



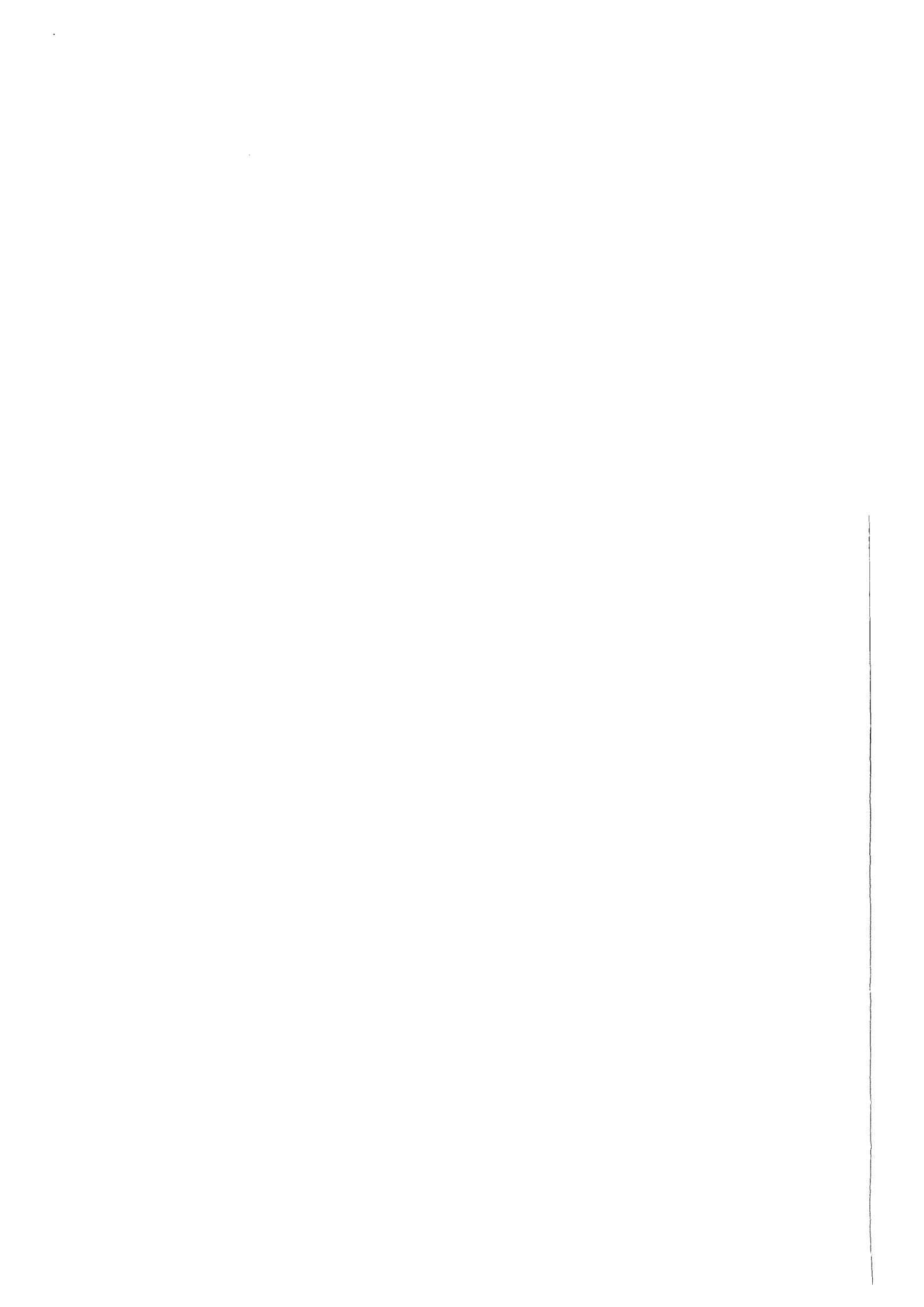
Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6184

**Entwicklung und Optimierung
eines Mikroentgasers für die
HPLC unter dem Aspekt der
industriellen Herstellbarkeit**

Z. M. Rummler, W. K. Schomburg
Institut für Mikrostrukturtechnik

Januar 1999



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6184

Entwicklung und Optimierung eines Mikroentgasers für die HPLC
unter dem Aspekt der industriellen Herstellbarkeit

Z. M. Rummler *), W. K. Schomburg

Institut für Mikrostrukturtechnik

*) von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

In der Flüssigkeitschromatographie werden Entgaser eingesetzt, um die Menge von gelösten Gasen in den verwendeten Flüssigkeiten zu verringern. Üblicherweise werden die Flüssigkeiten unter Atmosphäre gelagert, so daß hauptsächlich Stickstoff und Sauerstoff in ihnen gelöst sind.

Beim Mischen von Lösungsmitteln (z. B. Wasser und Alkohol) kann die Löslichkeit des Gemisches für Gase geringer sein als die der einzelnen Komponenten. Dies kann zur Bildung von Gasblasen führen, die einen entscheidenden Einfluß auf die Konstanz des Flüssigkeitsstromes haben. Weiterhin wirkt sich der gelöste Sauerstoff auf die Empfindlichkeit und Signalstabilität der Detektoren aus, deren Arbeitsweise sehr häufig auf einer Messung der Lichtintensität im UV-Bereich basiert. Der gelöste Sauerstoff führt zu starkem Rauschen und zu einer Instabilität im Nullpunkt des Detektorsignals. Die hohe Absorption von UV-Licht durch Sauerstoff kann sogar verwendet werden, um den Sauerstoffgehalt in einem reinen Lösungsmittel zu messen. Zur Vermeidung von Gasblasen und zur Erhöhung der Detektorempfindlichkeit werden die Gase aus dem Lösungsmittel entfernt. Unter den verschiedenen Verfahren wurde die On-line-Vakuumentgasung angewandt.

Zur Entgasung der Flüssigkeiten wird eine Membran eingesetzt, auf deren erster Seite die zu entgasende Flüssigkeit geführt wird. Auf der zweiten Seite wird mit Hilfe einer Pumpe ein Unterdruck erzeugt. Wegen der über der Membran liegenden Druckdifferenz wandern die in der Flüssigkeit gelösten Gase durch die Membran in den evakuierten Raum und werden von der Pumpe abtransportiert. Die Membran ist aus PTFE gefertigt und besitzt eine Dicke von nur 5 µm. Sie ist für Gase durchlässig, für Flüssigkeiten sehr viel undurchlässiger. Die Membran wird mit Hilfe des im Institut für Mikrostrukturtechnik entwickelten AMANDA-Verfahrens hergestellt.

Zur Herstellung des Entgasers wurde eine Methode entwickelt, mit der diese dünne Membran mit einem PTFE-Gehäuse sehr schnell und kostengünstig mit einer sehr hohen Ausbeute chemisch inert verbunden werden kann. Gehäuse und Membran stellen die Fluidkammer dar, in der das Lösungsmittel entgast wird. Die Verbindung wird erreicht durch die Verwendung einer FEP-Folie als Schweißfolie zwischen der Membran und dem Gehäuse, die mit Hilfe einer Thermode bis auf Schmelztemperatur erhitzt wird. Die Verbindung ist innerhalb von 10 bis 15 s erreicht. Die Kammer, die evakuiert wird, trägt eine Stützstruktur, die die dünne Membran gegen die Druckdifferenz von etwa 1 bar abstützt. In Zeitstandversuchen wurde der maximale Radius einer kreisförmigen, frei gespannten Membranfläche ermittelt, so daß der Entgaser während etwa 5 Jahren in einem Chromatographen ohne Beschädigung eingesetzt werden kann. Der maximale Radius beträgt etwa 16 µm.

Die Abmessungen des in dieser Arbeit entwickelten Mikroentgasers sind sehr viel kleiner als die herkömmlicher Entgaser. Das innere Volumen, das mit Flüssigkeit gefüllt ist, ist 60 mal kleiner als bisher, weshalb ein Chromatograph, der mit einem solchen Entgaser ausgestattet ist, sehr viel früher für eine Analyse bereit steht als mit herkömmlichen Verfahren. Der Mikroentgaser ist bereits nach etwa 3 Minuten einsatzbereit im Gegensatz zu mindestens 20 min vorher. So werden auch die Entsorgungskosten für die verwendeten Flüssigkeiten gesenkt. Der Prototyp des Entgasers erreicht bereits ein Drittel der Entgasungsleistung (66 mAU) herkömmlicher Entgaser (200 mAU). Alle verwendeten Materialien besitzen eine äußerst hohe chemische Beständigkeit.

Development and Optimization of a Micro Degasser for the HPLC considering the industrial feasibility

Abstract

In liquid chromatography, degassers are used to reduce the amount of gas dissolved in the solvents used. The solvents are typically stored in contact with the surrounding air so that they usually are in a gas saturated state. These dissolved gases adversely affect the chromatographic measurements.

If a solvent mixture is used, for example alcohol/water, the gas solubility of the mixture may be reduced in comparison with that of the single substance. This leads to the formation of gas bubbles which have detrimental effects on the stability of the fluid flow and the composition of the solvents. Oxygen dissolved in a solvent adversely affects detection sensitivity. In UV detection, the high solubility of oxygen in eluents is noticeable, and large fluctuations of oxygen concentration can lead to pronounced detection noise at wavelength below 260 nm. The high absorbance even can be used to measure the oxygen content. In fluorescence the presence of oxygen causes the quenching effect which may lead to a suppression of the fluorescence detection. For this reason, fluorescence measurements can only be made when using degassed solvents. To avoid gas bubbles and to improve analyses results given by the detectors, it is imperative to degas the liquids being used. The development of the degasser is based on the on-line vacuum degassing technique.

A membrane permeable for gases and less permeable for liquids is used for degassing. The liquid is lead through a cavity, which is covered by that membrane. On the other side of the membrane, another cavity is evacuated by a vacuum pump. The dissolved gases permeate through the membrane in the evacuated cavity driven by the pressure difference and are removed by the vacuum pump. The membrane is made out of PTFE (Polytetrafluorethylene) only having a thickness of about 5 μm . The manufacturing process is the AMANDA-Process, developed at the Institut für Mikrostrukturtechnik of the Forschungszentrum Karlsruhe.

A new process is developed to join chemically inert that thin membrane and a housing, also made out of PTFE, to create the fluid cavity. The process costs are very low, the process is fast and a connection without destroying the thin membrane is achieved at a very high output rate. A FEP-Foil is used as a welding foil between the membrane and the housing. By pressing a thermode on the membrane and heating the assembly to the melting point of the FEP, a connection is established within 10 to 15 s. The evacuated cavity contains a supporting structure, which prevents the thin PTFE-membrane from being damaged by the load of the high pressure difference of about 1 bar. Experiments have been made to evaluate the maximum stretched circular area of the membrane without any support structure to achieve a lifespan of about 5 years. The maximum radius of such an area is about 16 μm .

The geometrical dimensions of the micro degasser, described in this report are smaller than usual on-line vacuum degassers. The degasser's inner volume is 60 times smaller so the chromatograph can be put into operation in a shorter period of time. The performance of the first prototype (66 mAU) already is about one third of the usual used degasser's performance (200 mAU). All materials used are chemically inert.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Rückblick auf die Entwicklung der Flüssigkeitschromatographie.....	1
1.2. Aufbau und Funktion einer HPLC.....	2
1.3. Motivation und Lösungsansatz	3
2. Theoretische Betrachtungen zur Stofftrennung	6
2.1. Membranen in der Stofftrennung	6
2.2. Diffusion und Permeation	7
2.2.1. Modelle zur Beschreibung der Stofftrennung	10
3. Werkstoffauswahl für Membranen und Gehäuse	13
3.1. Werkstoffanforderungen	13
3.2. Beständige Kunststoffe	13
3.3. Keramik und Glas.....	14
3.4. Schlußfolgerung für den Entgaser.....	17
4. Herstellung des Entgasers	18
4.1. Das AMANDA-Verfahren.....	18
4.2. Die Membran.....	20
4.2.1. Abladieren von PTFE	21
4.2.2. Membranherstellung mit einer PTFE-Dispersion	22
4.2.3. Permeabilität	23
4.2.4. Lösungsmittelverlust	24
4.2.5. Entgasungsleistung.....	25
4.2.6. Variation der Membrandicke d_M und der Druckdifferenz Δp	28
4.2.7. Variation der Flußgeschwindigkeit q_{LM}	28
4.2.8. Variation der Membranfläche A	29
4.2.9. Mechanische Eigenschaften der Membran.....	29
4.2.10. Schlußfolgerung für die PTFE-Membran	30
4.3. Verbindungstechnik und Gehäusefertigung	31
4.3.1. Kammerklebetechnik	31
4.3.2. Schweißverfahren	34
4.3.3. Membranabstützung	37
4.4. Prototyp.....	43

5. Optimierung des Entgasers	45
5.1. Die dynamischen Prozesse während der Entgasung	45
5.2. Hilfsmittel zur Finite-Elemente-Methode.....	47
5.2.1. Analogie von Wärmetransport- und Stofftransportvorgängen.....	47
5.2.2. Beschreibung der Permeabilität durch Wärmetransport.....	48
5.2.3. Simulation des Permeabilitätsversuches	48
5.3. Optimierung der Kammerhöhe	50
5.3.1. Modellbeschreibung	50
5.3.2. Berechnung im 2D-Modell.....	50
5.4. Simulation des Entgasers.....	51
6. Zusammenfassung.....	56

Literaturverzeichnis

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a :	Aktivität
A_M :	Membranfläche
b :	Lochaffinitätskonstante der Langmuir-Beziehung
c :	Konzentration
c_p :	Wärmekapazität
C_0 :	Lochsättigungskonstante der Langmuir-Beziehung
D :	Diffusionskoeffizient
d_M :	Membrandicke
E :	E-Modul
f :	Frequenz
h :	Höhe der Fluidkammer
I :	Intensität
K :	Triebkraft im thermodynamischen Ansatz
n :	Molzahl
p :	Druck
Δp :	Druckdifferenz
Q_a :	Allgemeine Permeabilität
Q_M :	Membranpermeabilität
q_s :	Stofffluß
q_w :	Wärmefluß
R :	Radius
S_M :	Löslichkeit
S_{Tr} :	idealer Trennfaktor einer Membran
t :	Zeit
T :	Temperatur
V :	Volumen
w_0 :	zentrale Auslenkung einer kreisförmigen Membran bei angelegter Druckdifferenz
X :	Extinktion
ΔX :	Extinktionsdifferenz
x, y, z :	Ortskoordinaten

Griechische Symbole

δ :	Dehnung
σ :	Spannung
σ_0 :	Vorspannung einer Membran
ε :	Extinktionskoeffizient
λ :	Wärmeleitfähigkeit
ν :	Querdehnungszahl
ρ :	Spezifische Dichte

1. Einleitung

Der große Umfang an chemischen Analysen, wie er z. B. in der Gentechnik, Medizin, Pharmazie und kompositorischen Chemie benötigt wird, wäre mit klassischen Analysevorgängen nicht mehr zu bewerkstelligen. Von zentraler Bedeutung in der analytischen Chemie sind deshalb die leistungsfähigen Methoden der modernen Chromatographie.

Unter dem Begriff Chromatographie versteht man die Trennung von Substanzen durch Aufteilung zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, die man als stationäre und mobile Phase bezeichnet. In der Flüssigkeitschromatographie ist die mobile Phase stets flüssig. Die mobile Phase, die eine zu analysierende Substanz mit sich trägt, wird mit konstantem Fluß durch eine Trennsäule geleitet, in der sich die stationäre Phase befindet. In der Trennsäule findet die Aufteilung der Substanz statt (Abbildung 1-1).

1.1. Rückblick auf die Entwicklung der Flüssigkeitschromatographie

Der Begriff Chromatographie wurde durch M. Tswett geprägt. Er entdeckte, daß sich bei der Elution von Blattfarbstoffen aus Adsorptionssäulen unterschiedliche Farbzonen bildeten [Tswe03]. Die Adsorptionschromatographie ist in erster Linie für lipophile Stoffe geeignet. Martin und Synge fanden 1941 die Verteilungschromatographie an wasserbeladenem Kieselgel [Mart41]. Damit war auch eine Methode zur Untersuchung hydrophiler Verbindungen gefunden. 1952 veröffentlichten Martin und James die grundlegenden Arbeiten über die Verteilungsgaschromatographie. Martin, Consden und Gordon entwickelten danach die Papierchromatographie. Das Prinzip der Dünnschichtchromatographie wurde 1938 zuerst in Rußland entdeckt [Isma38]. Kirchner, Miller und Keller fanden es 1951 ohne Kenntnis der russischen Arbeit wieder [Kirc51]. Bisher war eine Analyse mit der Flüssigkeitschromatographie mit sehr hohem Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden. Die Säule, die mit der stationären Phase gefüllt ist, konnte in den meisten Fällen nur einmal verwendet werden und mußte für jede einzelne Analyse neu gefüllt werden. Die Analyse selbst erforderte viel Erfahrung und eine saubere Arbeitsweise.

