. Na 4 uur is de molariteit van de NaCl-oplossing verlaagd tot 0.2 mol per liter waardoor de osmotische druk hoger wordt. De kleine verstoring na 4 uur is veroorzaakt door het verwisselen van de NaCl-oplossing. Voor de verstoring, die na ca. 1½ uur optreedt, is geen verklaring. Na 6 uur is de molariteit van de NaCl-oplossing weer verhoogd tot 0.6 mol per liter. De beide osmotische drukken bij 0.6 M (dus na 4 en 10 uur) zouden aan elkaar gelijk moeten zijn. Het aanzienlijke verschil duidt erop dat bij deze meting na 4 uur niet de osmotische druk bij evenwicht is geregistreerd. Het experiment is dus te kort geweest.

Het verloop van de overige metingen is te vinden in bijlage 5. De resultaten voor de verschillende proefstukjes worden in tabel 6.2 weergegeven.

No.	AA:AA _m	ppi	π [MPa] 0.6 M	π [MPa] 0.2 M	π [MPa] 0.6 M
1	1:1	60	0.03	0.08 *	-
2 #	1:4	60	0.18	0.30	0.18
3	1:4	60	0.14	0.25 *	0.20
4 #	4:1	30	0.24	0.38	0.22
5	4:1	30	0.14	0.21	-
6	4:1	30	0.09 *	0.18	-

Tabel 6.2: Meetresultaten

Bij de met een * gemerkte waarden moet opgemerkt worden dat er nog geen evenwicht is ingetreden. Deze meetwaarden zijn dus te laag. Bij de met een # gemerkte metingen werd na afloop van de meting gel aangetroffen op de deksel van de proefstukhouder. Lekken van proefstukmateriaal veroorzaakt een daling van de osmotische druk, ook deze meetwaarden zijn waarschijnlijk te laag. Uit de resultaten blijkt dat de metingen niet goed reproduceerbaar zijn. De variaties van waarden voor één proefstukje is te groot. In tabel 6.3 is voor elk type modelmateriaal de meting met het meest betrouwbare verloop (een snelle toename naar een constante evenwichtswaarde) geselecteerd.

No.	AA:AA _m	ppi	π [MPa] 0.6 M	π [MPa] 0.2 M	π [MPa] 0.6 M
1	1:1	60	0.03	0.08	-
3	1:4	60	0.14	0.25	0.20
5	4:1	30	0.14	0.21	-

Tabel 6.3: Geselecteerde meetresultaten

6.2 Vergelijking van de meetresultaten met de theorie

Ter controle van het model voor de Donnan osmotische druk (hoofdstuk 4.2) kunnen, gesteld dat alleen de Donnan osmotische druk de totale osmotische druk vertegenwoordigt, enkele berekeningen uitgevoerd worden.

$$\pi = P_{don} = RT\Phi (\sqrt{(c^{FCD})^2 + 4c^2} - 2c) \quad (18)$$

Allereerst is, omdat het volume van het proefstukje niet verandert, de concentratie gebonden ionen (c^{FCD}) gedurende een experiment constant. Deze concentratie is de enige onbekende factor in de vergelijking en kan met behulp van vergelijking 19 uitgerekend worden voor de verschillende molariteiten van de NaCl-oplossing (tabel 6.4).

$$c^{FCD} = \sqrt{\left(\frac{P_{don}}{\Phi R T} + 2c \right)^2 - 4c^2} \quad (19)$$

No.	AA:AA _m	c^{FCD} [Eq/l] 0.6 M	c^{FCD} [Eq/l] 0.2 M	c^{FCD} [Eq/l] 0.6 M
1	1:1	0.18	0.29	-
3	1:4	0.39	0.52	0.47
5	4:1	0.39	0.49	-

Tabel 6.4: Berekende waarden voor c^{FCD}

Ook hier blijkt dat de metingen onnauwkeurig zijn, of dat er een fout in het model zit. De waarden van materiaaleigenschap c^{FCD} zouden immers voor elke molariteit van de NaCl-oplossing aan elkaar gelijk moeten zijn.

Een andere manier om c^{FCD} te bepalen is de volgende. Stel dat c^{FCD} gedurende de proef niet verandert en dat de totale geregistreeerde druk uit een osmotische druk π en een restdruk bestaat. Ofwel de totale geregistreeerde druk bestaat uit de Donnan osmotische druk plus een druk P_0 . Deze P_0 kan samengesteld zijn uit de chemische expansiedruk, het uitgesloten volume effect en een restdruk welke alle afwijkingen verenigt.

$$P_{tot} = \pi + P_{rest} = P_{don} + P_{uve} + T_c + P_{rest} = P_{don} + P_0 \quad (20)$$

Deze restdruk kan de volgende oorzaken hebben:

- Het proefstukje wordt bij het instellen van de osmometer aangedrukt, wat de druk in het proefstukje verhoogt.
- Tussen het proefstukje en het stempel is bij het starten van de meting een ruimte, deze ruimte zal door zwellen gevuld worden met proefstukmateriaal. De druk kan minder hoog oplopen.
- Andere instellingen van de osmometer (hoogte, vloeistofdruk, molariteit NaCl-oplossing) kunnen verschillen per meting. Ook dit geeft een variatie in P_0 .

Voor de osmotische druk volgt het volgende stelsel vergelijkingen (waarbij geldt; P_1 is de gemeten druk bij 0.6 M NaCl-oplossing, P_2 is de gemeten druk bij 0.2 M NaCl-oplossing en $\Delta P = P_2 - P_1$):

$$\Phi R T \left(\sqrt{(c^{FCD})^2 + 4c_1^2} - 2c_1 \right) = P_1 - P_0 \quad (21)$$

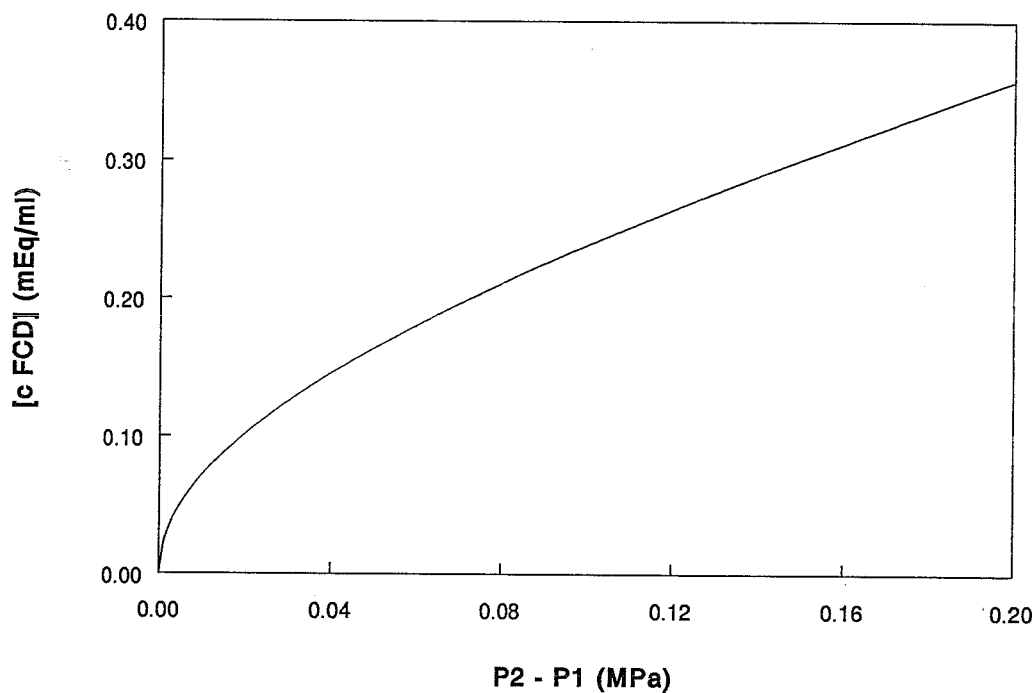
$$\Phi R T \left(\sqrt{(c^{FCD})^2 + 4c_2^2} - 2c_2 \right) = P_1 + \Delta P - P_0 \quad (22)$$