In der Gaschromatographie, die sich in der Zwischenzeit zu einer bequemen und präzisen Analyse-methode entwickelt hatte, wurden theoretische und apparative Voraussetzungen geschaffen, mit deren Hilfe die Flüssigkeitschromatographie weiterentwickelt wurde. Durch kleine Korngrößen der stationären Phase, die zu einer erheblichen Steigerung der Trennwirkung führen, wiederverwendbare Säulenpackungen und hohe Säulenvordrücke, die durch Hochdruckpumpen erzeugt werden, erzielte man die gewünschte Schnelligkeit und Auflösung der Trennung. Das erste internationale Symposium über Säulen-Flüssigkeitschromatographie 1973 demonstrierte überzeugend den Stand der Entwicklung.

Heute unterscheidet man die Hochleistungs- oder Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC: **H**igh **P**ressure **L**iquid **C**hromatographie oder **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatographie) von der klassischen Chromatographie. Der Unterschied liegt in den sehr weit entwickelten Geräten, den Materialien und der Anwendung theoretischer Grundlagen. Die moderne Flüssigkeitschromatographie bietet Vorteile wegen der einfachen Handhabung, der Schnelligkeit, der Genauigkeit und der Möglichkeit, auch

schwierige Trennungen durchzuführen. Die niedrige Temperatur, die zur Trennung notwendig ist und die Tatsache, daß zwei Phasen - eine mobile und eine stationäre Phase - zur Stofftrennung zur Verfügung stehen, führen gerade bei schwierigen Trennungen zu besseren Ergebnissen.

1.2. Aufbau und Funktion einer HPLC

Abbildung 1-1 zeigt den schematischen Aufbau einer HPLC. Aus einem Vorratsbehälter wird die mobile Phase durch eine Hochdruckpumpe mit konstantem, einstellbarem Fluß gefördert. Die zu untersuchenden Substanzen werden in die mobile Phase z.B. durch Einspritzen eingebracht. Andere Verfahren sind möglich [Eppe79]. Verschiedene Substanzen in der Probe benötigen zum Passieren der Trennsäule unterschiedliche Zeit, denn einige Substanzen halten sich bevorzugt in der mobilen Phase auf, die die Trennsäule daher auch schneller passieren. Andere bevorzugen die stationäre Phase, weshalb ihre Durchlaufzeit durch die Trennsäule größer ist. Nach der Trennsäule werden die getrennten Substanzen durch einen Detektor nachgewiesen. Der Nachweis erfolgt meist durch die Auswertung eines Zeit-Amplituden-Diagramms (Detektorsignal in Abbildung 1-1). Die Spitzen (Peaks) im Signal zeigen durch ihre Höhe und ihre Breite die Menge eines oder mehrerer Stoffe beim Austritt aus der Trennsäule an. Detektoren sind zum Beispiel Brechungsindex-, UV-Absorptions- oder elektrochemische Detektoren. [Gale95], [Ishi88], [Eppe79], [Snyd79]. Die Qualität der Messung ist unter anderem abhängig von der Genauigkeit des Meßsignals der Detektoren und von der Konstanz des Flusses der mobilen Phase. Beide werden im folgenden näher betrachtet.

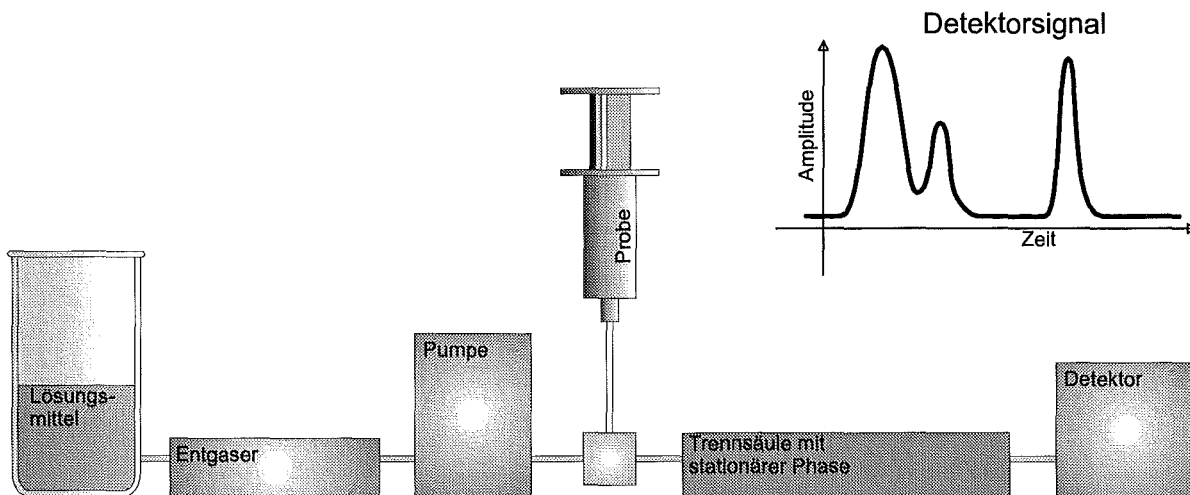


Abbildung 1-1 Schema einer HPLC. Die Detektoren liefern ein Signal dessen Signalspitzenamplituden eine Aussage über die Stoffmenge geben und der Zeitpunkt, an dem die Spitzen auftreten, eine Aussage über die Stoffart.

Als mobile Phase werden Lösungsmittel aller Art verwendet, in denen unter Normalbedingungen Gase gelöst sind. Diese gelösten Gase beeinflussen die Qualität der Messung. Gelangen die mit Gasen versetzten Lösungsmittel in die Pumpe, so sind sie Druckschwankungen ausgesetzt. Da die Löslichkeit

der Gase in den Lösungsmitteln druckabhängig ist, besteht die Gefahr, daß sich Gasblasen während des Pumpvorgangs bilden. Sie sind kompressibel und rufen daher Unregelmäßigkeiten im Fluß der mobilen Phase hervor. Die Folge ist ein Meßfehler bezüglich der Zeitmessung.

Unter den gelösten Gasen befindet sich unter anderen Sauerstoff, der mit vielen Lösungsmitteln UV-Licht absorbierende Komplexe bildet. Da viele Detektoren mit UV-Licht arbeiten, reagieren sie nicht nur auf die nachzuweisenden Substanzen, sondern auch auf vom Lösungsmittel mitgeführten Sauerstoff. UV-Detektoren zeigen daher Nullpunktrauschen und Drift in ihren Meßsignalen. Bei Fluoreszenz-Detektoren tritt der sogenannte Quenching-Effekt auf [Baka78]. Durch gelösten Sauerstoff wird die Fluoreszenz von Lösungsmittel und darin gelösten Stoffen gehemmt. Die Empfindlichkeit der Fluoreszenzdetektoren wird sehr stark herabgesetzt. Man beobachtet ein Driften des Ausgangssignals und eine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Die maximale Fluoreszenz-Empfindlichkeit kann nur mit einer sauerstofffreien mobilen Phase erreicht werden. Außerdem beeinflussen die gelösten Gase Oxidations- und Reduktionsprozesse, was Einfluß auf die Signale von Reaktionsdetektoren nimmt [Gale95], [Ishi88], [Snyd79], [Baka78].

Werden die Gase entfernt, ist ein konstanter Flüssigkeitsstrom gewährleistet, weil sich keine kompressiblen Gasblasen bilden können, und die Detektoren liefern Signale mit höherer Nullpunktstabilität und höherem Signal-Rausch-Abstand.

1.3. Motivation und Lösungsansatz

Die üblichen Entgasungstechniken sind Helium-Entgasung, Ultraschall-Entgasung und Vakuum-Entgasung. Helium ist das einzige Gas, mit dem alle Gase - außer Helium - aus der mobilen Phase entfernt werden können. Die Vakuumentgasung erfordert ein geschlossenes Reservoir der mobilen Phase, das an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. Das Lösungsmittel wird in beiden Fällen vor der Analyse aufbereitet. Neben den relativ hohen Investitionskosten beinhalten diese Verfahren noch den Nachteil, daß während der Analyse sich wieder Gase im Lösungsmittel lösen und Einfluß auf die Analyse nehmen [Snyd79][Baka78]. Eine bequemere Entgasungsmöglichkeit mit konstantem Gasgehalt bietet die Anwendung der kostengünstigen Vakuumtechnik während des Meßvorganges. Die Vorbehandlung der Lösungsmittel entfällt. Ein Zusatzgerät entgast genau die Menge an Lösungsmittel, die im Moment für die Analyse benötigt wird. Bei Lösungsmittelgemischen besitzt dieses Verfahren den Vorteil, daß die Mischung mit gashaltigen Lösungsmitteln hergestellt werden kann, die dann nach Bedarf entgast wird. Die Gefahr einer Konzentrationsänderung bei Verwendung leicht flüchtiger Lösemittel ist stark vermindert.

Bisher ist es üblich, das Lösungsmittel durch dünne PTFE-Schläuche zu leiten, die sich in einem Vakuum befinden. Die gelösten Gase permeieren durch die Schlauchwand, angetrieben durch die Druckdifferenz. Damit wird bei einem Fluß von 1 ml/min eine Sauerstoffkonzentration erreicht, die weniger als 1 ppm beträgt. Mit solchen Entgasern können Flußraten bis zu 10 ml/min gefahren werden.

Ein Ziel in der Weiterentwicklung der Flüssigkeitschromatographie ist die Verringerung der für eine Analyse benötigten Zeit. Bisher kann vom Einschalten des Chromatographen an eine halbe bis eine

Stunde vergehen, bis mit der Analyse begonnen werden kann. Die Zeit wird benötigt, um die Trennsäule einzufahren und die Geräte - unter anderem den Entgaser - blasenfrei zu befüllen. Die zu analysierende Probe muß eine ganze Reihe von Geräten durchlaufen, angefangen beim Entgaser, über die Pumpe, die Trennsäule bis zum Detektor. Alle Geräte müssen mit der mobilen Phase blasenfrei gefüllt sein. Die Ansprechzeit des Chromatographen hängt davon ab, wie groß das Totvolumen der einzelnen Komponenten ist und mit welchem Volumenfluß die Flüssigkeit gefördert wird. Das Totvolumen V_i des Schlauchentgasers beträgt etwa 10 ml. Ist das Totvolumen der einzelnen Komponenten klein, so nimmt das Füllen des Systems weniger Zeit in Anspruch und die Messung kann früher begonnen werden. Das Ziel ist deshalb eine Verkleinerung der Gerätevolumina. Als mobile Phase werden die unterschiedlichsten Stoffe verwendet. Lösungsmittel aller Art wie z. B. Methanol, Isopropanol oder Tetrachlorkohlenstoff aber auch Mischungen daraus finden Verwendung. Die Entsorgung solcher verunreinigten Stoffe nimmt einen immer höheren Stellenwert bei den Kosten einer Analyse ein. Mit einem geringeren Totvolumen lassen sich diese Kosten verringern.

Die Detektoren erreichen immer höhere Empfindlichkeiten. Es können daher immer geringere Stoffmengen nachgewiesen werden. Durch die Entwicklung kleinerer Trennsäulen, deren stationäre Phase immer kleinere Korngrößen aufweisen, wird die Trennwirkung weiter verbessert. Es werden geringere Mengen der zu analysierenden Proben benötigt. Um die Verteilung des nachzuweisenden Stoffes am Ausgang der Trennsäule, d. h. die Breite der Spitzen in den Detektorsignalen zu verringern, und damit die Auflösung zu erhöhen, werden niedrigere Volumenströme q_{LM} angestrebt. Dadurch wird eine Verteilung in den zu- und abführenden Kapillaren durch das parabelförmige Strömungsprofil verringert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, für Chromatographen der Fa. Hewlett-Packard GmbH einen Entgaser mit einem neuen Konzept zu entwickeln. Das Grundprinzip dieses Entgasers ist in Abbildung 1-2 dargestellt. Eine dünne Membran unterteilt ein kleines Gehäuse in zwei Kammern. Durch eine Kammer wird die zu entgasende Flüssigkeit geleitet, während in der Kammer auf der anderen Seite der Membran ein Unterdruck erzeugt wird. Für den neuen Entgaser mußten Basisprozesse entwickelt werden, die für eine Serienfertigung geeignet sind, und eine Geometrie erarbeitet werden, die zu einer bestmöglichen Ausnutzung der Anordnung führt. Die Anforderungen an den Entgaser sind geringes Totvolumen, kleine Baugröße und niedriger Fertigungsaufwand. Die Entgasungsleistung soll etwa der des existierenden Entgasers entsprechen.

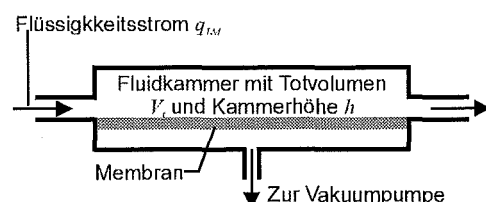


Abbildung 1-2 Schema eines Entgasers

Die Membran soll für Gase sehr viel durchlässiger sein als für Flüssigkeiten, muß für den Einsatz im Analysebereich chemisch inert sein und ausreichende mechanische Stabilität haben, um durch die Druckdifferenz zwischen Vakuumseite und Flüssigkeitsseite nicht beschädigt zu werden. Das Gehäuse, das ebenfalls eine hohe chemische Beständigkeit aufweisen muß, muß mit der Membran verbunden werden, ohne daß Säuren, Laugen, Lösungsmittel oder andere Stoffe den Verbund schädigen, oder Fremdstoffe in die mobile Phase ausgewaschen werden.

Ein gutes Verständnis des Lösungsmittelflusses im Entgaser und der Permeation durch die Membran wird für den Entwurf und die Optimierung der Gehäusegeometrie benötigt. Dazu mußte ein Modell entwickelt werden, das die Gasdiffusion im Lösungsmittelstrom und die Permeation von Lösungsmittel und Gasen durch die Membran hinreichend genau wiedergibt.

Die entwickelten Fertigungsprozesse wurden dem zukünftigen Hersteller des Entgasers, Fa. microParts, übergeben und in Zusammenarbeit mit microParts ein Prototyp realisiert.

2. Theoretische Betrachtungen zur Stofftrennung

Das Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen, die für den Entgaser berücksichtigt werden müssen. Der erste Teil liefert eine Klassifizierung von Membranen in der Stofftrennung. Im zweiten Teil werden verschiedene Modelle betrachtet, die die Stofftrennung beschreiben.

2.1. Membranen in der Stofftrennung

Die Klassifikation von Membranen kann an Hand verschiedener Kriterien erfolgen. So unterscheidet man entsprechend ihrer Natur zwischen natürlichen und künstlichen Membranen. Ein anderes Kriterium ist die Struktur, wonach man poröse von nicht-porösen Membranen unterscheidet, homogene von heterogenen (z. B. Polymerfilme und Kompositmembranen), oder symmetrische von asymmetrischen Membranen bezüglich der Struktur entlang der Membrandicke. Auch nach der Art der Anwendung lassen sich Membranen unterscheiden wie z. B. Membranen für Gasphasen-Systeme oder Gas-Flüssigkeit-Systeme [Wels92],[Mear76],[Yosh92],[Kamm75]. Tabelle 2-1 zeigt eine Gliederung nach dem Mechanismus der Membranaktivität, wobei eine Gliederung bezüglich der Membranstruktur einbezogen ist. Die Gliederung wird interessant für das Verständnis des Transportmechanismus und dessen Modellierung für Polymermembranen.

Membrantyp	porenfreie Membranen	mikroporöse Membranen	poröse Membranen
Transportmodell	Lösungs-Diffusions-Modell	Oberflächenadsorption und -diffusion, Kapillarkondensation, Molsiebtrennung	Knudsenmechanismus

Tabelle 2-1 Klassifizierung von Membranen nach Porengröße bzw. Permeationsmodell

Der Übergang zwischen den verschiedenen Membrantypen in Tabelle 2-1 ist fließend. Gehören die gummiartigen Polymere (Silikon) zu den porenfreien Membranen, so ändert sich ihre Zugehörigkeit in Richtung mikroporöser Membranen, wenn ihre Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt. Dadurch wird die Beweglichkeit der Molekülketten eingeschränkt und die entstehenden Zwischenräume können als Mikroporen aufgefaßt werden.

Die Aufgabe einer Membran in der Stofftrennung ist die Bereitstellung einer selektiven Barriere. Die Stofftrennung ist in den meisten Fällen - im Gegensatz zur Filtration - ein mikroskopischer Vorgang, bei dem die molekularen Wechselwirkungen zwischen Membran, Flüssigkeit und Gas eine Rolle spielen. Die Durchflußraten verschiedener Stoffe durch eine Membran unterscheiden sich aufgrund verschieden starker Wechselwirkungen, wodurch eine Stofftrennung möglich wird. Für die Selektivität der Stofftrennung sind sowohl Effekte an der Oberfläche als auch im Innern der Membran verantwortlich. Bei Polymermembranen sind Löslichkeit und Diffusivität der permeierenden Stoffe in und durch die Membran für das Trennvermögen entscheidend [Wels92]. Bei Zeolithen ist eher die Molsiebtrennung durch die im Molekülgrößenbereich liegenden Poren von einigen Angström anzuwenden [Wels92]. Kleine Moleküle passieren die Barriere durch die Poren, größere Moleküle werden zurückgehalten. Aber auch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen treten auf.

Selektivität, Permeabilität sowie chemische, thermische und mechanische Beständigkeit sind Eigenschaften von Membranen, die beim Einsatz für die Stofftrennung zu berücksichtigen sind. Wird z. B. die Stofftrennung durch einen Konzentrationsgradienten über der Membran erreicht, ist eine geringere mechanische Stabilität erforderlich, als wenn die Triebkraft für die Stofftrennung eine Druckdifferenz ist. Die thermischen Eigenschaften sind z. B. bei Polymeren interessant, wenn die Glasübergangstemperatur über- oder unterschritten wird. In den beiden Temperaturbereichen ändern sich die Trenneigenschaften der Membran. Für eine Polymermembran muß eine hohe Löslichkeit und Diffusivität der stärker permeierenden Komponente angestrebt werden und entsprechend niedrigere für die andere. Danach muß das Material ausgewählt oder manipuliert werden.

2.2. Diffusion und Permeation

Zur Berechnung der Permeationsrate wird die Gleichung 2-1 verwendet, die sich aus dem ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 2-5) herleitet. Dieses Gesetz kann für langsamere Prozesse angewendet werden.

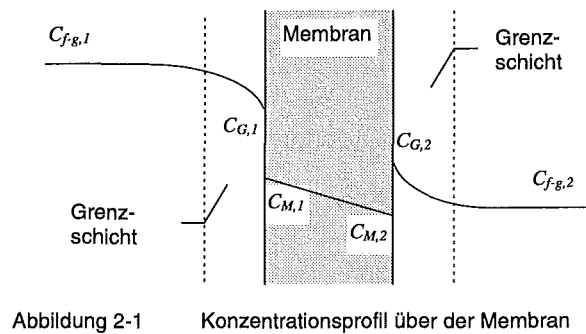
$$\text{Gleichung 2-1} \quad n = Q_a \frac{\Delta p A t}{d_M}$$

Q_a	Allgemeine Permeabilität einer Phase durch die Membran
n	Anzahl der durch die Membran diffundierenden Mole
d_M	Membrandicke
Δp	Druckdifferenz über der Membran
A	Membranfläche
t	Zeit

Aus Gleichung 2-1 folgt, daß die permeierte Stoffmenge ist umgekehrt proportional zur Membrandicke und proportional zur Membranfläche und zur Druckdifferenz ist. Bei quasi-stationären Versuchen wurde diese Gleichung für PTFE (Polytetrafluorethylen)-Membranen mit einigen Mikrometern Dicke bestätigt, was in Kapitel 4 beschrieben wird.

Der Vorteil dieser Gleichung liegt darin, daß es ohne nähere Kenntnis des Transportmechanismus eine zum Vergleichen von Membranen geeignete Größe liefert. Q_a wird als allgemeine Permeabilität bezeichnet [Kamm75]. Die Diffusion des permeierenden Stoffes in der Flüssigkeit und die Strömungsverhältnisse in einem Entgaser werden in dieser Gleichung mit dem eigentlichen Permeationsprozeß der Membran zusammen erfaßt. Eine Änderung der Systembedingungen wie Strömungsgeschwindigkeit oder Strömungsverlauf werden eine Änderung des Wertes der allgemeinen Permeabilität Q_a bewirken. Der durch diese Gleichung erfaßte Vorgang, der sich bei der Stofftrennung abspielt, kann in fünf Schritte gegliedert werden. Abbildung 2-1 zeigt das Konzentrationsprofil der permeierenden Komponente über der Membran und dem angrenzenden Medium, das die zu trennenden Stoffe enthält [Kamm75], [Wels92]. Die Stoffmenge, die die Membran passiert, bezeichnet man als Permeat, die Stoffmenge, die durch die Membran zurückgehalten wird, als Retentat.

1. Diffusion durch die Grenzschicht des Stoffgemisches an der Membran
2. Sorption in die Membran
3. Diffusion durch die Membran
4. Desorption aus der Membran
5. Diffusion durch die Grenzschicht auf der gegenüberliegenden Seite der Membran



Unter der Grenzschicht ist die am nächsten an der Membran liegende Schicht des Stoffgemisches zu verstehen. Üblicherweise ist dort die Konzentration verschieden von der mittleren Konzentration im Stoffgemisch. Die besser durch die Membran diffundierende Stoffkomponente hat in dieser Grenzschicht eine niedrigere Konzentration. Die Moleküle, die durch die Membran abgesondert werden sollen, müssen deshalb erst durch diese Grenzschicht diffundieren. Gelangen Moleküle an die Membranoberfläche, werden sie dort adsorbiert und an der Oberfläche gehalten. Damit ist es für sie möglich, durch die Membran zu diffundieren und bis zur anderen Membranoberfläche zu gelangen. Dort werden sie in das angrenzende Stoffgemisch desorbiert. Danach tritt erneut eine Grenzschicht auf der anderen Membranseite auf, durch die die diffundierten Moleküle wandern müssen. Die Grenzschichten wirken sich hemmend auf den Trennvorgang aus. Ihre Auswirkungen müssen durch geeignete Wahl des Massenstromes verringert werden. Für ein besseres Verständnis und die Optimierung eines Trennvorganges im Mehrstoffsystem ist die Beschreibung des Prozesses durch Gleichung 2-1 nicht mehr ausreichend.

Bei der Beschreibung der Vorgänge in der Membran nimmt die Membranstruktur natürlich entscheidenden Einfluß. Eine exakte Vorstellung der Membranstruktur (Poren, Porenverteilung, Art der Leerräume zwischen den Polymermolekülketten, Dipolcharakter, Wechselwirkung zwischen Membranstoff und Permeat, ...) ist aber ebenso ungewiß wie die genaue Kenntnis über den Vorgang des Massentransports, d. h. der Beziehung zwischen Membranstoff und permeierenden bzw. nicht permeierenden Stoffen. Beide Modellvorstellungen muß man mehr als Interpretation des Beobachteten betrachten. Je nach Auffassung der Membranstruktur können verschiedene Transportvorgänge angenommen werden. Allerdings ist in den allermeisten Fällen mehr als ein Mechanismus für den Stofftransport verantwortlich. Das dadurch entstehende Systemmodell wird sehr komplex.

Die Vorgänge in unmittelbarer Umgebung der Membran spielen ebenfalls eine Rolle. Das Gewicht der einzelnen Schritte ist abhängig von den verwendeten Stoffen und der verwendeten Membran. Außerdem wirken sich die Strömungsverhältnisse auf Permeat- und Retentatseite auf die Stofftrennung aus. Zur Veranschaulichung verschiedener Punkte betrachten wir im folgenden ein einfaches System mit zwei Stoffen, A und B. Stoff B soll über die Membran von Stoff A getrennt werden.

Für Schritt 1 und 5 ist die Diffusion der Stoffe ineinander maßgeblich. Denn Stoff B, der durch die Membran hindurchtreten soll, muß durch Stoff A diffundieren, um die selektierende Membran zu erreichen. An der Membran bildet sich eine Grenzschicht aus, bei der der nicht oder weniger durch die Membran dringende Stoff sich anreichert. Man spricht von Konzentrationspolarisation (Abbildung 2-1).

Diese Erscheinung spielt bei der Trennung von Flüssigkeiten eher eine Rolle als bei der von Gasen, da letztere höhere Diffusionskoeffizienten aufweisen und das Stoffgemisch beweglicher ist. So wird Schritt 5 für den Fall des Entgasers auf der Vakuumseite wohl vernachlässigbar sein, da dort nur Gase vorhanden sind.

Die Schritte 2, 3 und 4 sind stoffabhängig, das heißt, es muß festgestellt werden, wie die Stoffe A und B sich zusammen mit dem Membranstoff verhalten. Dabei ist von Bedeutung, wie gut sich die Stoffe A und B in der Membran lösen, wie gut die Stoffe A und B durch die Membran diffundieren und wie der Stofftransport eines Stoffes (A) durch die Membran durch den zweiten Stoff (B) beeinflusst wird. So kann die hohe Transferrate eines Stoffes B, die sich aus der guten Löslichkeit in der Membran ergibt, durch einen sehr viel höheren Diffusionskoeffizienten des Stoffes A in der Membran aufgehoben werden. Es ist demnach nicht nur die Struktur der Membran entscheidend, sondern auch die Wechselwirkung zwischen Membran und den zu trennenden Stoffen und auch die Wechselwirkung der zu trennenden Stoffe untereinander.

Betrachtet man nur die Vorgänge an der Oberfläche der Membran und in der Membran selbst, so ist die Permeabilität eine Membraneigenschaft und als das Produkt aus Löslichkeitskoeffizient S und Diffusionskoeffizient D definiert. Wir bezeichnen sie als Membranpermeabilität Q_M . Dabei werden Strömungsverhältnisse und Diffusionsvorgänge in den angrenzenden Medien nicht berücksichtigt.

Das Henry-Gesetz (Gleichung 2-2) gilt für die Löslichkeit einer Komponente in der Membran, wenn die Konzentrationen an der Phasengrenzschicht Medium-Membran außerhalb der Membran und innerhalb der Membran ($C_{G,i}$ und $C_{M,i}$ in Abbildung 2-1) im Gleichgewicht stehen [Reid86][Fogg91]. Die Konzentration eines Gases innerhalb der Membran ist proportional zum Druck des angrenzenden Gases. Aber auch andere Beziehungen wie die Langmuir-Beziehung können als gültig betrachtet werden [Reid86][Fogg91]. Die Konzentration eines Gases in der Membran läßt sich nicht weiter erhöhen, auch wenn der Druck weiter ansteigt.

			C	Konzentration einer Komponente in der Membran
Gleichung 2-2	Henry-Gesetz	$C = S_M a$	S_M	Löslichkeitskoeff. für Komponente in der Membran
			a	Aktivität der Komponente

			b	Lochaffinitätskonstante
Gleichung 2-3	Langmuir-Beziehung	$C = C_0 \frac{ba}{1 + ba}$	C_0	Lochsättigungskonstante

Für den Fall der porenfreien Membranen in Tabelle 2-1 wird sehr oft das Henry-Gesetz (Gleichung 2-2) benutzt. Für den Fall der mikroporösen Membranen wird die Langmuir-Beziehung (Gleichung 2-3) kombiniert mit dem Henry-Gesetz angesetzt (Dual-Mode Sorption), was für eine PTFE-Membran wegen ihrer kristallinen Struktur wahrscheinlich zutreffend ist. Die beiden Gesetze enthalten Aktivitäten [Reid86][Fogg91], wodurch man eine allgemein gültige Beziehung erhält, die man für Gase und Flüssigkeiten einsetzen kann [Wels92],[Yosh92],[Kamm75]. Die Aktivitäten können experimentell bestimmt werden [Gugg67].

Im der Regel reicht es aus, wenn man statt der Aktivität die Konzentration bzw. den Partialdruck in die Löslichkeitsbeziehungen (Gleichung 2-2, Gleichung 2-3) einsetzt. In Abbildung 2-1 ergeben sich die Konzentrationen an der Phasengrenze innerhalb der Membran ($C_{M,i}$) aus dem Produkt der Konzentration an der Phasengrenze außerhalb der Membran ($C_{G,i}$) und dem Löslichkeitskoeffizienten S , wenn das Henry-Gesetz gültig ist (Gleichung 2-4).

$$\text{Gleichung 2-4} \quad C_{M,i} = S_M C_{G,i}$$

$C_{M,i}$	Konzentration einer Komponente an der Phasengrenze innerhalb der Membran
S_M	Löslichkeitskoeff. für Komponente in der Membran
$C_{G,i}$	Konzentration einer Komponente an der Phasengrenze außerhalb der Membran

2.2.1. Modelle zur Beschreibung der Stofftrennung

Allgemein kann man sagen, daß Massenfluß als Folge einer Potentialdifferenz entsteht. Die Moleküle wandern in Richtung niedrigeren Potentials. Man bezeichnet diese Differenzen als Triebkräfte des Massenflusses. Gewöhnlich sind die Triebkräfte ein chemisches Potential (näherungsweise Konzentrationsgradient), ein elektrisches Potential, eine Druckdifferenz oder eine Temperaturdifferenz. Dabei ist zu beachten, daß meist eine Kopplung der Triebkräfte zu den einzelnen Massenflüssen führt. Eine Konzentrationsdifferenz des Stoffes A führt wohl zu einem Strom des Stoffes A, kann aber genauso gut den Stoffstrom eines anderen Stoffes B fördern, der alleine weniger gut durch die gleiche Membran diffundiert. Für kleine Triebkräfte ist der Zusammenhang zwischen Triebkraft und Massenfluß linear. Für größere Kräfte ist der Zusammenhang eher nicht linear [Mear76].

Zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge sind verschiedene Modelle in der Literatur bekannt. Man unterscheidet mechanistische und phänomenologische Ansätze. Die ersten legen ihren Ansatz in der Molekülebene fest. Die zweiten betrachten das Gesamtverhalten des Systems.

Mechanistische Modelle

Als Erklärung für den Massenfluß durch eine Membran nimmt man an, daß Moleküle von einer Gleichgewichtsposition zur nächsten springen. Um diese Bewegung ausführen zu können muß das Molekül eine gewisse zusätzliche Energie erhalten. Das Ergebnis ist ein Ausdruck für den Massenfluß eines Stoffes in Abhängigkeit von dessen Eigenschaften und denen des Mediums, durch das sich der Stoff bewegt [Mear76].

Ein anderes Modell berücksichtigt alle Kollisionen und Interaktionen der Moleküle statistisch mit Hilfe einer Verteilungsfunktion. Das Ergebnis ist eine Differentialgleichung, deren Lösung einen Ausdruck für die Verteilungsfunktion liefert. Der mathematische Aufwand, der sich dahinter verbirgt, ist relativ hoch, allerdings wurde aus diesem Ansatz eine Form für die Flußgleichungen entwickelt, die sowohl für Gase als auch für Flüssigkeiten gelten. Diese beiden Modelle können auf alle Membrantypen in Tabelle 2-1 angewendet werden [Mear76].

Ein weniger anspruchsvolles Modell benutzt die Vorstellung einer porösen Membran. Die Matrix der Membran wird als fest angenommen und das Geschehen des ganzen Stofftransportes wird im Me-

dium, das sich in den Poren befindet, angenommen. Zur Anpassung dieses Modells an unterschiedliche Kombinationen von Membran und Stoffmischungen sind eine Reihe von Modifikationen entstanden. So wird in Abhängigkeit der beteiligten Stoffe die Diffusionsfläche verkleinert, der Diffusionsweg durch die Membran künstlich verlängert oder eine Reibung zwischen der Flüssigkeit und der Membran angenommen. Dieses Modell ist besser für mikroporöse und poröse Membranen geeignet [Mear76],[Raut81],[Yosh92].

Phänomenologische Modelle

Hier werden die makroskopischen Phänomene beobachtet und angewandt, was zu einer Linearkombination der Triebkräfte gewichtet mit Proportionalitätskonstanten führt.

Die bekanntesten Modelle sind die Fickschen Gesetze. Sie beschreiben den Massenfluß eines Stoffes B durch einen Stoff A in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung. Der Mechanismus zur Stofftrennung ist reine Diffusion [Mear76],[Kamm75],[Yosh92].

Gleichung 2-5	erstes Ficksches Gesetz	$q_S = D \frac{\partial C}{\partial x}$	q_S Massenfluß D binärer Diffusionskoeffizient C Konzentration x Ortskoordinate senkrecht zur Membran
---------------	-------------------------	---	--

Gleichung 2-6	zweites Ficksches Gesetz	$q_S = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right)$	
---------------	--------------------------	---	--

Das erste Gesetz sagt aus, daß der Stoffstrom proportional zum Konzentrationsgradienten ist. Die Proportionalitätskonstante wird als binärer Diffusionskoeffizient bezeichnet und ist stoffabhängig. Diese Gleichung wird für Flüssig-Systeme angewendet. Für Gas-Systeme kann der Konzentrationsgradient durch den Druckgradienten ersetzt werden. Im zweiten Gesetz wird zusätzlich ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient berücksichtigt. Üblicherweise ändert sich der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Lösungskonzentration. Für viele Systeme muß noch die Löslichkeit des permeierenden Stoffes berücksichtigt werden. Der Fluß ergibt sich dann aus den obigen Gleichungen, multipliziert mit dem Löslichkeitskoeffizienten S . Das Produkt ist dann die Membranpermeabilität Q_M .

Gleichung 2-7	$q_S = SD \frac{\partial C}{\partial x}$	J Massenfluß S Löslichkeitskoeffizient D binärer Diffusionskoeffizient C Konzentration x Ortskoordinate senkrecht zur Membran
---------------	--	---

Gleichung 2-8	$q_S = \frac{\partial}{\partial x} \left(S(C) D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right)$	
---------------	--	--

Ein allgemeinerer Ansatz kommt von der Thermodynamik. Eine lineare Beziehung zwischen den Triebkräften K und unabhängigen Molenflüssen N wird angenommen. Es wird die Entropie berechnet, die bei irreversiblen Prozessen allgemeiner Art, einschließlich Massentransport durch Membranen, entsteht. Die Entropie ergibt sich als die Summe aus den Produkten von Fluß und die den Fluß verursa-

chende Triebkraft. Die Formel für den Fluß einer Komponente i ist in Gleichung 2-9 angegeben. Die darin enthaltenen phänomenologischen Koeffizienten sind experimentell zu bestimmen [Mear76], [Kamm75], [Yosh92].