Uit deze twee vergelijkingen kunnen de twee onbekenden P_0 en c^{FCD} bepaald worden (tabel 6.5). Het algemeen verband tussen ΔP en c^{FCD} wordt dan beschreven door het volgende verband. Het verloop van formule (23) is weergegeven in figuur 6.2.

$$c^{FCD} = \sqrt{\left(\frac{4c_1^2 - \left(2c_1 - 2c_2 + \frac{\Delta P}{\Phi R T} \right)^2 - 4c_2^2}{4c_1 - 4c_2 + \frac{2\Delta P}{\Phi R T}} \right)^2 - 4c_2^2} \quad (23)$$

No.	AA:AA _m	ΔP [MPa]	c^{FCD} [Eq/l]	P_0 [MPa]
1	1:1	0.05	0.17	$3.6 \cdot 10^{-3}$
3	1:4	0.11	0.26	$7.8 \cdot 10^{-2}$
5	4:1	0.07	0.20	$1.0 \cdot 10^{-1}$

Tabel 6.5: Berekende waarden voor c^{FCD} en P_0

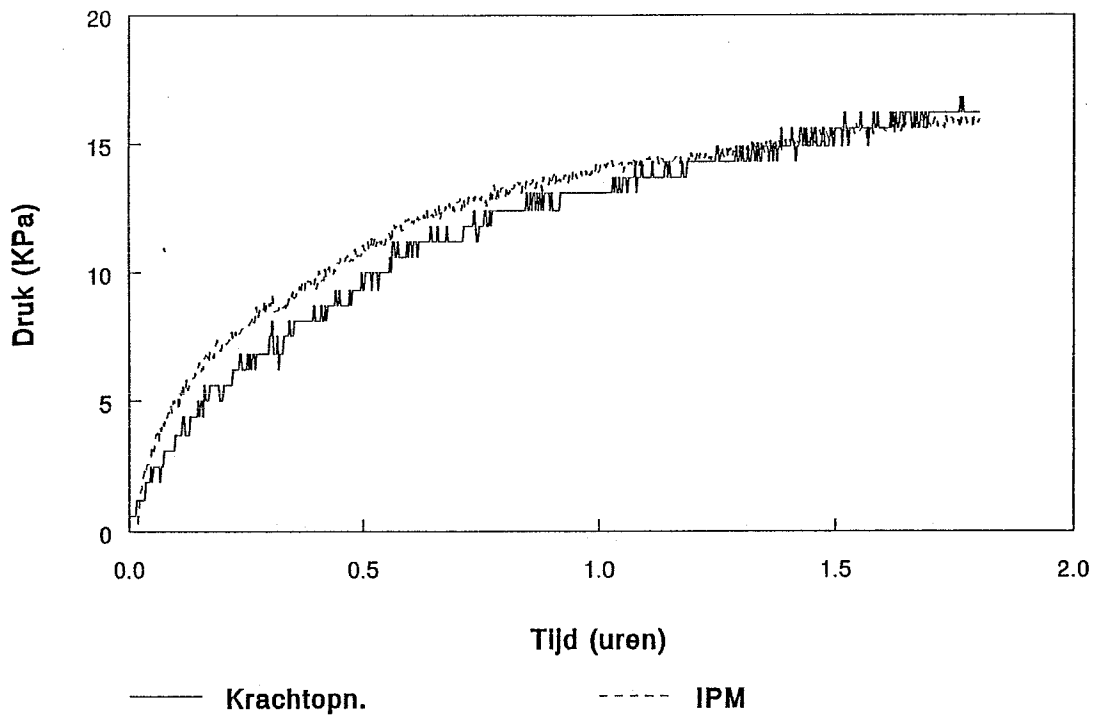


Figuur 6.2: ΔP versus c^{FCD}

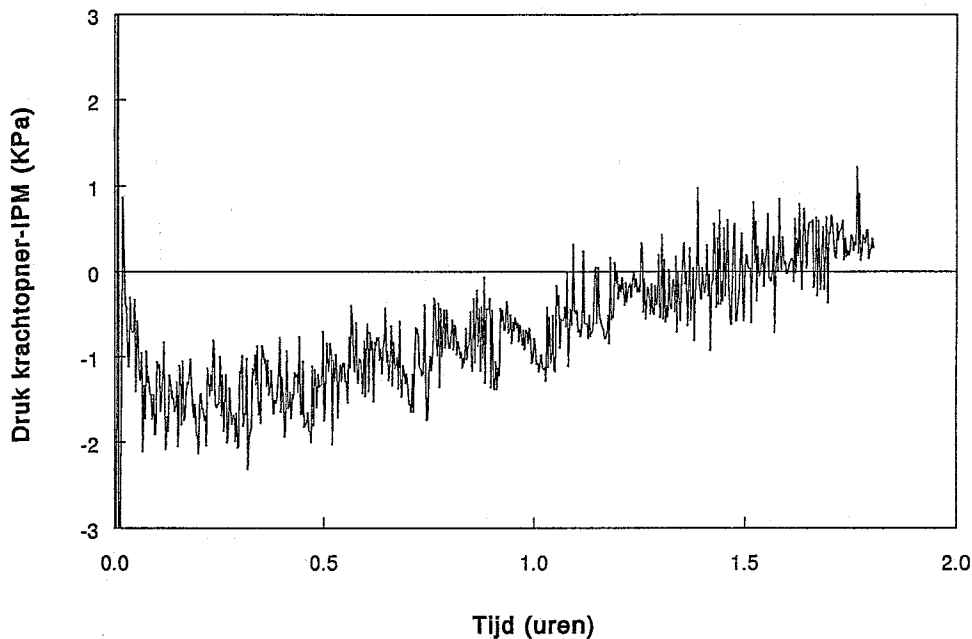
De hoge waarden voor P_0 (bij proefstuk 5 zelfs in dezelfde orde grootte als de totale gemeten druk) duiden op het voorkomen van een hoge offsetspanning of chemische expansiedruk. Aangezien de chemische expansiedruk [Lai, 1991] niet constant is bij variërende molariteiten en de gebruikte waarden niet bij volledig evenwicht zijn geregistreerd, kloppen de berekeningen niet. Ze geven wel aan wat er met de metingen gedaan kan worden.