Gleichung 2-9 Thermodynamischer Ansatz

$$N_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} K_j$$

N_i	Molenfluß von Stoff i
L_{ij}	Phänomen. Koeffizient
K_j	Triebkraft j

$$L_{ij} = L_{ji} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Welches Modell zur Stoffübertragung bei der Membran des Entgasers anzuwenden ist, steht nicht fest. Zur Membrancharakterisierung ist im ersten Schritt die Gleichung 2-1 geeignet. Damit lassen sich verschiedene Membranen bezüglich der Stofftrennung vergleichen, wenn die äußeren Bedingungen nicht verändert werden. Sie kann bei der Membranoptimierung herangezogen werden.

Zur Optimierung der Entgasergeometrie ist eine genauere Kenntnis der Stofftrennung notwendig um Berechnungen durchführen zu können. Die äußeren Bedingungen wie Strömungsfeld und Strömungsgeschwindigkeit und möglicherweise auch der Gasstrom in der Vakuumkammer werden verändert, so daß Gleichung 2-1 nicht mehr ausreichend ist. Die Löslichkeit S_M der Stoffe muß durch ein gültiges Gesetz, sei es das Henry-Gesetz (Gleichung 2-2) oder ein anderes, ausgedrückt werden. Für die Diffusion der Stoffe durch die Membran gilt das gleiche. Für die vorliegende Arbeit reicht die Annahme der Fickschen Gesetze (Gleichung 2-5 und Gleichung 2-6).

3. Werkstoffauswahl für Membranen und Gehäuse

Das Anwendungsgebiet stellt große Anforderungen an die Werkstoffe, wodurch die Wahl sehr stark eingeschränkt wird. Nachdem die Anforderungen näher beschrieben sind, werden die Eigenschaften von Werkstoffen untersucht, die für die Herstellung eines Entgasers in Frage kommen.

3.1. Werkstoffanforderungen

Der Entgaser wird im Analysebereich eingesetzt, wo kleine Probenmengen im Mikroliterbereich untersucht und kleinste Stoffmengen nachgewiesen werden. Die hochauflösenden Detektoren können Stoffmengen im Bereich von ppm nachweisen, was ein sauberes Arbeiten erfordert. Selbstverständlich darf das Analyseergebnis nicht durch Fremdstoffe beeinflusst werden.

Fremdstoffe können in die mobile Phase gelangen, wenn der verwendete Werkstoff mit der mobilen Phase oder der Probe chemisch reagiert und ein Reaktionsprodukt von der mobilen Phase aufgenommen und mittransportiert wird. Bleibt der Werkstoff unverändert, so muß dennoch verhindert werden, daß Teile der mobilen Phase oder der Probe in den Werkstoff eindringen und bei einer nachfolgenden Analyse, bei der eine andere mobile Phase verwendet wird, ausgewaschen werden und in den Detektoren Störsignale hervorrufen. An die Werkstoffe werden daher die Forderungen gestellt, daß sie eine hohe chemische Beständigkeit haben und keine Stoffe aufnehmen.

Der Werkstoff für die Membran soll eine hohe Diffusionsrate für Gase, insbesondere permanente Gase wie Sauerstoff und Stickstoff haben, und eine entsprechend geringe Diffusionsrate für Flüssigkeiten. Der Werkstoff sollte möglichst in einer dünnen Schicht von einigen Mikrometern (Kapitel 2, Gleichung 2-1) herstellbar sein, damit eine hohe Diffusionsrate erreicht und die Membranfläche klein gehalten werden kann. Die Membran muß aber noch eine gewisse mechanische Stabilität aufweisen. Sie kann aber durch eine geeignete Struktur auf der Vakuumseite gestützt werden.

Im folgenden werden Werkstoffe vorgestellt und deren Vor- und Nachteile im Hinblick auf den Einsatz im Entgaser betrachtet. Die zu berücksichtigenden Punkte sind Verarbeitung, mechanische Stabilität, chemische Beständigkeit und Verunreinigung. Dabei werden Werkstoffe für die Membran und Werkstoffe für das Gehäuse unterschieden.

3.2. Beständige Kunststoffe

Fluorierte Kunststoffe sind an erster Stelle zu nennen, wenn chemische Beständigkeit gefordert ist. Die beständigsten davon sind PTFE (Polytetrafluorethylen), FEP (Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer) und PFA (Perfluoralkoxy-Copolymere). Weitere fluorierte Kunststoffe weisen eine zu geringe chemische Beständigkeit auf. Die drei oben genannten Kunststoffe werden nur durch Alkalimetalle bei hohen Temperaturen und durch elementares Fluor angegriffen. Tabelle 3-1 zeigt eine Übersicht der Eigenschaften und Verarbeitungsbedingungen der genannten Kunststoffe.

Die Verarbeitung erweist sich aber als schwierig. PTFE läßt sich nicht im Spritzguß herstellen. Nur Extrudieren und Warmumformen ist möglich. Die beiden anderen Kunststoffe lassen sich im Spritzguß formen, stellen aber sehr hohe Anforderungen an die Werkzeuge. FEP muß mindestens auf 320°C, PFA sogar auf mindesten 370°C erwärmt werden. Dabei tritt bereits eine leichte Depolymerisation auf, so daß die Werkzeuge gegen die fluorhaltigen Zerfallsprodukte beständig sein müssen. Außerdem lassen sie sich nicht für Mikrospritzguß verwenden [HoeF89].

Das Fügen der Werkstoffe ist mit Klebstoffen erst möglich, nachdem die Oberfläche vorbehandelt wurde. Allerdings muß ein Verbindungsverfahren gefunden werden, das chemische Beständigkeit sichert und wodurch keine Fremdstoffe in die mobile Phase abgegeben werden.

Weitere Kunststoffe, die eine hohe chemische Beständigkeit aufweisen, sind PEEK (**Polyetheretherketon**), LCP (**Liquid Cristal Polymer**) und PPS (**Polyphenylensulfid**). Sie wurden bereits erfolgreich in Geräten der Analysetechnik eingesetzt. Sie sind gegen starke Säuren und Laugen nur begrenzt beständig.

Diese Kunststoffe lassen sich sehr gut im Spritzguß verarbeiten. PEEK und LCP können auch für den Mikrospritzguß verwendet werden [Vict94][HoeV94]. LCP erfordert wegen seiner anisotropen mechanischen Stabilität einen höheren Aufwand, da der Einspritzvorgang genau untersucht werden muß, um mechanische Schwachstellen im abgeformten Teil zu vermeiden.

Das Fügen ist bei PEEK, LCP und PPS einfacher. Durch Ultraschallschweißen läßt sich eine Verbindung mindestens zu sich selbst herstellen. Auch das Verkleben mit Epoxidharzklebern ist möglich. Tabelle 3-2 zeigt eine Übersicht über die Eigenschaften dieser Kunststoffe.

3.3. Keramik und Glas

Keramik und Glas sind äußerst beständige Werkstoffe, die allerdings auch einen hohen Herstellungsaufwand mit sich bringen. Keramikgehäuse z.B. müssen bei sehr hohen Temperaturen gesintert werden. Porenfreiheit muß gewährleistet sein, damit sich keine Fremdstoffe im Gehäuse ablagern und später bei einem Lösungsmittelwechsel wieder ausgespült werden. Gerade Wasser kann sich in den Poren absetzen und möglicherweise Fremdstoffe mit einlagern.

Keramiken, die für die Membran in Frage kommen, sind Zeolithe. Sie haben sehr genau einstellbare Poren im Bereich von zehntel Nanometer. Die kleinsten Poren, die mit Zeolithen realisiert werden können, liegen im Bereich von 0,4 nm. Die Porengröße würde den Ansprüchen zur Entgasung genügen. Die Zeolithe sind aber für die Stofftrennung in diesem Fall nicht geeignet, weil Wassermoleküle die Poren schließen. Durch Ausheizen können die Zeolithe zwar wiederverwendet werden, durch den Ausfall von Poren während des Entgasens wird keine konstante Entgaserleistung gewährleistet. Poröse Keramiken können aber zur Abstützung der Membran herangezogen werden. Dabei stellt die Verbindungstechnik ein Problem dar.

Tabelle 3-1 Übersicht über Eigenschaften und Verarbeitbarkeit von fluorierten Kunststoffen mit hoher chemischer Beständigkeit

Fluorierte Kunststoffe	PTFE	FEP	PFA
Eigenschaften:			
Gebrauchstemperatur	< 250	<205	<200
Schmelzpunkt [°C]	Zuerst 347, danach 327	285-295	305
Beständig gegen	Alles außer siehe unten	Säuren, Laugen, alle Lösungsmittel, Detergenzien, Fette, Öle, Wasser	Hohe chemische Beständigkeit Wasseraufnahme 0,03%
Nicht beständig gegen	geschmolzene Alkalimetalle, elementares Fluor, Chlortrifluorid, reversibles Quellen durch chemisch verwandte fluorhaltige Kohlenwasserstoffe	geschmolzene Alkalimetalle, elementares Fluor, Chlortrifluorid, reversibles Quellen durch chemisch verwandte fluorhaltige Kohlenwasserstoffe	Alkalimetalle, elementares Fluor bei hohen Drücken und Temperaturen
Verarbeitung:			
Spritzgießen	nicht möglich	Massetemperatur: 320-360°C Spritzdruck: 350-1000 bar Werkzeugtemperatur: 200-230°C	Massetemperatur: 370-410°C Werkzeugtemperatur: 90-200°C Hohe Werkzeuganforderungen
Extrudieren	Ramextrusion, Pastenextrusion: Druck: 600 bar Massetemperatur: 360 bis 380°C	Massetemperatur: 315-410°C	Massetemperatur: 370-410°C
Dispersion	Beschichten mit anschließendem Sintern, Tränken	Schmelzklebstoff, Schlußbeschichtung bei PTFE-Beschichtung	
Umformen	Bei Temperaturen >330 unter Druck	>280°C (im thermoplastischen Bereich geformte Teile nehmen bei Erwärmung ihre ursprüngliche Form an)	
Fügen	Kleben nach Vorbehandlung mit Ätzmittel mit Epoxidharzklebern, Geschweißte Verbindungen mit Hostafion TFA-Folien der fa. Hoechst bei niedrigen Drucken (20 bis 30 hPa), Schweißen von Schälfolien bei 2 bis 3 bar und 390°C	Kleben nach Vorbehandlung mit Ätzmittel mit Epoxidharzklebern, Reibungsschweißen KEIN Ultraschallschweißen	Reibungsschweißen KEIN Ultraschallschweißen Klebefolien für PTFE
Lieferformen	Pulver, Dispersion, Halbzeuge (Stäbe, Rohre, Folien, Schläuche, Platten, ...)	Pulver, Dispersion, Granulat, Halbzeuge (Rohre, Profile, Folien, ...)	Pulver, Dispersion, Granulat, Halbzeuge (Rohre, Profile, Folien, ...)

Werkstoff	LCP	PEEK	PPS
Gebrauchstemp.	<185-250	315	<200
Schmelzpunkt	275-330	334	280-285
Glasübergangstemp.	<180-240	143	88
Beständig gegen	chlorierte Kohlenwasserstoffe Ketone, Ester, Alkohol, Säuren, Basen, Aromate, geringe Wasser-absorption (0,02-0,04%)	fast alles, hydrolysebeständig	verdünnte Mineralsäuren, Laugen, aliphatische, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole, Öle, Fette, Wasser, hydrolysebeständig
Nicht beständig gegen	oxidierende Säuren, Starke Laugen	konz. Schwefelsäure, stark saure Medien, Abbau durch Salpetersäure und halogen. Kohlenwasserstoffe	Chlorsulfonsäure
Verarbeitung:			
Spritzgießen	Massetemperatur: 280-400°C Werkzeugtemperatur: 30-150°C (Konstruktion beachten)	Massetemperatur: 350-380°C unverstärkt Massetemperatur: 370-400°C verstärkt Werkzeugtemp.: 150-180°C unverstärkt	Massetemperatur: 340-370°C Werkzeugtemperatur: 25-200°C >120°C glatt glänzende Oberfläche gutes Entlüften notwendig
Extrudieren	Massetemperatur: 280-400°C Werkzeugtemperatur: 30-150°C Konstruktion beachten		
Dispersion			
Umformen			
Fügen	US-Schweißen, Kleben, Metallisieren durch Besprühen oder galvanisch	US-Schweißen, Reibungsschweißen (T=334°C, hoher Anpressdruck), Kleben (Epoxidharz, Cyanacrylat, anaerobische und Silicon-Klebstoffe)	Vibrationsschweißen, Ultraschallschweißen, Kleben (Epoxidharz, Cyanacrylat, reaktive monomere, Acrylatsysteme)
Lieferformen	Granulat	Granulat	Granulat, feinkörniges Pulver
Lieferformen	Pulver, Dispersion, Halbzeuge (Stäbe, Rohre, Folien, Schläuche, Platten, ...)	Pulver, Dispersion, Granulat, Halbzeuge (Rohre, Profile, Folien, ...)	Pulver, Dispersion, Granulat, Halbzeuge (Rohre, Profile, Folien, ...)

3.4. Schlußfolgerung für den Entgaser

Im Vordergrund steht die chemische Beständigkeit der verwendeten Werkstoffe. Daneben muß eine ausreichende mechanische Stabilität auch während des Entgasungsbetriebes gewährleistet sein. Weiterhin gilt es, die Verarbeitbarkeit der Stoffe zu berücksichtigen. Die Aufgabe besteht nicht nur darin, die Machbarkeit im Labor nachzuweisen, sondern auch einen Bezug zur industriellen Produktion zu gewährleisten.

Der Werkstoff, der für die Membran verwendet wird, muß besonders der Anforderung an die chemische Beständigkeit genügen, weil während des Entgasungsvorganges auch Lösungsmittel durch die Membran hindurchwandert und daher dieser Stoff den verschiedensten Chemikalien nicht nur an der Oberfläche sondern auch im Stoffinneren ausgesetzt ist. Außerdem ist für diesen Stoff die mechanische Beanspruchung am größten. Das Gehäuse sollte ebenfalls aus chemisch beständigen Werkstoffen gefertigt werden. Es ist hier aber auf eine besonders hohe mechanische Stabilität zu achten, damit die dünne Membran nicht durch mechanische Beanspruchung wie Verwindung, Druck oder ähnliches beschädigt wird.

Die Fluidseite des Entgasers erfordert die höchsten Anforderungen an die Werkstoffe bezüglich der chemischen Beständigkeit. Die Vakuumseite dagegen kann als weniger kritisch eingestuft werden. Das heißt aber nicht, daß jeder beliebige Werkstoff eingesetzt werden kann. Der Werkstoff muß ebenfalls chemisch beständig sein. Es können immer noch Fremdstoffe, die durch Reaktionen mit dem Gehäuse entstehen, durch Rediffusion gegen die Druckdifferenz aber mit einem Konzentrationsgefälle - in der mobilen Phase fehlen diese Stoffe - durch die Membran in die Fluidkammer gelangen.

Es ist wünschenswert, eine Membran aus PTFE oder wenigstens FEP herzustellen. Die Werkstoffe bieten die höchste chemische Beständigkeit und wurden schon erfolgreich zur Entgasung von Flüssigkeiten eingesetzt. Die Herstellung von PTFE-Membranen wird in Kapitel 4 behandelt.

Die Gehäuse des Entgasers können eine etwas geringere chemische Beständigkeit aufweisen. Von Vorteil wäre jedoch ein PTFE-Gehäuse für die Fluidseite des Entgasers. Die Vakuumseite kann aus einem anderen in Tabelle 3-2 genannten Werkstoff gefertigt werden. Wegen seiner hohen Beständigkeit und der guten Verarbeitungsmöglichkeiten wird PEEK bevorzugt. Es läßt sich sehr gut im Spritzgußverfahren bearbeiten. Wegen der geringen Baugröße fällt der Nachteil der hohen Materialkosten nicht zu stark ins Gewicht. Sollte es aus konstruktiven Gründen notwendig sein, auch die Fluidkammer im Spritzguß zu fertigen, so kann auch für sie PEEK eingesetzt werden.

Glas und Keramik werden zur Herstellung von Gehäusen nicht berücksichtigt. Die Herstellung ist im Vergleich zu Kunststoffen zu aufwendig. Sie können möglicherweise als poröses Einlegeteil zur Abstützung der Membran auf der Vakuumseite eingesetzt werden.

4. Herstellung des Entgasers

Die erfolgreiche Entwicklung eines Entgasers ist abhängig von der Herstellung einer Membran, die die Anforderungen der Analysetechnik erfüllt, und einem für diese Membran geeigneten Verbindungsverfahren. Nachdem eine Membran hergestellt und ein Verbindungsverfahren gefunden ist, müssen eine geeignete Membranabstützung und ein Anschlußkonzept erstellt und realisiert werden.

Im folgenden wird zuerst das AMANDA-Verfahren vorgestellt, mit dem mikrosystemtechnische Komponenten, die eine Membran enthalten, im Nutzen hergestellt werden können. Verschiedene Abschnitte der vorliegenden Arbeit werden sich auf dieses Verfahren beziehen. Danach wird auf die Herstellung der Membran eingegangen, worauf eine Charakterisierung der erfolgreich hergestellten Membran folgt. Im Anschluß werden Verbindungsverfahren und Gehäuseherstellung behandelt. Es wird ein neues, für den Entgaser günstiges Verbindungsverfahren vorgestellt. Die Gehäuseform und die Gehäuseherstellung sind mit dem Verbindungsverfahren eng verknüpft und werden deshalb zusammen behandelt.