6.3 Metingen met de krachtopnemer in combinatie met het IPM meetsysteem

Er zijn ook enkele gecombineerde metingen gedaan met de krachtopnemer en het IPM-microdruksysteem. Omdat het IPM-microdruksysteem slechts tegendrukken kan genereren tot 40 KPa, is het niet mogelijk het drukverschil te registreren dat zich voordoet bij de overgang van een 0.6 M naar 0.2 M NaCl-oplossing. Deze overgang levert immers een te groot osmotische drukverschil op. Daarom is gekozen voor zoutoplossingen van 0.2 M en 0.15 M. De drukken werden verlaagd door het volume van de meetcel te vergroten door verstelling van de microspil. Het resultaat van een meting is te zien in de figuren 6.3 en 6.4. In deze meting wordt het instellen van een evenwicht bij een NaCl-oplossing van 0.2 M geregistreerd.



Figuur 6.3: Gecombineerde meting



Figuur 6.4: Verschil tussen meting met krachtopnemer en IPM-microdruksysteem

Het verschil in resolutie tussen de beide metingen (het IPM-microdruksysteem heeft een hogere resolutie dan de krachtopnemer) wordt niet veroorzaakt door de meetsystemen maar door instellingen van de Labmaster kaart. In figuur 6.3 is duidelijk te zien dat beide registraties elkaar redelijk volgen. Het verschil tussen de beide metingen is uitgezet in figuur 6.4. Dit verschil bedraagt 2.4 KPa bij een zweldruk van 16 KPa. Het is moeilijk uitspraken te doen over deze gecombineerde experimenten op grond van één meting.

7 CONCLUSIES/AANBEVELINGEN

7.1 Conclusies

Het is mogelijk om met de krachtopnemer in de osmometer osmotische drukken te registreren. Ook is het mogelijk om deze metingen gecombineerd met het IPM-microdruk-systeem uit te voeren. Via een technische aanpassing van het IPM-microdruksysteem (een grotere pomp) moet het zelfs mogelijk zijn de metingen waarbij grotere verschillen in zoutconcentratie optreden gecombineerd uit te voeren. De tot nu toe gemeten waarden voor de osmotische druk voldoen aan de verwachtingen. De reproduceerbaarheid van de metingen laat echter te wensen over. Ook zijn de verschillen in osmotische druk tussen proefstukjes met verschillende initiële monomeerverhouding niet erg groot. De metingen dienen dan ook meerdere malen herhaald te worden.

7.2 Aanbevelingen

Bij het in de toekomst verrichten van metingen met de osmometer dient men zich het volgende af te vragen:

- Is de toestand van het proefstukje iedere keer hetzelfde, dat wil zeggen is de mate van vochtigheid en daardoor initiële zwelling bij elk proefstukje hetzelfde?
- Is na inbrengen, de opgelegde mechanische druk wel echt gelijk aan nul? Het is namelijk goed mogelijk dat een kleine verdraaiing van de microspil een relatief grote begindruk P_0 oplegt.

De opstelling en het protocol zouden op de volgende wijzen verbeterd kunnen worden:

- Een extra microspil zodat de proefstukhouder aan beide zijden opgedraaid kan worden.
- Het lekken van proefstukmateriaal dat zich bij de proefstukjes 2 en 4 heeft voorgedaan zou voorkomen kunnen worden door een beter sluitend stempel of een flexibele afdichting in de vorm van een kunststof velletje.
- Het overloopvat moet afgesloten worden zodat er geen water kan verdampen. De molariteit van de NaCl-oplossing blijft dan constant.
- De metingen moeten langer duren, bijvoorbeeld 4 maal 6 uur, zodat zeker een evenwicht bereikt wordt.
- Er zal gemeten moeten worden met een scala van externe zoutoplossingen om te kunnen bepalen of de Donnan osmotische druk het enige osmotische effect is.

8 REFERENTIES

Donnan F.G.

The theory of membrane equilibria
Chemical reviews, 1925, 1: 73-90

Geus de A.F.R.

Differences between biphasic and triphasic material in an ultrafiltration experiment
Report of internal research study, TUE, WFW, maart 1993

Harned H.S., Owen B.B.

The physical chemistry of electrolyte solutions, 1954

Heus H. de

Model materials for the validation of mathematical models describing IVD-tissue
WAM-ASME New Orleans, november 1993

Lai W.M., Hou J.S., Mow V.C.

A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors of articular cartilage
Journal of biomechanical engineering, 1991, 113: 245-258

Lai W.M., Hou J.S., Mow V.C.

A triphasic theory for the swelling properties of hydrated charged soft biological tissues
Chapter 10

Maroudas A.

Physicochemical properties of articular cartilage
Adult Articular Cartilage, MAR Freeman, Pitman, London
2nd edition, 1979

Mow V.C., Kuei S.C., Lai W.M., Armstrong C.G.

Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage in compression
Journal biomechanical engineering, 1980, 102: 73-84

Mow V.C., Hou J.S., Owens J.M., Ratcliffe A.

Biphasic and quasilinear viscoelastic theories for hydrated soft tissues
Chapter 8

Pennings A.J., Prins W.

A versatile osmometer for polymer gels and solutions with applications to cellulosic gels
Journal of polymer science, 1961, 49: 507-520

Pennings P.

Afstudeerverslag, WFW 92.125, november 1992

Princen H.M., Kiss A.D.

Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions
Langmuir, 1987, 3: 36-41

Ricka T., Tanaka J.

Swelling of ionic gels: Quantitative performance of the Donnan theory
Macromolecules, 1984, 17: 2916-2921

Robinson R.A., Stokes R.H.

Electrolyte solutions, 1955

Sakohara S., Muramoto F.

Swelling and shrinking processes of sodium polyacrylate-type super-absorbent gel in
electrolyte solutions
Journal of chemical engineering of Japan, 1990, 23: 119-124

Snijders H.

The triphasic mechanics of the intervertebral disc; a theoretical, numerical and
experimental analysis
Thesis, Department of Health Sciences, University of Limburg, 1993

Urban J.P.G., Maroudas A., Bayliss M.T., Dillon J.

Swelling pressures of proteoglycans at the concentrations found in cartilaginous tissues
Biorheology, 1979, 16: 447-464

Vasheghani-Farahani E.

Swelling of ionic gels in electrolyte solutions
Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29: 554-560

Vink H.

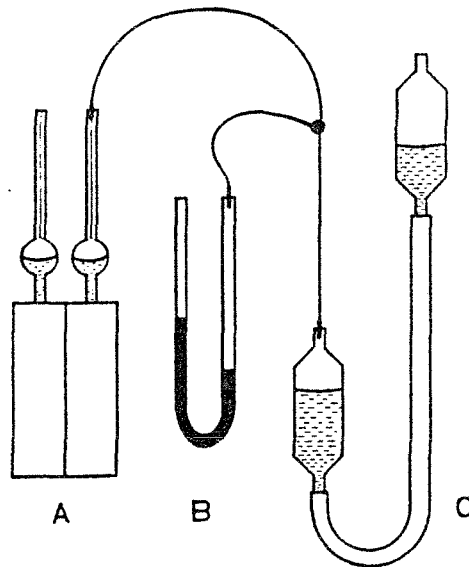
Precision measurements of osmotic pressure in concentrated polymer solutions I-II
European Polymer Journal, 1971, 7: 1411-1419
European Polymer Journal, 1974, 10: 149-156