4.1. Das AMANDA-Verfahren

AMANDA steht für **Abformung, Oberflächenmikromechanik und Membranübertragung**. Beim AMANDA-Verfahren wird eine Membran durch Oberflächenmikromechanik hergestellt und/oder strukturiert und auf ein tragendes Teil wie z.B. einen Rahmen oder ein Gehäuse übertragen [Scho98]. Das Gehäuse wird durch Abformverfahren gefertigt. Mit diesem Verfahren können mikrostrukturierte Teile kostengünstig aus Kunststoffen parallel gefertigt werden.

Mit dem AMANDA-Verfahren werden vor allem mikrofluidische Komponenten wie Mikropumpen, Mikroventile und Fluß- und Drucksensoren hergestellt. Am Beispiel einer Mikropumpe wurde im Labormaßstab eine Kleinserienfertigung durchgeführt, in deren Rahmen mehr als 100 Mikropumpen in einem Monat produziert wurden. Dabei wurde eine Ausbeute von 70 % erreicht. Diese Mikropumpen werden für 150 DM pro Stück weltweit verkauft. Die Fertigung der Mikropumpen [Büst94] wird im folgenden als ein Beispiel für das AMANDA-Verfahren dargestellt:

Durch Spritzguß werden zwei Schalen aus Polysulfon (PSU) hergestellt, die die Gehäuse für 12 Mikropumpen bilden (Abbildung 4-1 a). Auf einer Siliziumscheibe wird eine ca. 60 nm dünne Trennschicht aus Gold aufgedampft, die nur eine geringe Haftung zum Silizium aufweist. Dabei bleibt ein ca. 3 mm breiter Rand vom Gold unbedeckt. Darauf wird ein handelsüblicher Fotolack aus Polyimid 1,5 µm dick angebracht und photolithografisch strukturiert. Auf dem Polyimid wird eine 130 nm dünne Goldschicht aufgedampft und durch Photolithografie und Naßätzen so strukturiert, daß Heizwendeln entstehen, die für den Antrieb von 24 Mikropumpen verwendet werden.

Zwei Gehäuseschalen werden auf die Polyimidschicht gelegt und mit dem Kammerklebeverfahren mit ihr verbunden. Dazu wird Klebstoff in dafür vorgesehene Kammern eingespritzt (Abbildung 4-1 b). Dann wird das Polyimid um die Gehäuseschalen herum durchtrennt und die Gehäuse zusammen mit der darüber gespannten Polyimidmembran vom Substrat getrennt. Diese rein mechanische Trennung wird durch die geringe Haftung der Goldschicht auf dem Silizium ermöglicht.

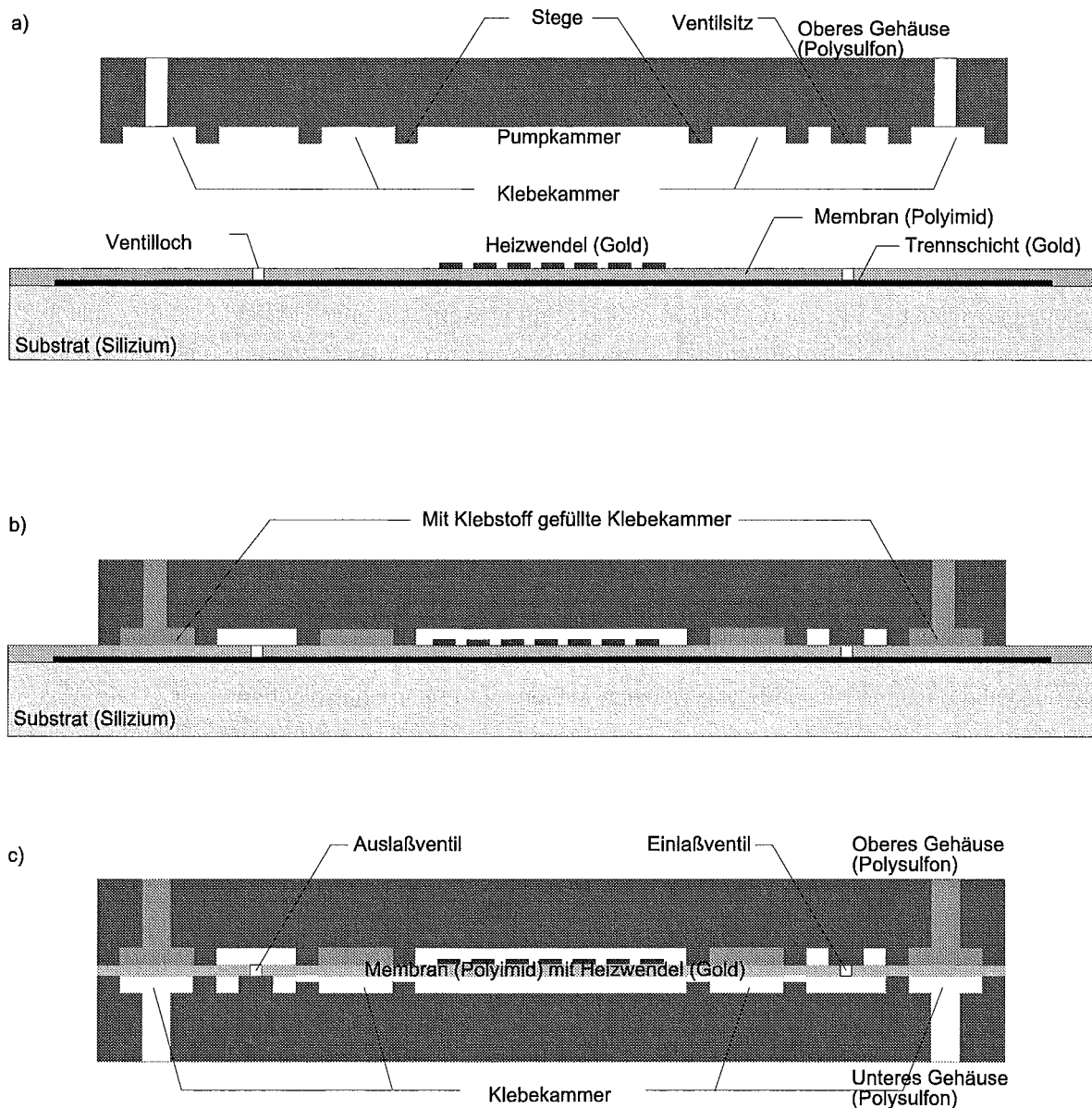


Abbildung 4-1 Herstellung der Mikropumpe mit dem AMANDA-Verfahren: a) Eine Gehäusehälfte, die Ventilsitz und Pumpkammer enthält, wurde im Spritzguß hergestellt. Die Membran wurde auf einem Substrat hergestellt und durch Oberflächenmikromechanik strukturiert. b) Oberes Gehäuse und Membran werden mit dem Kammerklebverfahren verbunden. c) Oberes Gehäuse und Membran sind vom Substrat gelöst. Die zweite Gehäusehälfte wird mit dem Kammerklebverfahren verbunden.

Auf der gegenüberliegenden Seite der Polyimidmembran wird auf ähnliche Weise eine durch Spritzguß gefertigte Schale aus PSU aufgeklebt (Abbildung 4-1 c). Die statischen Elemente der Mikropumpe wie die Pumpkammer, die Verbindungskanäle und die Ventilsitze werden von den im Spritzguß gefertigten Gehäuseschalen gebildet, während die beweglichen Teile wie die Ventilmembranen und die Pumpmembran aus der durch Oberflächenmikromechanik gefertigten Polyimidmembran bestehen. Die Mikropumpe wird mit ca. 2 ms langen Strompulsen durch die Heizwendel angetrieben. Die in der Aktor- und der Pumpkammer erwärmte Luft dehnt sich dadurch aus und entweicht durch das Auslaßventil.

Nach Abschalten des Stromes kühlt die Pumpe wieder ab und durch den entstehenden Unterdruck wird frische Luft über das Einlaßventil angesaugt.

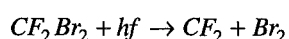
4.2. Die Membran

Zur Stofftrennung im Entgaser soll eine PTFE-Membran eingesetzt werden. PTFE wird am häufigsten als Granulat verarbeitet, das durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt wird. Das Granulat wird kalt bei 140 bar und höher in eine Form gepreßt und anschließend bei 360°C bis 380°C gesintert. Das Formteil wird danach abgeschreckt, um einen geringen Kristallisationsgrad und eine höhere Festigkeit zu erreichen. Eine andere Verarbeitungsmöglichkeit bietet das Extrudieren in Schneckenspritzmaschinen bei ungefähr 600 bar und 350°C bis 375°C. Günstiger ist die Verarbeitung des Emulsionspolymerisats, das mit Kohlenwasserstoffen vermengt eine Paste bildet. Diese kann unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels extrudiert werden. Nach Abtreiben des Lösungsmittels wird das Extrudat gesintert [Ullm95], [Gmel75], [VDI73], [Domi88]. Dieses Verfahren wird angewendet, um die PTFE-Schläuche des in Kapitel 1.3 beschriebenen Schlauchentgasers herzustellen. Extrudieren und Pressen sind zur Herstellung dünner Schichten weniger geeignet. Es ist schwierig, die gewünschten geringen Abstände von wenigen Mikrometern über einer Fläche von einigen cm² zu erreichen, wenn solch hohe Temperaturen und Drücke auftreten, wie sie bei der Verarbeitung von PTFE notwendig sind.

Schälfolien stellen eine weitere Möglichkeit zur Herstellung dünner PTFE-Membranen dar. Mit einem Schneidwerkzeug wird von einem festen PTFE-Körper eine dünne Schicht abgeschält. Tests haben gezeigt, daß eine Dicke von 15 µm etwa die untere Grenze darstellt, mit der noch Folien ohne größere Schäden abgeschält werden können. Die Folien weisen aber bei dieser Dicke immer kleine Fehlstellen auf und sind gegenüber Flüssigkeiten undicht.

PTFE ist auch in Form von Dispersionen auf dem Markt erhältlich. Das PTFE ist in Wasser suspendiert und mit einem Stabilisator und einem Netzmittel versehen. Die enthaltenen Teilchen haben einen Durchmesser von 0,2 µm bis 0,5 µm [Ullm95], [Gmel75], [VDI73], [Domi88]. Wäßrige PTFE-Dispersionen werden nach dem Trocknen gesintert. Damit ist die Herstellung von dünnen Gießfolien mit einer Dicke von bis zu 20 µm möglich. Mit diesem Verfahren werden z.B. Metalle beschichtet. In Gleitlagern wird der günstige Reibungskoeffizient des PTFE ausgenutzt. Gewebe können auch durch einfaches Tränken in einer PTFE-Dispersion beschichtet werden [Ullm95], [Gmel75], [VDI73], [Domi88].

Nicht großtechnisch genutzte Polymerisationsverfahren sind die Polymerisation aus der Gasphase mit gasförmigem F₂O und festen Katalysatoren (SiO₂ Al₂O₃/H₃BO₃) [Ullm95], [Gmel75], [Pont56], oder die Polymerisation aus der Gasphase durch Blitzlichtphotolyse von Difluordibrommethan (CF₂Br₂). CF₂Br₂ reagiert direkt zu den Radikalen CF₂ (TFE) und Br₂ [Simo61], [Steu74]:



Das entstandene TFE kann dann polymerisiert werden. Auf einem Substrat kann sich dann eine dünne PTFE-Schicht bilden.

Zur Herstellung von dünnen PTFE-Schichten kann PTFE auch gesputtert werden. Die entstehende Schicht unterscheidet sich von herkömmlichem PTFE durch Verzweigungen in den Molekülketten. Das neue Material soll eine höhere mechanische Stabilität aufweisen und eine amorphe Struktur haben [Holl74], [Rice76], [Ryan95], [Naka84].

Zur Realisierung eines Entgasers wird eine dünne PTFE-Folie benötigt. Die geeigneten Herstellungsverfahren sind hierfür das Sputtern von PTFE, die Herstellung von Gießfolien mit Dispersionen und die Polymerisation durch Blitzlichtphotolyse.

Zur Herstellung von PTFE-Membranen wurden zwei Verfahren erprobt. Durch Abladieren von PTFE in einer Elektronenfunken-Depositionsanlage, was vergleichbar mit dem Sputtern ist, wurden dünne PTFE-Schichten hergestellt. Der zweite Herstellungsweg verwendet PTFE-Dispersionen.

4.2.1. Abladieren von PTFE

Im Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik des Forschungszentrum Karlsruhe wurde eine Anlage entwickelt, mit der vergleichsweise kostengünstig dünne Schichten aus verschiedenen Materialien hergestellt werden können. Ein Elektronenstrahl trifft gepulst auf einem Target auf und schlägt geringe Mengen des Materials heraus. Dieses fliegt auf das Substrat und lagert sich darauf ab. So lassen sich z. B. Oberflächen mit dünnen Glasschichten versiegeln. Die Funktionsweise ist in [Koni94] beschrieben.

Auch PTFE kann mit dieser Anlage als dünne Schicht auf ein Substrat aufgetragen werden. Die Schichtdicken reichen von einigen nm bis hin zu wenigen μm . Untersuchungen am Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik des Forschungszentrum Karlsruhe haben gezeigt, daß das Material etwas entartet ist. Es zeigt Verzweigungen in den Molekülketten, wie es auch beim Sputtern von PTFE auftritt. Nach [Ryan95] ist dadurch eine höhere mechanische Stabilität erreichbar.

Zur Herstellung frei gespannter PTFE-Folien wurde ein Aluminiumsubstrat verwendet (Abbildung 4-2). Eine Aluminiumfolie wird über einen Aluminiumrahmen geklebt. Die PTFE-Schicht wird auf die Aluminiumfolie aufgetragen. Danach wird von der gegenüberliegenden Seite die Aluminiumfolie z. B. durch Ätzen mit Natron- oder Kalilauge entfernt. Das Ergebnis sollte eine freitragende PTFE-Folie über einem Aluminiumrahmen sein.

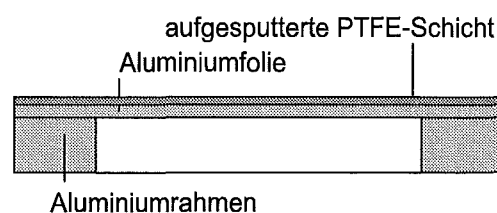


Abbildung 4-2 Aluminiumsubstrat zur Herstellung abladierter freitragender PTFE-Membranen.

Die Oberfläche der Schicht erwies sich als sehr unregelmäßig. Durch die Art des Abtrages werden auch größere PTFE-Teile aus dem Target herausgelöst und lagern sich auf dem Substrat ab. Danach wurde die Aluminiumfolie naßchemisch von der Rückseite abgeätzt.

In mehreren Versuchen konnte keine frei gespannte Membran hergestellt werden. Schon während des Ätzens der Aluminiumfolie zerbrach die Membran. Das abgelagerte Material ist sehr spröde und bricht leicht.

4.2.2. Membranherstellung mit einer PTFE-Dispersion

Mit flüssigen Ausgangsmaterialien können dünne Schichten in verschiedenen Prozessen hergestellt werden. Durch Eintauchen eines Substrates wird dessen Oberfläche benetzt und es bleibt eine dünne Schicht zurück (Dip-Coating). Wird die Flüssigkeit auf ein Substrat gegossen, kann sie mit einer Rakel gleichmäßig dünn auf dem Substrat aufgetragen werden. Kostengünstig ist das Aufschleudern der Dispersion mit Hilfe eines Spin-Coaters. Abhängig vom verwendeten Material wird die aufgetragene, noch viskose Schicht durch Trocknen, Polymerisieren oder ähnliches zu einer dünnen Membran verarbeitet.

Zur Herstellung einer dünnen Membran wurde eine PTFE-Dispersion verwendet. Mit der Dispersion konnten erfolgreich dünne Membranen gefertigt werden. Der hohe Materialverlust, der mit dem Abschleudern verbunden ist, ist kein wesentlicher Nachteil. Die Materialkosten sind im Vergleich zum Herstellungsaufwand sehr niedrig. Eine Beschreibung der Membranherstellung wird im folgenden gegeben. Danach wird die Membran charakterisiert.

Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 4-4 skizziert. Die Dispersion wird mit einem Spin-Coater auf einen mit einer dünnen Goldschicht bedampften Siliziumwafer aufgeschleudert. Die Goldschicht dient als Trennschicht zwischen Silizium und PTFE.