Bijlage 1

Overzicht meetmethoden

B1.1 Osmotische druk in een waterige oplossing

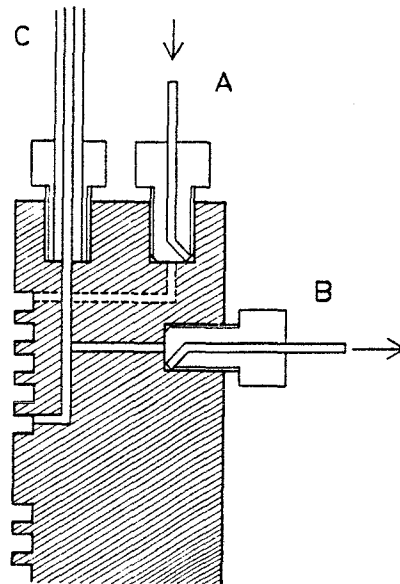
Vink slaagde erin de osmotische drukken en viriaalcoëfficiënten van verschillende polymeren bij verschillende concentraties en temperaturen te bepalen [Vink, 1971, 1974]. Hij maakte daarbij gebruik van de opstelling in de figuren B1.1 en B1.2.



Figuur B1.1: Schema van osmometer (Vink)

Bovenstaande osmometer bestaat uit twee compartimenten welke gescheiden zijn door een semipermeabel membraan (A). De hydrostatische druk wordt via een slang overgebracht naar een manometer (B) en een manostaat (C). Deze manostaat (twee communicerende vaten) wordt ingesteld op de te verwachten osmotische druk waarna met de manometer de kleinere differentiële drukken kunnen worden geregistreerd. De manostaat is gevuld met een 50% waterige oplossing van $ZnCl_2$. De manometer is gevuld met kwik. Om metingen aan laaggeconcentreerde polymeeroplossingen mogelijk te maken kan de manostaat afgesloten worden. De kwikmanometer bepaalt nu alleen de drukverschillen.

In figuur B1.2 is de doorsnede van de osmometer te zien. Duidelijk is dat de vloeistof door een spiraal in de osmometer moet lopen, iets wat bij meting aan een zeer visceuze gel niet mogelijk is.



Figuur B1.2: Doorsnede van osmometer (Vink)

Een andere manier om osmotische drukken van opgeloste polymeren te meten is het gebruik van een osmometer welke in de chemie gebruikt wordt om gemiddelde molecuulgewichten te bepalen. Gedurende de stage is gewerkt met een Knauer osmometer, welke in bijlage 2 beschreven wordt. De Knauer osmometer verschilt met de osmometer van Vink vooral door het feit dat bij Vink registratie van drukverschillen plaats vindt door middel van vloeistofkolommen en bij de Knauer osmometer de registratie door middel van een krachtcel. Dat ook de Knauer osmometer ongeschikt is voor de te beproeven zeer visceuze stoffen wordt tevens in bijlage 2 duidelijk gemaakt.

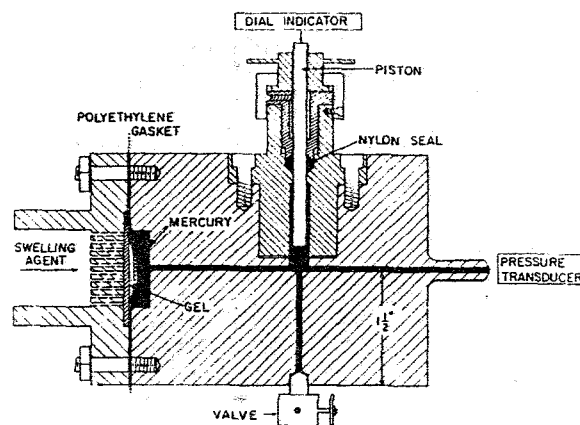
B1.2 Osmotische druk in een polyelectrolytische gel

In het verleden zijn vele methoden beproefd om de osmotische druk in een gel te meten. Enkele daarvan zullen hieronder kort besproken worden.

Sakohara heeft volumeveranderingen van gellen bij variatie van de concentratie opgeloste ionen bepaald [Sakohara, 1990]. De volumeverandering van de geldeeltjes wordt geschat door de concentratieverandering van colloïde zwarte inktdeeltjes te meten. Deze deeltjes worden tevoren gemixt met de testoplossing. Als de begintransparantie van de geldeeltjes niet verandert is de penetratie van de inktdeeltjes minimaal. Op deze manier kan de volumeverandering van de geldeeltjes bepaald worden. De inktconcentratie wordt gemeten met een CdS-fotocel. Ook worden ter controle de diameters van geldeeltjes gemeten onder een microscoop.

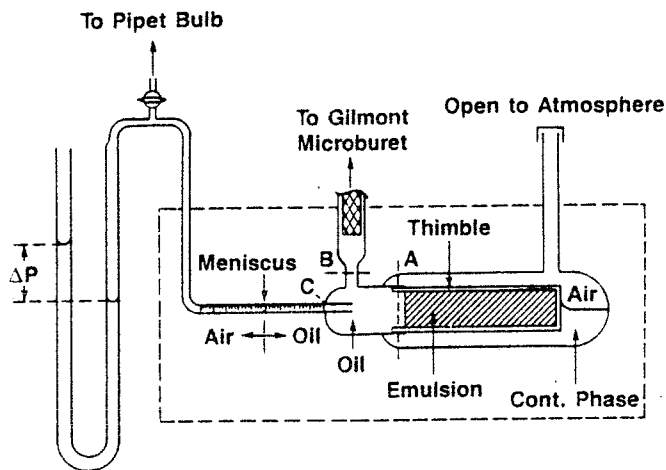
Een soortgelijk experiment is uitgevoerd door Vashegani [Vashegani, 1990]. Hierbij werd de invloed van verschillende pH's en concentraties opgeloste ionen op de zwelgraad van polymere gellen bepaald. De zwelgraad werd uitgedrukt in de verhouding tussen begindiameter van de gelschijfjes en de einddiameter van de gelschijfjes.

A.J. Pennings en W. Prins hebben een osmometer ontworpen die het mogelijk maakt osmotische drukken te bepalen in gellen [Pennings, 1961]. In de osmometer, zoals afgebeeld in figuur B1.3 wordt de gel aan de linkerkant afgescheiden van het oplosmiddel door een metalen filter met poriën van 5 tot 65 μ . Aan de rechterzijde wordt de gel afgezonderd van kwik, wat de druk overbrengt, door een erg dun, niet doorlatend polyethyleen membraan. Door de zuiger in de osmometer kan de gel een druk opgelegd krijgen of gecomprimeerd worden. De totale druk wordt tenslotte met behulp van een krachtcel geregistreerd. Met deze osmometer kunnen osmotische drukken geregistreerd worden tot 200 atm., de tijd benodigd voor het instellen van een evenwichtstoestand kan daarbij oplopen tot 40 uur.



Figuur B1.3: Hoge druk osmometer (Pennings)

H.M. Princen en A.D. Kiss hebben een methode ontwikkeld om de osmotische druk van geconcentreerde olie-emulsies te bepalen als functie van de volumefractie opgeloste stof [Princen, 1987]. De belangrijkste eigenschap van de door hen ontworpen osmometer was de mogelijkheid de hoeveelheid polymeer te variëren zonder daarbij het verloop van de proef te beïnvloeden (figuur B1.4).



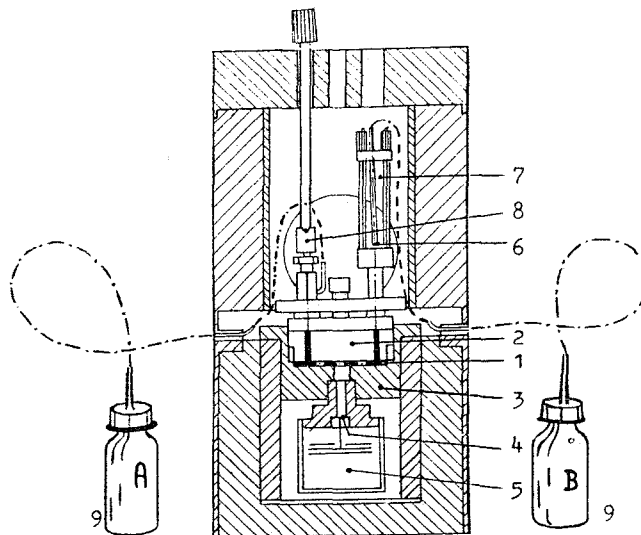
Figuur B1.4: Osmometer van Princen

Als semipermeabel membraan wordt een buisje met een gemiddelde poriegrootte van 0.1μ gebruikt (Thimble). Deze buis is aangesloten op een ruimte gevuld met olie welke verbonden wordt met een manometer. Door via het kraantje (Pipet Bulb) lucht in het buisje te pompen neemt de druk toe en worden geëmulgeerde oliedruppeltjes uit de buis gepompt. Hierdoor neemt het volumepercentage polymeer af, wat geregistreerd kan worden door de Gilmont Microburet en de plaats van de meniscus welke de lucht van de olie scheidt af te lezen. De osmotische druk bij de verkregen volumeverhouding opgeloste stof / oplosmiddel kan afgelezen worden op de manometer ($\Delta P = \pi$).

Bijlage 2:

De Knauer osmometer

Om een indruk te krijgen van de grootte van de osmotische druk en de molmassa van het macromolecuul zijn enkele metingen uitgevoerd met een Knauer osmometer (figuur B2.1). In deze osmometer bestaat de meetcel uit twee helften die door een semipermeabel membraan (1) van elkaar gescheiden zijn. De bovenste celhelft is het monstercompartiment (2) dat is te spoelen met het opgeloste macromolecuul. Het onderste deel (3) is afgesloten en is gevuld met zuiver oplosmiddel.



Figuur B2.1: Knauer osmometer

Het copolymeer met initiële monomeerverhouding 1:1 (d.w.z. de gel en geen PUR-schuim) werd gedurende 3 uur bij 70° C verwarmd en opgelost in gedestilleerd water. Het gecrosslinkte copolymeer is ongeschikt voor metingen omdat het niet oplost maar een grote vaste massa wordt. Het niet gecrosslinkte copolymeer daarentegen lost bij zeer lage concentraties (0.1 tot 1 gram per liter) wel goed op. Deze oplossing wordt dan ook gebruikt in de osmometer.

Na ijking van de osmometer met water worden de osmotische drukken van 4 verschillend geconcentreerde oplossingen gemeten. De osmometer voert een elektrisch signaal uit dat met een XY plotter wordt geregistreerd. In tabel B2.1 staan de resultaten van de metingen.

C_p , concentratie polymeer [gr/l]	uitslag plotter [cm]	π , osmotische druk [KPa]	π/C_p [Nm/gr]
0	0	0	0
0.16	5.25	0.53	3.28
0.37	13.75	1.38	3.71
0.69	98.5	9.85	14.17
1.00	190.5	19.05	19.05

Tabel B2.1: Meetresultaten Knauer osmometer

Met deze meetresultaten kan een afschatting gemaakt worden voor M_n . De osmotische druk van een niet-ideale oplossing wordt beschreven met vergelijking (24).

$$\pi = RT \left(\frac{C_p}{M_n} + BC_p^2 + CC_p^3 + \dots \right) \quad (24)$$

Bij lage concentraties ($C_p \rightarrow 0$) vervallen in deze vergelijking de hogere orde termen C_p en geldt de volgende vergelijking.

$$\pi = RT \frac{C_p}{M_n} \quad (25)$$

De metingen zijn uitgevoerd bij 37 °C ($T = 310$ K) en voor de gasconstante R geldt: $R = 8.205$ Nm/mol.K. In figuur B2.2 wordt (π / C_p) uitgezet tegen de concentratie C_p . Voor $C_p \rightarrow 0$ volgt dan:

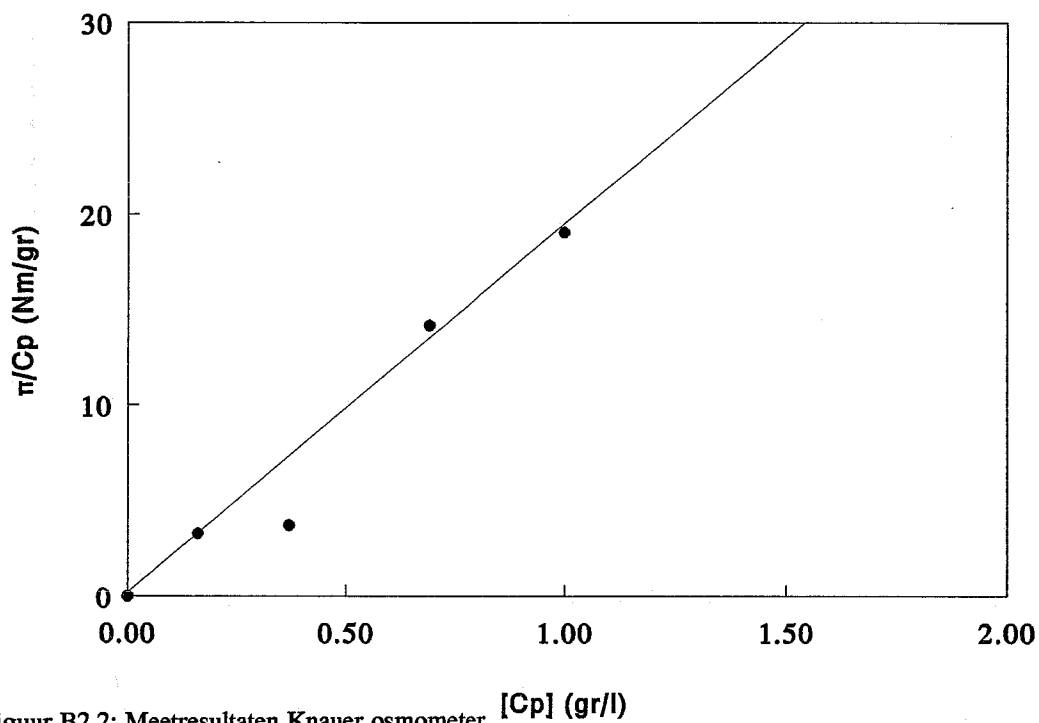
$$(\pi/C_p) \approx 1 \text{ Nm/gr}$$

$$M_n \approx 2.5 \cdot 10^3 \text{ gr/mol}$$

De verwachte waarde van M_n is echter aanzienlijk hoger gezien de hoge viscositeit en de grote zwellingen (grootte orde $1 \cdot 10^5$ gr/mol). De osmotische drukken werden ook lager verwacht. M_n is immers omgekeerd evenredig met π .