Abbildung 4-3 zeigt die resultierenden

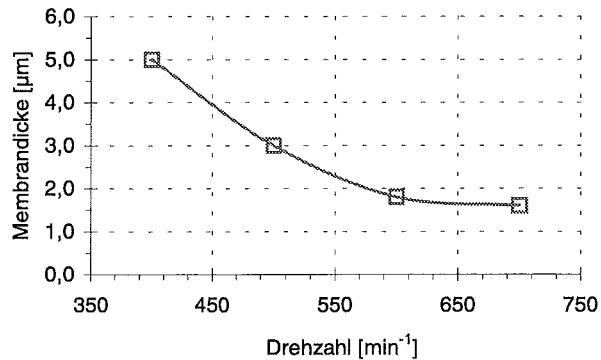


Abbildung 4-3 Schleuderkurve für PTFE-Dispersion

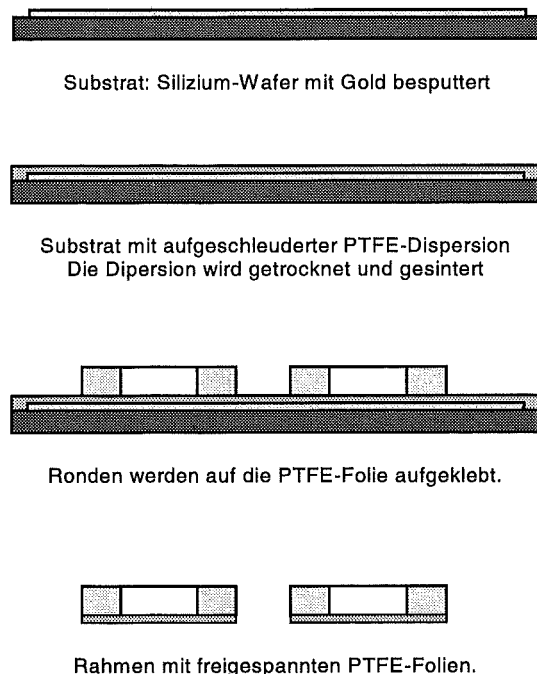


Abbildung 4-4 Schematischer Prozessablauf zur Herstellung frei gespannter PTFE-Folien

Schichtdicken der Folien in Abhängigkeit von der Spin-Coater-Drehzahl. Die Schichtdicken wurden mit einem Tastschnittgerät gemessen. Alle Schichten wurden 20 Sekunden lang aufgeschleudert und mit der maximalen Rampe beschleunigt. Nach dem Aufschleudern wird die Folie getrocknet und anschließend ausgebacken. Um die Membran handhaben zu können, wird ein Aluminiumrahmen aufgeklebt, mit dem sie vom Substrat gelöst wird. Die Trennung der mit der Ronde verbundenen Folie vom Siliziumwafer bereitet keine Probleme. Die Goldtrennschicht, die das Abheben der Folien vom Wafer ermöglicht und an der Folie haftet, wird entfernt. Das Ergebnis ist eine freigespannte PTFE-Membran mit einer kleinen Vorspannung (Kapitel 4.2.9). Die Folien weisen bei Schichtdicken zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $7\ \mu\text{m}$ eine homogene, rißfreie Oberfläche auf. Im Raster-Elektronen-Mikroskop sind Poren der Größe $200\ \text{nm}$ zu sehen (Abbildung 4-5).

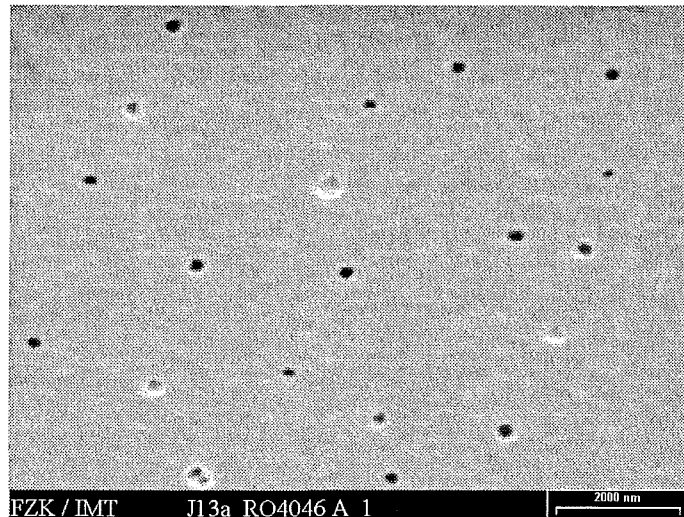


Abbildung 4-5 Poren der aus einer Dispersion hergestellte Membran. Die Porengröße beträgt etwa $200\ \text{nm}$.

Es wurde versucht, die Membrandicke weiter zu reduzieren. Bei einer Dicke von ca. $2\ \mu\text{m}$ wird die Membran bereits bei der Trennung vom Substrat zerstört. Membranen mit einer Dicke von $3\ \mu\text{m}$ ließen sich noch gut verarbeiten. Als Kompromiß zwischen mechanischer Stabilität und Entgasungsleistung wird vorgeschlagen, eine Dicke von $5\ \mu\text{m}$ nicht zu unterschreiten.

4.2.3. Permeabilität

Die Permeabilität (vgl. Kapitel 2) wurde mit der Druckanstiegsmethode nach DIN 53380 gemessen (Abbildung 4-6). Die permeierende Gasmenge füllt ein evakuiertes Volumen definierter Größe. Aus dem Druckanstieg wird unter Berücksichtigung der Umgebungstemperatur die angesammelte Stoffmenge berechnet, die pro Zeiteinheit durch die Membran wandert. Zur Bestimmung der Permeabilität von Flüssigkeiten wird die Messung nur bis

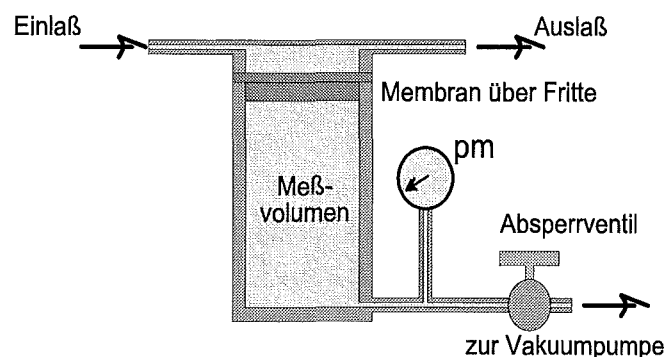


Abbildung 4-6 Meßaufbau zur Bestimmung der Permeabilität der Membran durch die Druckanstiegsmethode

zu Drücken im Meßvolumen unterhalb des Dampfdruckes der Flüssigkeit durchgeführt. Dadurch bleibt die permeierte Stoffmenge gasförmig, so daß auch hier der Druckanstieg pro Zeiteinheit als Maß für die permeierte Flüssigkeitsmenge (Methanol, Hexan, ...) verwendet werden und mit der permeierten Gasmenge (Luft, Sauerstoff, Stickstoff) verglichen werden kann.

Die Membran befindet sich auf dem Aluminiumrahmen, mit dem sie vom Substrat gelöst wurde. Mit einer Messingfritte und einem Filtrierpapier wird sie gegen die Druckdifferenz abgestützt.

Die Permeabilität für Luft liegt etwa bei $5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^3 \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{sPa}}$. Der ideale Trennfaktor S_{Tr} der Membran ist das

Verhältnis von Membranpermeabilität $Q_{M, Gas}$ des Gases zur Permeabilität der Flüssigkeit $Q_{M, Flüssigkeit}$ [Kamm75].

Gleichung 4-1
$$S_{Tr} = \frac{Q_{M, Gas}}{Q_{M, Flüssigkeit}}$$

Der ideale Trennfaktor S_{Tr} der hier untersuchten PTFE-Membran ist ungefähr gleich 10. Er ist eine reine Materialeigenschaft und kann durch geometrische Optimierungen nicht beeinflußt werden.

4.2.4. Lösungsmittelverlust

Abbildung 4-7 zeigt die permeierte Stoffmenge für die drei Lösungsmittel Hexan, Isopropanol und Methanol durch eine kreisförmige PTFE-Membran der Dicke $5 \mu\text{m}$ mit einem Durchmesser von 25mm .

Aus den Ergebnissen der Permeabilitätsbestimmung nach Kapitel 4.2.3 läßt sich der Verlust an Lösungsmittel pro Zeiteinheit berechnen. Die Umrechnung mit Dichte und Molgewicht des entsprechenden Lösungsmittels liefert die Menge an flüssigem Lösungsmittel bei Normalbedingungen (1013hPa , 273K), das pro Zeiteinheit durch die Membran getreten ist.

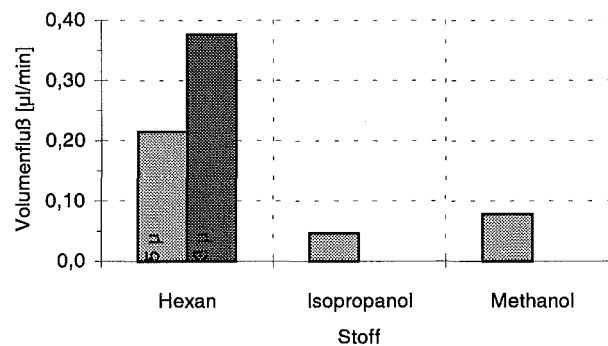


Abbildung 4-7 Verluste verschiedener Lösungsmittel bei einer $5 \mu\text{m}$ und einer $3 \mu\text{m}$ dicken Membran

4.2.5. Entgasungsleistung

Die folgende Beurteilung der hergestellten PTFE-Membranen geht von dem Aufbau aus, der in Abbildung 1-2 dargestellt ist. Die Membran mit der Dicke d_M und der Fläche A ist zwischen zwei Gehäuseteilen eingespannt. Auf einer Seite wird die zu entgasende Flüssigkeit eingeleitet, auf der anderen Seite wird bis zu einer gewissen Druckdifferenz Δp zwischen Vakuumseite und Flüssigkeitsseite evakuiert. Die Flüssigkeit wird mit einem Volumenstrom q_{LM} durch das Totvolumen V_T über der Membran geleitet. Für alle untersuchten Membranen ist die Anordnung gleich. Totvolumen und Membranfläche sind konstant. Das bedeutet, daß jede Membran die gleichen Prüfbedingungen erfährt. Zum Vergleich verschiedener Membranen kann somit Gleichung 2-1 herangezogen werden.

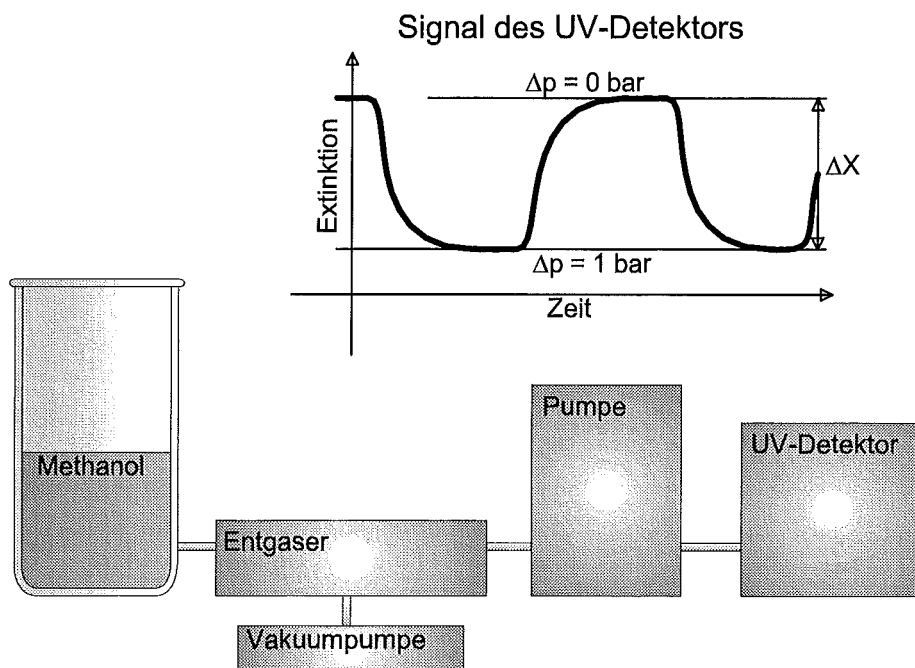


Abbildung 4-8 Schematischer Aufbau der Prüfanlage zum Vergleich von Membranen. Eine Pumpe saugt das Lösungsmittel aus einem Vorratsbehälter durch den Entgaser. Im nachfolgenden UV-Detektor wird die Extinktion von entgastem und nicht entgastem Lösungsmittel gemessen. Die Extinktionsdifferenz ist ein Maß für die Entgasungsleistung des Entgasers.

Zur Messung der Entgasungsleistung wird der in Abbildung 4-8 gezeigte Aufbau verwendet. Das Lösungsmittel wird durch eine Pumpe (HP) mit einstellbar konstanter Geschwindigkeit q_{FL} über die Membran geleitet. Die Pumpe erzeugt Volumenströme bis 10 ml/min. Die Entgasungsleistung wird mit Hilfe eines UV-Detektors (HP) bestimmt, der die Sauerstoffkonzentration mißt. Man setzt voraus, daß der Sauerstoffgehalt stellvertretend für den gesamten Gasgehalt des Lösungsmittels ausgewertet werden kann. Der Gasgehalt ist proportional zur gemessenen Extinktion. Der UV-Detektor mißt die Intensität der UV-Strahlung, die von einer Lampe erzeugt wird und durch eine Küvette hindurchtritt, die mit der mobilen Phase des HPLC-Gerätes gefüllt ist. Je höher die Sauerstoffkonzentration c_{O_2} in der mobilen Phase ist, desto geringer ist die gemessene Lichtintensität I_m . Die Entgasungsleistung wird bei der Betrachtung der Differenz der Extinktionen deutlich, die mit einer definierten Druckdifferenz über der

Membran des Entgasers und ohne eine solche Druckdifferenz (also ohne Entgasung der mobilen Phase) gemessen werden. Die aufgenommenen Werte in den Diagrammen der folgenden Kapitel sind Extinktionsdifferenzen bezogen auf die Extinktion bei atmosphärischem Druck auf beiden Seiten der Membran.

Der Zusammenhang zwischen der Extinktion X und der Sauerstoffkonzentration c_{O_2} folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 4-2 [Snyd79]), nach dem die gemessene Extinktion proportional der Konzentration c_{O_2} und der Länge d_{Zelle} der Meßküvette ist. ϵ_{O_2} ist eine stoffabhängige Proportionalitätskonstante [Ishi88], [Gale95].

Gleichung 4-2 Lambert-Beer'sches Gesetz $X = \epsilon_{O_2} c_{O_2} d_{Zelle}$

Der UV-Detektor mißt die Lichtintensität I_m nach folgender Gleichung

Gleichung 4-3 $I_m = I_0 e^{-\epsilon_{O_2} c_{O_2} d_{Zelle}}$,

wobei I_0 die ohne Sauerstoff gemessene Intensität ist. Daraus berechnet sich die Extinktion wie folgt:

Gleichung 4-4 $X = -\ln \frac{I_m}{I_0} = -(\ln I_m - \ln I_0)$

Betrachtet man ein Referenzvolumen z.B. das Entgaservolumen V_t , so ist die Sauerstoffkonzentration c_{O_2} der Quotient aus Sauerstoffmenge n_{O_2} und Entgaservolumen. Die Extinktion ergibt sich dann zu

Gleichung 4-5 $X = \epsilon_{O_2} \frac{n_{O_2}}{V_t} d_{Zelle}$

Ohne Entgasung des Lösungsmittels bleibt die anfängliche Sauerstoffkonzentration $c_{O_2,0}$ unverändert und mit dem UV-Detektor wird eine der Konzentration proportionale, konstante Extinktion X_0 gemessen. Wird das Lösungsmittel entgast, ist die Sauerstoffkonzentration niedriger. Während der Entgasung permeiert der Stoffstrom q_{Gas} (Gleichung 4-6) durch die Membran. Dem Lösungsmittel im Entgaservolumen wird während der Entgasung die Gasmenge n_{Gas} aus Gleichung 4-7 entzogen.

Gleichung 4-6 $q_{Gas} = Q_{a, Gas} \frac{A_M \Delta p}{d_M}$

q_{Gas}	Gasstrom, der durch die Membran permeiert
$Q_{a, Gas}$	Permeabilität von Luft durch Membran
A_M	Membranfläche
Δp	Druckdifferenz
d_M	Membrandicke

Gleichung 4-7
$$n_{Gas} = Q_{a, Gas} \frac{A \Delta p t}{d_M} \frac{n_{Gas}}{t}$$
 Gasmenge, die in der Zeit t durch die Membran permeiert
Zeit, bis das Entgaservolumen ausgetauscht ist

Die Sauerstoffmenge im Entgaservolumen ist nach der Entgasung $n_{O_2, E}$ um n_{Gas} niedriger als die Sauerstoffmenge ohne Entgasung $n_{O_2, 0}$. Der UV-Detektor mißt die Extinktion X_E . Die Differenz der beiden gemessenen Extinktionswerte gibt die Konzentrationsänderung an bzw. Sauerstoffmenge, die dem Lösungsmittelvolumen V_t entzogen wurde. Die Extinktionsdifferenz ΔX läßt sich mit Gleichung 4-7 und dem Entgaservolumen V_t als Referenzvolumen schreiben als

Gleichung 4-8
$$\Delta X = \epsilon_{O_2} \frac{n_{O_2, 0} - n_{O_2, E}}{V_t} d_{Zelle} = \epsilon_{O_2} \frac{n_{Gas}}{V_t} d_{Zelle} = \epsilon_{O_2} \frac{Q_{a, Gas}}{V_t} \frac{A \Delta p t}{d_M} d_{Zelle}$$

Durch den Volumenfluß q_{LM} und das Totvolumen V_t wird festgelegt, wie lange die Flüssigkeit entgast wird. Das Totvolumen über der Membran berechnet sich aus der Membranfläche A_M und dem Abstand h zur Membranabdeckung. Der Quotient aus dem Volumen V_t und dem Fluß q_{LM} ergibt die Zeit t , während der das Lösungsmittel entgast wird. Ersetzt man die Zeit t in Gleichung 4-7 durch den angegebenen Quotienten, so ergibt sich:

Gleichung 4-9
$$n_{Gas} = Q_{a, Gas} \frac{V_t A \Delta p}{q_{LM} d_M}$$

n_{Gas}	Gasmenge, die durch die Membran permeiert
$Q_{a, Gas}$	Permeabilität von Luft durch Membran
V_t	Totvolumen über der Membran
A	Membranfläche
Δp	Druckdifferenz
d_M	Membrandicke
h	Flüssigkeitshöhe
q_{LM}	Lösungsmittelfluß

Setzt man Gleichung 4-9 in Gleichung 4-8 ein, so erhält man

Gleichung 4-10
$$\Delta X = \epsilon_{O_2} Q_{a, Gas} \frac{A \Delta p}{q_{LM} d_M} d_{Zelle}$$

Gleichung 4-10 schließt alle Gegebenheiten der Testanordnung mit ein. Zur Dimensionierung des Entgasers kann obige Gleichung nicht verwendet werden. Verwendet man aber stets den gleichen Testaufbau, um die Entgasungsleistung zu messen, so kann Gleichung 4-10 zur Charakterisierung der Membranen herangezogen werden und mit ihr Membranen untereinander verglichen werden. Der verwendete UV-Detektor besitzt eine Meßküvette mit einer Länge d_{Zelle} von 6 mm.