De oorzaak voor de te lage waarde van het aantal-gemiddelde molecuulgewicht is waarschijnlijk dat er laagmoleculair materiaal in de samples zit. Dit laagmoleculair materiaal kan door het membraan. Daardoor neemt het deeltjesconcentratie-verschil aan beide zijden van het membraan af en dus de osmotische druk. Dit wordt nog bevestigd door het langzaam afnemen van de osmotische druk door de voortdurende diffusie. Daarnaast wordt, als na een meting met een polymeer, weer met zuiver water gemeten wordt de osmotische druk positief. Dit duidt op een omgekeerd osmotisch effect (de

opgeloste deeltjes zitten niet boven het membraan maar onder het membraan). De algemene conclusie is dat osmotische drukmetingen met behulp van de Knauer osmometer voor wateroplosbare copolymeren zoals in de gebruikte modelmaterialen toegepast geen goede resultaten oplevert met betrekking tot de bepaling van M_n .

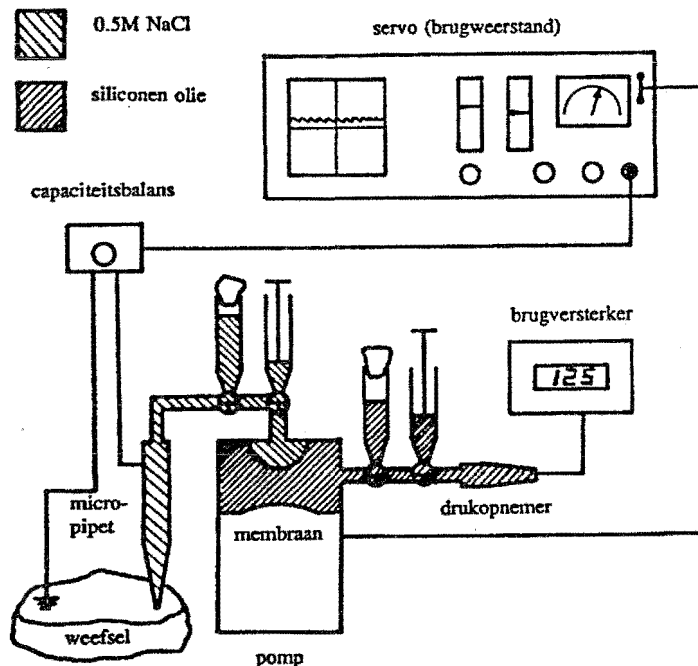


Figuur B2.2: Meetresultaten Knauer osmometer $[C_p]$ (gr/l)

Bijlage 3

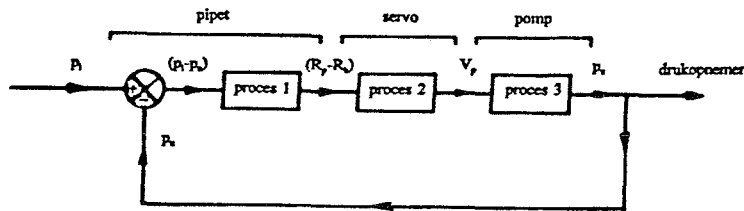
Het IPM microdruk meetsysteem

De volledige naam van het gebruikte meetsysteem luidt: 'Servo Nulling pressure measuring system model 4A'. Het systeem is afkomstig van 'Instrumentation for Physiology and Medicine' en zal in het vervolg afgekort worden tot IPM systeem. Figuur B3.1 toont een schematisch overzicht van het IPM microdruk meetsysteem.



Figuur B3.1: Het IPM-microdruksysteem

De micropipet linksonder in de figuur is gevuld met een hoogmolaire NaCl oplossing (1 M) welke hypertonisch is ten opzichte van de zoutoplossing in het proefstukje (0.2 M à 0.6 M). De soortelijke weerstand van de zoutoplossing in de pipet is hierdoor lager dan die van de zoutoplossing in het proefstukje. Het scheidingsvlak, de interface, tussen de beide zoutoplossingen bevindt zich in de tip van de micropipet. Drukverandering in het proefstukje zal door stroming in de pipet tip een verplaatsing vanuit een evenwichtssituatie van de interface tot gevolg hebben. Met een verplaatsing van de interface in de pipet zal de totale elektrische pipetweerstand R_p veranderen. Deze weerstand is dan niet meer gelijk aan de evenwichtsbrugweerstand R_b in het servo systeem. Het verschil in weerstand ($R_p - R_b$) wordt via een lineaire relatie omgezet in een signaal V_e . Dit signaal stuurt een lineaire pomp aan. De verandering in de pompspanning V_p , die hier het gevolg van is, zorgt voor een membraanverplaatsing, resulterend in een drukvariatie die achterop de pipet staat. Deze drukvariatie p_u dwingt de interface weer terug te komen op de evenwichtssituatie, zodat het foutsignaal V_e gelijk aan nul wordt. Schematisch ziet dit er uit als in figuur B3.2.



Figuur B3.2 Schema van het IPM-microdrucksysteem

Het drukverschil ($p_i - p_u$) wordt in de pipet via een integrerend proces omgezet in een weerstandsvariatie ($R_p - R_b$). Via een lineair proces wordt deze weerstandsvariatie omgezet in een spanningsvariatie V_p naar de pomp. Door de membraanverplaatsing in de pomp resulteert dit in een pompdruk p_u . Deze wordt door de drukopnemer gemeten en in de pipet van de druk in het proefstukje p_i afgetrokken. Bij drukverschil ($p_i - p_u$) gelijk aan nul zal p_u constant blijven, anders zal p_u de druk in het proefstukje p_i volgen.

Omdat het systeem zeer snel kan reageren op drukvernaderingen in het proefstukje, zal de pompdruk p_u de druk in het proefstukje p_i bijna momentaan volgen. Daardoor zal de interface op zijn evenwichtspositie blijven en zal er nauwelijks vloeistofverplaatsing in de pipettip zijn. De pompdruk p_u wordt gemeten met een Gould-drukopnemer, welk uitgangssignaal wordt versterkt door een Dépex 6200 brugversterker. Dit signaal wordt geconverteerd met een Labmaster A/D converter en ingelezen in een PC met het meetprogramma ASYSTANT.

Een groot deel van het vloeistofcircuit is gevuld met zware siliconenolie. Hiervoor zijn enkele redenen aan te voeren. Ten eerste voorkom je hiermee corrosie van sommige onderdelen. Ten tweede is hiermee een deel van het systeem elektrisch geïsoleerd van de rest, waardoor een aantal storingsbronnen uitgesloten worden.