Zuerst muß aber mit gleichen Membranen gezeigt werden, daß obige Beziehung gilt. Im folgenden werden die Membrandicke, die Membranfläche und die Druckdifferenz variiert. Weiterhin wird die Abhängigkeit vom Volumenstrom nachgewiesen. Der Herstellungsprozeß aller getesteten Membranen ist der gleiche.

4.2.6. Variation der Membrandicke d_M und der Druckdifferenz Δp

Die Änderung der Extinktionsdifferenz bei konstantem Druck in Abhängigkeit der Membrandicke ist in Abbildung 4-9 aufgetragen. Die aufgenommenen Werte stehen in Einklang mit der nach Gleichung 4-10 zu erwartenden Proportionalität der permeierten Gasmenge pro Volumenelement zum Kehrwert der Membrandicke.

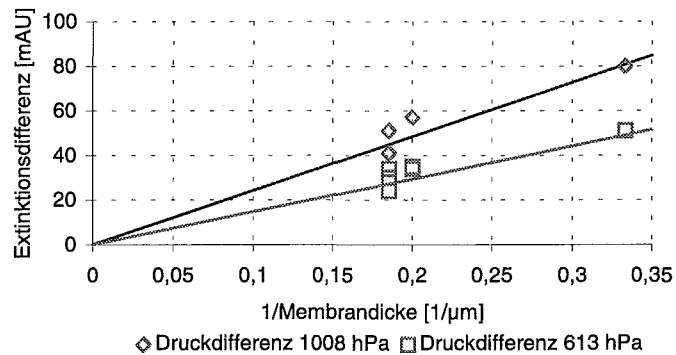


Abbildung 4-9 Extinktionsdifferenz bei verschiedenen Membrandicken d_M und Differenzdrücken einer Membran der Fläche 491 mm^2 und einem Fluß von 1 ml/min

Abbildung 4-10 zeigt den Zusammenhang zwischen Druckdifferenz und Extinktionsdifferenz bei verschiedenen Membrandicken. Auch hier stehen die gemessenen Extinktionsdifferenzen im Einklang mit der Proportionalität zwischen der Druckdifferenz und der permeierten Gasmenge.

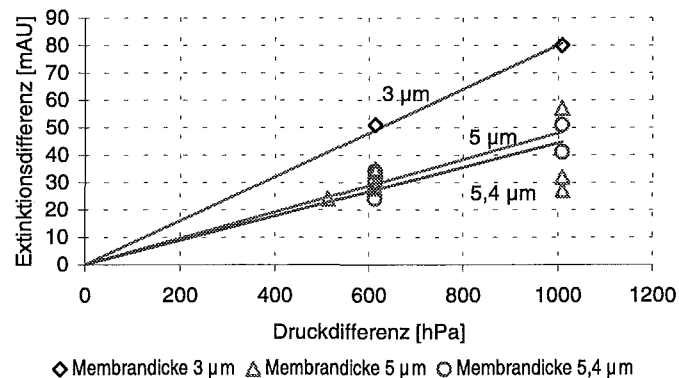


Abbildung 4-10 Extinktionsdifferenz bei verschiedenen Differenzdrücken und Membrandicken d_M einer Membran der Fläche 491 mm^2 und einem Fluß von 1 ml/min .

4.2.7. Variation der Flußgeschwindigkeit q_{LM}

Die in Abbildung 4-11 dargestellte Messung zeigt den Zusammenhang zwischen Lösungsmittelfluß q_{LM} und der Extinktionsdifferenz ΔX . Bei kleiner werdenden Flüssen fallen die Messungen wieder ab. Der Grund ist in den Verbindungsschläuchen vom Entgaser zur Pumpe zu suchen. Die Schläuche sind aus PTFE gefertigt. Gase diffundieren durch diese Schläuche wieder in das Lösungsmittel zurück. Je geringer der Fluß, um so größer ist die Gasmenge, die sich wieder im Lösungsmittel löst.

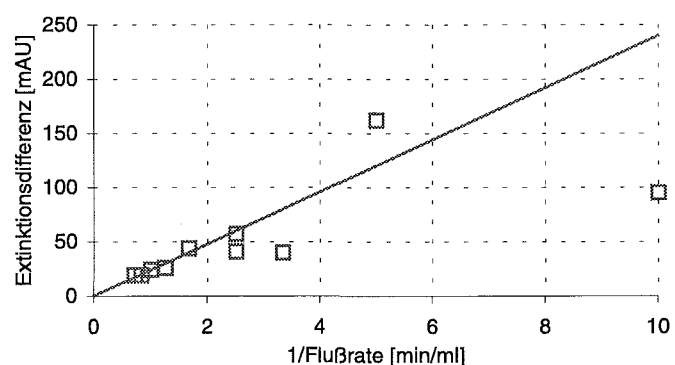


Abbildung 4-11 Extinktionsdifferenz bei verschiedenen Lösungsmittelflüssen (Meßpunkte) mit berechnetem Extinktionsverlauf nach Gleichung 4-10.
 $d_M = 5 \text{ μm}$, $A_M = 491 \text{ mm}^2$, $\Delta p = 600 \text{ hPa}$

4.2.8. Variation der Membranfläche A

Verwendet man die doppelte Membranfläche, so erwartet man gemäß Gleichung 4-10 auch die doppelte Entgasungsrate. Versuche mit einer 5 μm dicken Membranen bestätigten diese Erwartung. Eine Membran mit der Fläche von 491 mm^2 leistete eine Entgasung, die einer Extinktionsdifferenz von 22 mAU entsprach. Die doppelte Fläche, realisiert durch die Reihenschaltung von zwei gleichen Membranen rief eine Extinktionsdifferenz von 44 mAU hervor. Der Versuch wurde bei einem Fluß von 1 ml/min und einer Druckdifferenz von 600 hPa durchgeführt.

4.2.9. Mechanische Eigenschaften der Membran

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden die PTFE-Membranen auf Elastizitätsmodul E_{PTFE} und Vorspannung σ_0 untersucht.

Die Membran wird in einer Vorrichtung eingespannt, mit deren Hilfe auf einer Seite der Membran ein Überdruck Δp erzeugt werden kann (Abbildung 4-12). Auf der anderen Seite herrscht Umgebungsdruck. Durch die über der Membran anliegende Druckdifferenz wird die Membran zur Niederdruckseite ausgelenkt. Mit einem Meßmikroskop wurde die Auslenkung der Membran in

ihrem Zentrum gemessen. Aus der Druckdifferenz Δp und der Auslenkung w_0 kann man den E-Modul E_{PTFE} und die Vorspannung σ_0 bestimmen. Die dafür herangezogene Beziehung ist die Formel von Cabrera [Beam59]:

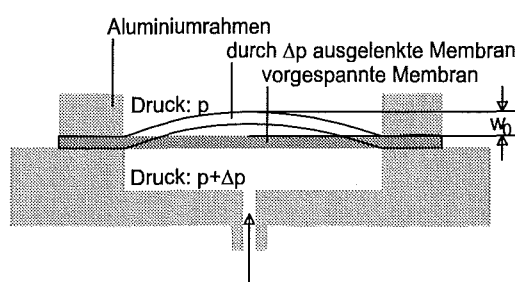


Abbildung 4-12 Aufbau zur Bestimmung des E-Modul und der Vorspannung einer Membran.

Gleichung 4-11 Gleichung nach Cabrera

$$\Delta p = \frac{4w_0 d_M}{R^2} \left(\sigma_0 + \frac{2}{3} \frac{w_0^2}{R^2} \frac{E_{PTFE}}{1 - \nu_{PTFE}} \right)$$

Δp	Druckdifferenz
w_0	Auslenkung
R	Membranradius
d_M	Membrandicke
σ_0	Membranvorspannung
E_{PTFE}	E - Modul
ν_{PTFE}	Querdehnungszahl

Der Zusammenhang zwischen Auslenkung und Druckdifferenz wird durch Paare von w_0 und Δp ausgemessen. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet auf die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Paaren kann man den Quotienten $\frac{E_{PTFE}}{1 - \nu_{PTFE}}$ und die Vorspannung σ_0 berechnen.

Abbildung 4-13 zeigt eine aufgenommene Meßkurve für eine 4,2 µm dicke Membran mit einem Radius R von 18 mm. Die Meßpunkte für ansteigenden und abfallenden Druck sind im Diagramm eingetragen.

Es ist eine Hysterese in der aufgenommenen Meßkurve zu erkennen. Die Hysterese stellt sich bei jeder der vermessenen Membranen ein. Die Membran mit oben angegebenem Radius R geht nach der Auslenkung mit einer Druckdifferenz von weniger als 40 hPa wieder in ihre ursprüngliche Lage zurück. Übersteigt die Druckdifferenz 40 hPa, so ist die Membran leicht überdehnt und man kann nach der Druckentlastung eine Durchbiegung messen, die etwa 20 µm von der Nullage abweicht.

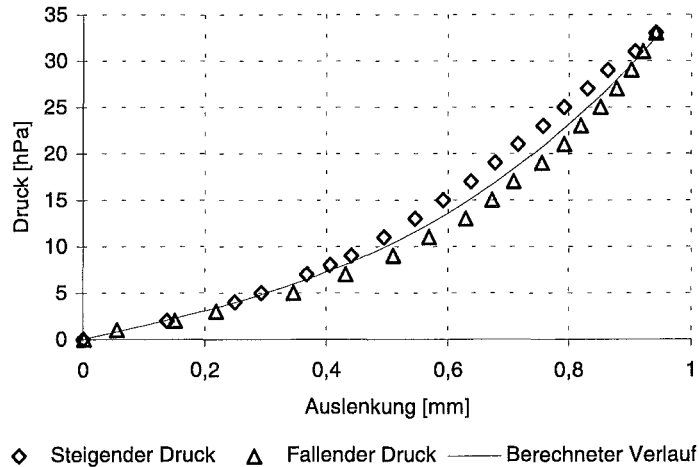


Abbildung 4-13 Meßkurve zur Bestimmung des E-Modul E_{PTFE} und der Vorspannung σ_0 einer 4,2 µm dicken PTFE-Membran mit der Vorrichtung aus Abbildung 4-12. Aus der Messung wurde eine Vorspannung σ_0 von etwa 7 MPa und für den Quotienten $\frac{E_{PTFE}}{1 - \nu_{PTFE}}$ ein Wert von etwa 1300 MPa berechnet. Mit diesen Werten wurde der berechnete Verlauf eingetragen.

Für die untersuchten Membranen wurde eine sehr geringe Vorspannung σ_0 von etwa 7 MPa aus den gemessenen Werten berechnet. Der Wert für den Quotienten $\frac{E_{PTFE}}{1 - \nu_{PTFE}}$ liegt bei etwa 1300 MPa. Dieser Wert ist sehr viel größer als der Wert, der in der Literatur für PTFE angegeben wird. Literaturwerte des E-Moduls von PTFE liegen bei etwa 600 MPa bei Raumtemperatur. In Kapitel 4.3.3 wird darauf noch einmal eingegangen werden.

In Abbildung 4-13 ist zu erkennen, daß ab einer Auslenkung von etwa 0,75 mm die aufsteigende Meßkurve weniger stark ansteigt. An diesem Punkt tritt eine stärkere plastische Verformung ein und er sollte deshalb besser nicht überschritten werden, wenn eine Membran über längere Zeiträume stabil bleiben muß.

4.2.10. Schlußfolgerung für die PTFE-Membran

Es konnte eine Membran hergestellt werden, mit der Lösungsmittel entgast werden. Die Membran besteht aus PTFE und ist deshalb chemisch beständig und für den Einsatz in der Flüssigkeitschromatographie geeignet. Es wurde eine Selektivität von 10 erreicht. Die Membran wird durch Verfahren hergestellt, die sich bereits in der Kleinserienfertigung der Mikropumpe bewährt haben (AMANDA). Eine Membran, die dünner als 5 µm ist, ist mechanisch weniger stabil. Erfahrungswerte zeigen, daß

deshalb eine Dicke von 5 μm ein guter Kompromiß zwischen Stabilität und Leistung darstellt. Zur Abschätzung der Entgasungsleistung einer Membran kann Gleichung 4-10 verwendet werden.

Die Entgasungsleistung des bisher in der HPLC eingesetzten Schlauchentgasers beträgt 300 mAU. Mit einer Membrandicke von 5 μm und einer Fläche von 491 mm^2 werden 22 mAU bei 600 hPa Druckdifferenz erreicht. Nach Gleichung 4-10 ist eine Membranfläche in der Größe eines 4" Siliziumwafers notwendig, um die Leistung des Schlauchentgasers zu erreichen.

Ein Test der mechanischen Stabilität hat gezeigt, daß der E-Modul dieser Membranen sehr viel größer ist als von üblichem PTFE. Bei der Dimensionierung der Stützstruktur wird diese Tatsache als Sicherheitsspanne dienen.

4.3. Verbindungstechnik und Gehäusefertigung

Nachdem eine PTFE-Membran hergestellt werden kann, die für die Entgasung von Flüssigkeiten geeignet ist, muß ein Weg gefunden werden, die Membran mit einem Gehäuse zu verbinden. Die Verbindung und das Gehäuse müssen den Anforderungen durch die Flüssigkeitschromatographie entsprechen. Wünschenswert ist ein PTFE-Gehäuse auf der Flüssigkeitsseite. Wenn aus fertigungstechnischen oder konstruktiven Gründen komplexe Strukturen auf der Flüssigkeitsseite notwendig sind, könnte auch ein PEEK-Gehäuse eingesetzt werden. Auf der Vakuumseite sind die Anforderungen geringer. Hier reicht das leichter zu verarbeitende PEEK aus.

Im folgenden wird geprüft, ob das im IMT/FZK verwendete Kammerklebverfahren (vgl. Kapitel 4.1) als Verbindungstechnik eingesetzt werden kann. Danach wird ein neues Verfahren zur Verbindung eines PTFE-Gehäuse mit der PTFE-Membran vorgestellt.

4.3.1. Kammerklebetechnik

Das am Institut für Mikrostrukturtechnik entwickelte Verfahren zur Verbindung von Mikrostrukturen im Nutzen hat sich in einer Kleinserienproduktion der Mikropumpe bewährt. Die Membran wird auf einem Substrat hergestellt (Abbildung 4-1). Der obere Gehäuseteil wird auf die Membran, die sich noch auf dem Substrat befindet, aufgepreßt (Abbildung 4-1). In die durch Gehäuse und Membran gebildeten Klebekanäle wird durch kleine Schläuche von oben Klebstoff eingespritzt. Der Klebstoff verteilt sich in den Kanälen. Nachdem dieser ausgehärtet ist, ist die Membran mit dem Gehäuse verbunden und kann mit dem Gehäuse vom Substrat getrennt werden. Nachdem die Goldtrennschicht entfernt ist, wird der zweite Gehäuseteil auf die zweite Membranseite aufgeklebt. Es werden auch hier Klebekanäle wie im ersten Gehäuseteil verwendet [Büst94] [Scho95].

Gehäuseherstellung

Beim Entgaser muß auf jeden Fall vermieden werden, daß der Klebstoff mit dem Lösungsmittel oder dessen Dämpfen, die sich in den Kammern befinden, in Kontakt kommt. Deshalb wurde für den Entgaser eine Dichtung in das Gehäuse integriert, die den Klebebereich vom Fluidbereich trennt.

Abbildung 4-14 zeigt Varianten zur Realisierung einer dichtenden Verbindung zwischen Gehäuse und Membran. Die Dichtstruktur ist so ausgelegt, daß zusätzlich zu den Membraneigenschaften, die für die Stofftrennung maßgebend sind, auch die dichtenden Eigenschaften von PTFE ausgenutzt werden. Die Membran kann zwischen zwei ebenen Dichtflächen eingeschlossen (Abbildung 4-14 b) werden, vergleichbar mit einer Flanschdichtung. Das Gehäuse muß für diesen Zweck überall auf der Dichtfläche eine hohe Ebenheit aufweisen, damit es gleichmäßig auf der Membran aufgesetzt werden kann, die Klebekanäle dicht sind und vor allem die Dichtwirkung für den Betrieb erreicht wird.