Bijlage 4:

Meetprotocol

Instelling Krohn-Hite 3570 filter:

- Low pass filter 1 Hz, 24 dB per octaaf, gain 0 dB

Calibratie van meetversterker:

- $\mu = 1000$
- zet monitor op kanaal 3
- leg krachtopnemer onbelast neer
- zet tuimelschakelaar (r/c) op c
- verdraai kleine middelste knopje tot aanwijzing gelijk aan nul is
- zet tuimelschakelaar (r/c) op r
- verdraai onderste grote knop tot aanwijzing gelijk aan nul is (verstel zowel r als c enige malen totdat beide waarden nul zijn)
- plaats gewicht op krachtopnemer
- Verdraai bovenste grote knop tot aanwijzing de gewenste waarde aangeeft (2 Kg = 2,000 Volt)

Inbrengen proefstukje:

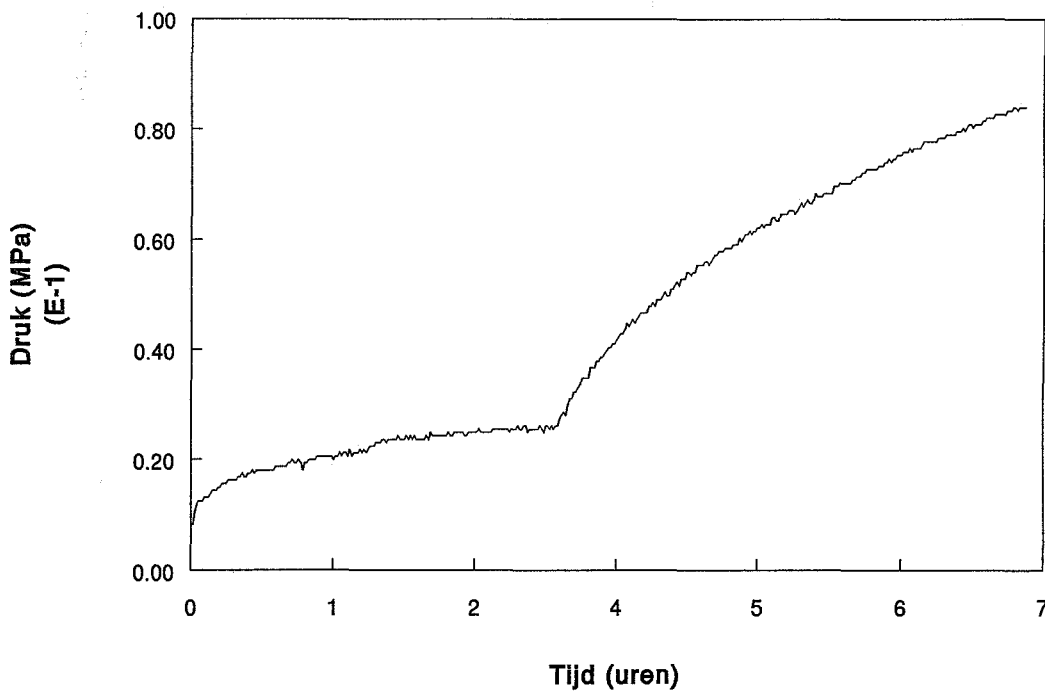
- maak alle onderdelen droog
- leg droog glasfilter in (eventueel drogen in oven)
- meet de dikte van proefstukje
- leg proefstukje in
- breng perspex deksel en de 4 bouten aan
- draai microspil helemaal in
- schuif de twee onderdelen over de twee pennen
- breng bovenste plaat en de 2 bouten aan (let op: van de 4 gaten passen er maar 2)
- breng de krachtopnemer aan (let op: draai stempel een halve of kwart slag los, anders loopt het stempel langs het glasfilter)
- schuif de twee onderdelen langs de pennen tot het stempel in de perspex deksel verdwijnt.
- draai het onderste deel vast (4 bouten)
- draai de microspil uit tot de afstand tussen het bovenste deel en de bovenste plaat 12,2 mm. + de dikte van het proefstukje is.
- draai het bovenste deel vast (4 bouten)
- breng meetnaald aan en draai deze vast (breng voor metingen zonder gebruik van het IPM meetsysteem een propje plastic in de punt van de naaldhouder aan)

Meting:

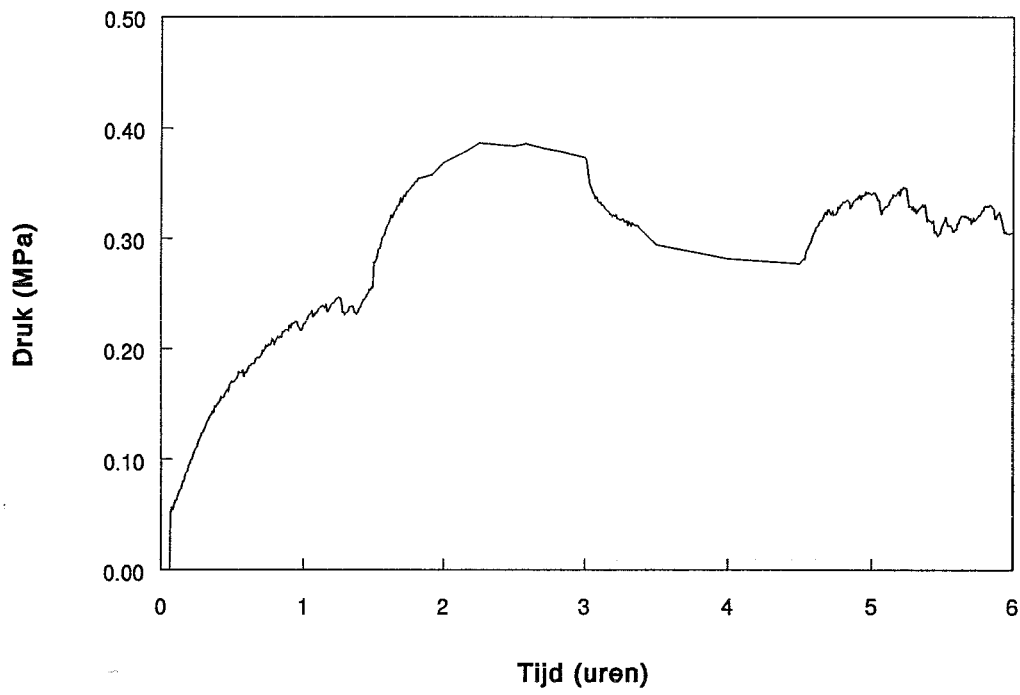
- maak zoutoplossingen aan (0.6 M NaCl = 35.06 gr/l, 0.2 M NaCl = 11.68 gr/l)
- vul slang aan pomp met behulp van trechter
- pomp vloeistof rond
- sluit drie korte slangen aan aan afvoergaatjes
- vul aanvoerslang met vloeistof en haal de luchtballen eruit door het uiteinde boven de waterspiegel van het afvoervat te bewegen
- sluit aanvoerslang aan
- stel computer in en start meting (configuratie: osm.cfg)
- draai kraan van de aanvoerslang open
- spoel eerst met 0.6 M, daarna met 0.2 M en daarna weer met 0.6 M
- het glasfilter kan na de metingen uit het bovenste deel verwijderd worden door een klein inbussleuteltje in het aan- en afvoergat te steken

Bijlage 5:
Meetresultaten

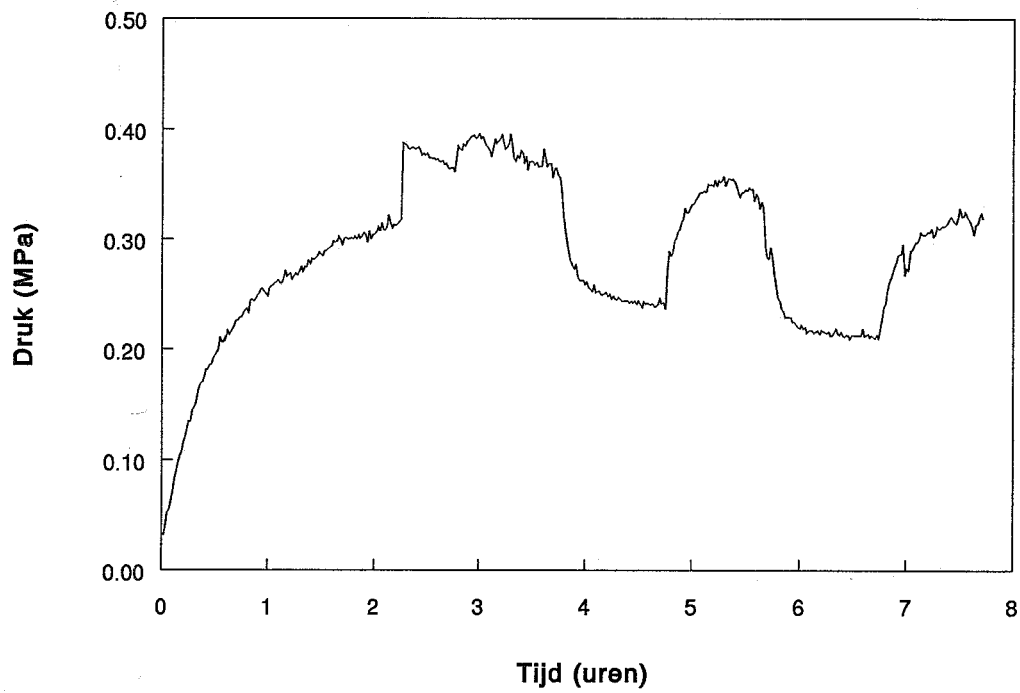
No.	AA:AA _m	ppi	π [MPa] 0.6 M	π [MPa] 0.2 M	π [MPa] 0.6 M
1	1:1	60	0.03	0.08	-
2	1:4	60	0.18	0.30	0.18
3	1:4	60	0.14	0.25	0.20
4	4:1	30	0.24	0.38	0.22
5	4:1	30	0.14	0.21	-
6	4:1	30	0.09	0.18	-



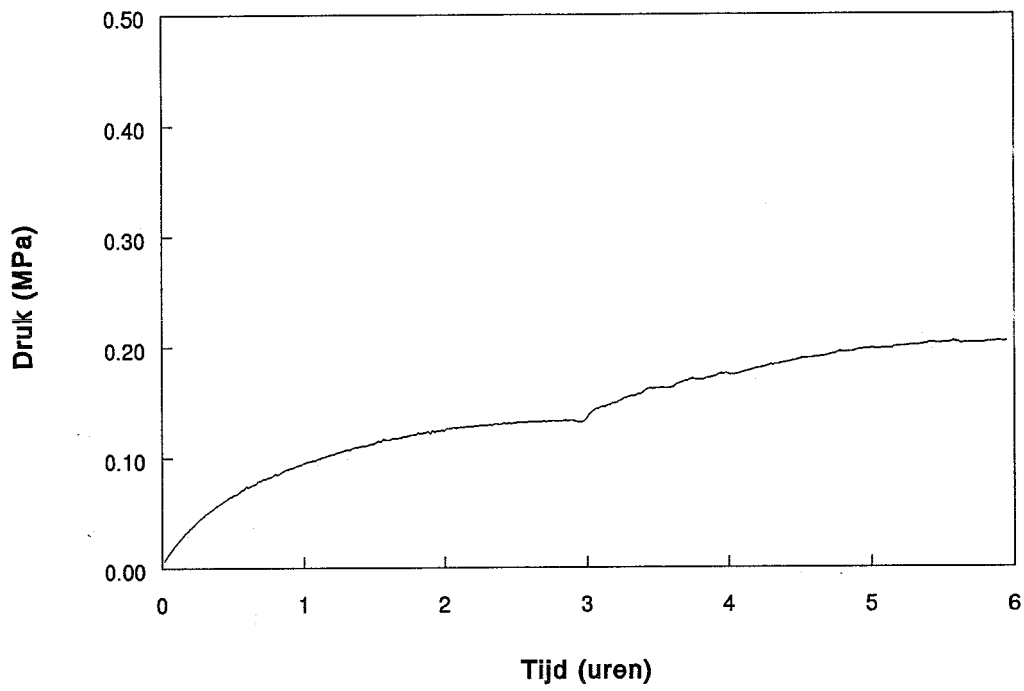
Figuur B5.1: Meting 1



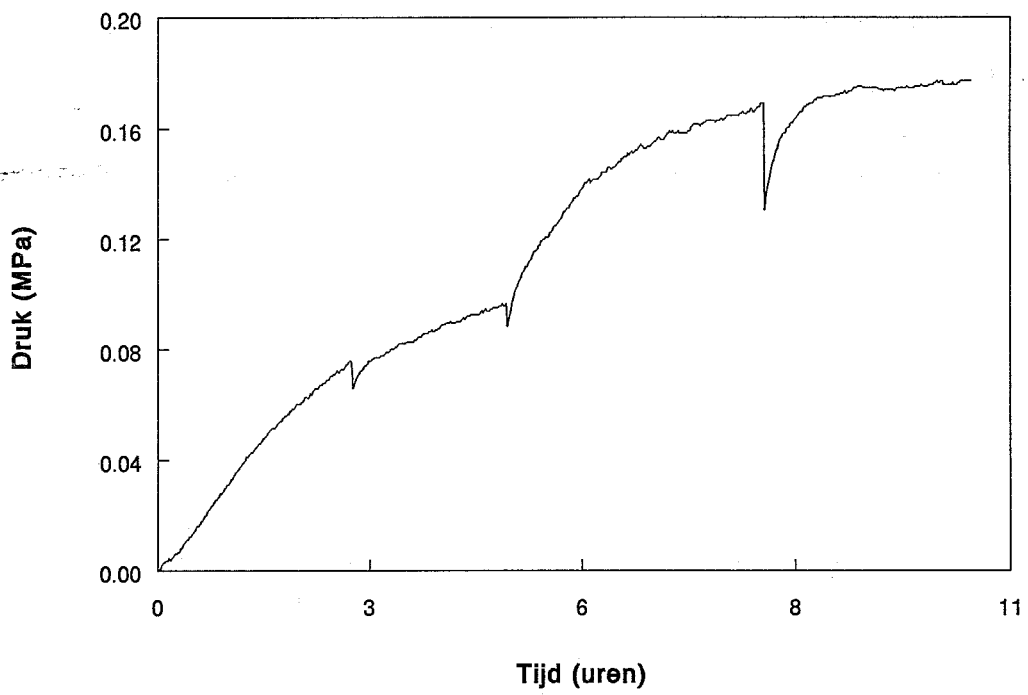
Figuur B5.2: Meting 2



Figuur B5.3: Meting 4



Figuur B5.4: Meting 5



Figuur B5.5: Meting 6