Eine zweite Möglichkeit ist das Einschließen der Membran in einer Feder-Nut-Struktur (Abbildung 4-14 a). Die Dichtstruktur von oberem und unterem Gehäuseteil muß in drei Dimensionen genau aufeinander passen. Dies stellt eine sehr hohe Anforderung an die Formeinsatzherstellung sowie an das Spritzgießen. Da die Membran eine Dicke von nur 5 µm besitzt, muß die Dichtstruktur senkrecht zur Oberfläche in einem Toleranzbereich von etwa 1 µm gefertigt werden.

Es wurden Versuche zur PEEK-Abformung durchgeführt. Als Beispiel wurde das Gehäuse der Mikropumpe herangezogen, um eine Abformung von kleinen

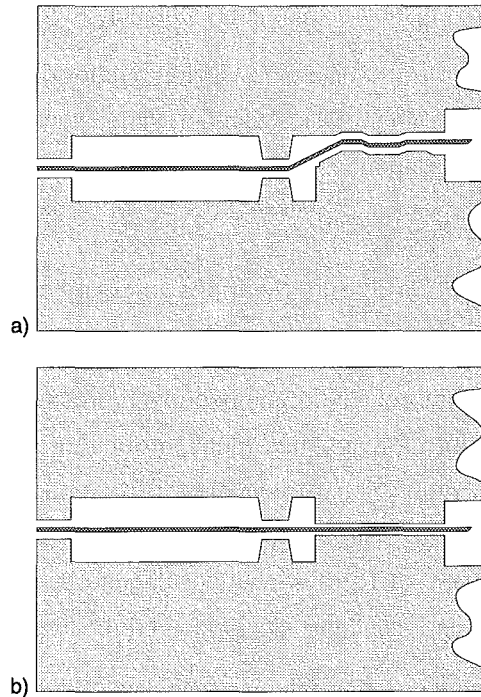


Abbildung 4-14 Verschiedene Gehäusestrukturen zur Realisierung von Klebekanälen und Dichtung: a) Dichtung als Feder-Nut-Struktur b) Dichtung als Flächenpreßdichtung

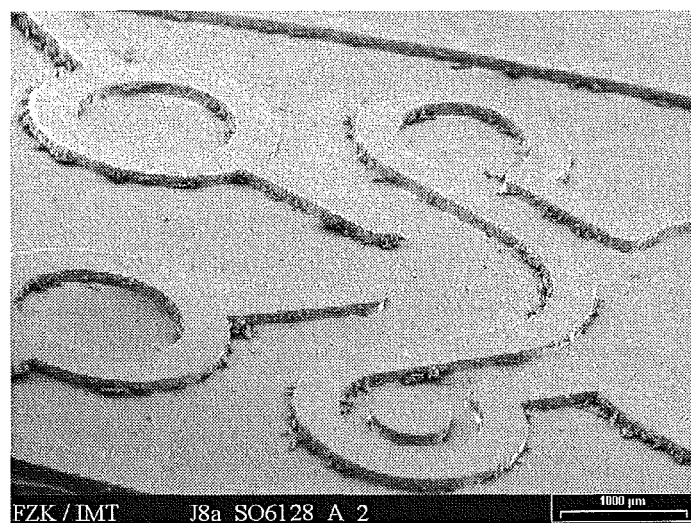


Abbildung 4-15 Gehäuse der Mikropumpe in PEEK abgeformt. Die Strukturhöhe beträgt 120 µm, die Strukturbreite 300 µm.

Strukturen nachzuweisen (Abbildung 4-15). Die Strukturen der Gehäuse in Abbildung 4-14 liegen in der gleichen Größenordnung. Die Strukturen wurden sehr gut abgeformt, obwohl aus technischen Gründen, die Schmelze nicht auf die notwendige Temperatur erwärmt werden konnte. Es wurden außerdem sogar wesentlich kürzere Spritzzyklen als bei der Kleinserienfertigung der Mikropumpe mit PSU erreicht. Die PSU-Abformung für ein Gehäuseteil erfordert etwa 8 min, die Abformung eines PEEK-Teiles dagegen nur 1 min.

Verbindungstechnik

Mit Pumpengehäusen aus PSU wurde untersucht, ob das Verbindungsverfahren zur Herstellung eines Entgasers mit PTFE-Membran und PEEK-Gehäuse geeignet ist. PEEK läßt sich ebenso wie PSU mit Klebstoffen auf Epoxidharzbasis verkleben.

Vor den hier beschriebenen Versuchen waren mit der Kammerklebetechnik nur Polyimidmembranen verklebt worden, die eine höhere Festigkeit haben (E_{PTFE} : 1,3 GPa, $E_{Polyimid}$: 2 GPa). Bei dem Versuch, Gehäuse auf eine PTFE-Membran aufzukleben, zeigte sich, daß die Membran durch das Anpressen des Gehäuses beschädigt wird. Die Kontaktfläche muß aber so gut abdichten, daß kein Klebstoff unter den Stegen in die Nutzstrukturen der Pumpe (Pumpkammer, Ventile, Kapillare) bzw. des Entgasers kriecht. Wird der Anpreßdruck im Vergleich zur Verklebung der Polyimidmembran auf ein Drittel verringert, so ist das Verkleben der PTFE-Membran mit einem Pumpengehäuse möglich, ohne daß die Membran beschädigt wird. Der Klebstoff bleibt in den Kanälen und kriecht nicht in die Nutzstruktur. Die Verklebung eines Pumpennutzens, der eine PTFE-Membran enthält, konnte erfolgreich durchgeführt werden und die Pumpengehäuse auch vereinzelt werden, ohne daß die Verbindung sich löste oder die hergestellten Pumpen Schaden nahmen.

Es zeigt sich, daß es viel schwieriger ist, die mit dem Gehäuse verklebte PTFE-Membran vom Substrat zu lösen als eine Polyimidmembran. Die Verklebung erfolgt bei 80°C bis 100°C. Durch thermische Spannungen wird die Membran am Rand der Stege, die die Klebekanäle bilden, zusammengeschoben. Wird die Membran dann vom Substrat gelöst, erfährt sie an diesen Stellen eine Überdehnung und kann einreißen (Abbildung 4-16).

Bei beiden in Abbildung 4-14 gezeigten Dichtstrukturen ist es nicht sichergestellt, daß die Membran der zusätzlichen Belastung standhält, die durch das Ein-

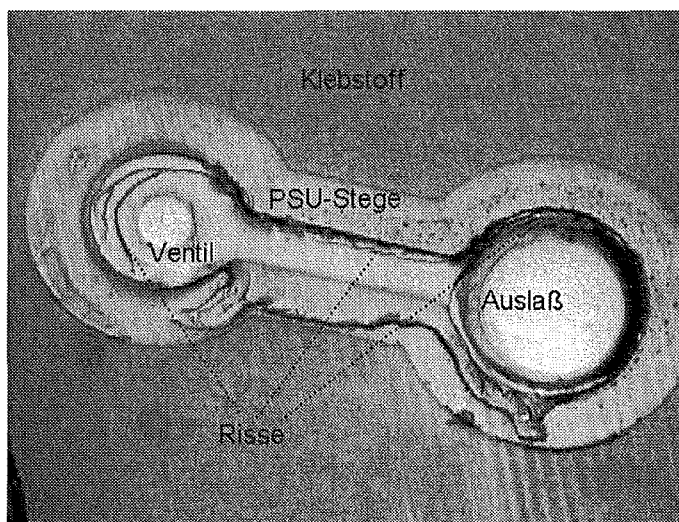


Abbildung 4-16

Beschädigung an einer vom Substrat abgelösten PTFE-Membran die mit einem PSU-Gehäuse auf dem Siliziumsubstrat verklebt wurde. Der Ausschnitt zeigt Ventil und Auslaßöffnung der Mikropumpe. Die Membran ist entlang der Stege eingerissen.

schließen und Einpressen entsteht. PTFE hat die Eigenschaft, daß es unter Druckbelastung zu den freien Seiten hin wegfließt. Für die Dichtung heißt das, daß das PTFE in die Fluidkammer ausweicht und am Rand der Dichtfläche zur Fluidkammer mit der Zeit immer dünner wird. Damit ist eine Schwächung der Membran verbunden, so daß die Gefahr besteht, daß sie undicht wird oder gar einreißt.

Die Prozeßschritte zur Herstellung eines Entgasers werden bei Anwendung dieses Verfahrens ähnlich sein wie die zur Herstellung der Mikropumpe (Abschnitt 4.1). Die Ausgangsprodukte sind zwei Gehäusenhälften, die im Spritzguß hergestellt werden, und die Membran auf dem Substrat. Danach wird das erste Gehäuse auf die Membran aufgeklebt. Die Membran wird mit dem Gehäuse vom Substrat getrennt und die Goldschicht entfernt. Danach wird das zweite Gehäuse präzise auf den Verbund aufgesetzt und verklebt.

Die Verklebeschritte sind relativ zeitaufwendig. Für eine Verklebung muß etwa eine halbe Stunde eingerechnet werden, da der Klebstoff ca. 15 min aushärten muß. Das Trennen der Membran vom Substrat ist bei diesem Verfahren ebenfalls schwierig. Die für den Entgaser verwendeten, aus PEEK gefertigten Gehäuse sind undurchsichtig. Daher ist es nicht möglich, den Fluß des Klebstoffes zu beobachten und bei der Trennung kann die Zugbelastung der Membran nicht visuell überprüft werden.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß ein Gehäuse mit einer PTFE-Membran mit diesem Verfahren verbunden wurde. Das Verbindungsverfahren, angewendet auf die PTFE-Membran, weist aber einige prozeßtechnische Probleme auf. Das Abtrennen vom Substrat bereitet viel größere Probleme als bei einer Polyimidmembran, wodurch sich die Ausschußrate erhöhen kann. Zwei Klebeschritte von jeweils einer halben Stunde Dauer müssen zur Fertigung eines Entgasers durchgeführt werden. Ist ein Entgaser fertig montiert, so ist nicht sichergestellt, daß die dünne PTFE-Membran der Beanspruchung, die durch die Dichtstruktur auf sie einwirkt, auf Dauer standhält. Es wurden daher alternative Verbindungsverfahren untersucht.

4.3.2. Schweißverfahren

PTFE kann mit sich selbst verbunden werden, wenn FEP-Folien als Schweißfolien zwischen die zu verbindenden Teile eingebracht werden. Die Verbindung erfolgt durch Aufheizen der beteiligten Teile unter leichtem Druck. In einem neuen Verfahren wird diese Verbindungstechnik eingesetzt, um die 5 µm dünne Membran mit einem PTFE-Gehäuse zu verbinden.

Gehäuseherstellung

Die Fluidkammer wird aus PTFE durch spanende Bearbeitung aus Halbzeugen hergestellt. Ein PTFE-Drehteil enthält die Fluidkammer, in die gebohrte Fluidkanäle münden. Diese werden über PTFE-Standardfittings mit der Pumpe bzw.

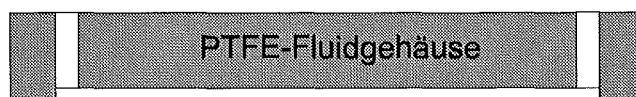


Abbildung 4-17 Fluidgehäuse: PTFE-Drehteil. Die Fluidkammer ist eingedreht, Der Zu- und Abfluß gebohrt.

dem Lösungsmittelbehälter verbunden. Damit ist gewährleistet, daß alle Teile des Entgasers, die mit Flüssigkeit in Berührung kommen, chemisch inert sind. Abbildung 4-17 zeigt die Fluidkammer. Alle übrigen Teile werden aus PEEK gefertigt. Sie können nicht direkt mit Lösungsmitteln in Kontakt kommen.

Verbindungstechnik

Ein sehr eleganter Weg zur Verbindung von Gehäuse und Membran bestünde darin, das Gehäuse beim Sintern mit der Membran zu verbinden. Auf diese Weise ließen sich zusätzliche Fertigungsschritte für die Verbindung vermeiden. Dieses Verfahren ist in Abbildung 4-19 schematisch dargestellt. Bei Versuchen wurde mit diesem Verfahren eine gute Verbindung zwischen der Membran und einem PTFE-Rahmen geschaffen.

Silizium und PTFE haben aber einen sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Verbindung zwischen Membran und Rahmen tritt bei der Sintertemperatur ein, bei der der PTFE-Rahmen stark ausgedehnt und das Silizium weniger ausgedehnt ist. Die Dehnung der dünnen Membran folgt beim Erwärmen auf Sintertemperatur der thermischen Dehnung des Siliziums und beim anschließenden Abkühlen dem Schrumpfen des PTFE-Rahmens. Der mit der Membran verbundene Rahmen schiebt die Membran deshalb beim Abkühlen auf dem Substrat zusammen (Abbildung 4-18). Dadurch verliert die Membran mindestens ihre Vorspannung, in den meisten Fällen wird sie aber beschädigt und reißt entlang des Rahmenrandes ein. Wird anstatt eines PTFE-Rahmens ein PTFE-Gehäuse verwendet, so verformt sich dieses durch die Einwirkung der hohen Temperatur relativ stark. Dieses Verfahren ist deshalb für eine industrielle Fertigung ungeeignet.

Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, bei der das Gehäuse nur lokal für kurze Zeit auf die notwendige

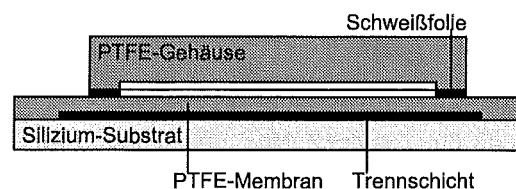


Abbildung 4-19 Sintern der aufgeschleuderten PTFE-Dispersion und Verbinden durch Verschweißen mit FEP-Folie in einem Prozeßschritt

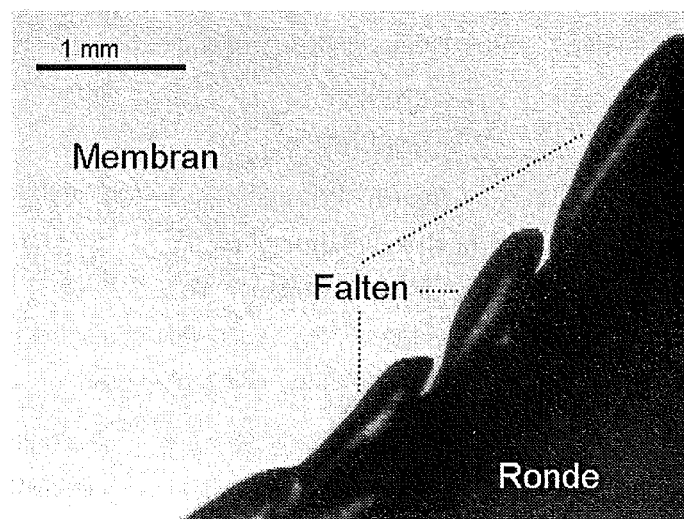


Abbildung 4-18 Beschädigte PTFE-Membran nach dem Aufschweißen nach Abbildung 4-19. Der Ausschnitt zeigt den Rand der aufgeschweißten PTFE-Ronde. Im Inneren ist die Membran auf dem Substrat zu sehen. Am Rand der Ronde wurde die Membran zusammengeschoben und war nach dem Trennen vom Substrat beschädigt.

Schweißtemperatur erwärmt wird. Damit wird eine Verformung des Gehäuses durch thermische Spannungen weitgehend ausgeschlossen.

Das Verschweißen darf nicht auf dem Substrat erfolgen, damit die Membran sich frei bewegen kann. Die Membran wird deshalb mit einem Übertragungsrahmen aus Aluminium vom Substrat gelöst, so daß eine frei gespannte PTFE-Membran zur Verfügung steht. Die Verbindung zwischen Membran und Rahmen wird hier genau wie in Abschnitt 0 in Abbildung 4-4 durchgeführt, wo die Eigenschaften von auf Aluminiumronden freigespannten Membranen untersucht wurden. Die nun vorliegende Membran wird mit Hilfe des Übertragungsrahmens über ein PTFE-Gehäuse gespannt. Zwischen Membran und Gehäuse befindet sich eine 25 µm dicke FEP-Schweißfolie. Durch die dünne PTFE-Membran kann nun die erforderliche Wärmeenergie in die FEP-Folie eingebracht werden. Der Wärmeeintrag soll sich möglichst auf die Kontaktfläche beschränken und nicht zu lange dauern, damit das übrige PTFE-Gehäuse und die Membran sich nicht weiter erwärmen und eine Verformung vermieden wird.

Die Membran wird mit einer Thermode (Abbildung 4-20) auf das PTFE-Gehäuse aufgeschweißt. Die Thermode besteht aus Kupfer, das durch eine Heizpatrone aufgeheizt wird. Auf der Unterseite befinden sich an die Schweißflächen angepaßte Stege, die auf die zu verschweißenden Flächen aufgepreßt werden. Die Thermode wird von oben abgesenkt und leicht auf die Membran aufgepreßt. Abbildung 4-20 zeigt schematisch den Aufbau einer Schweißanlage.

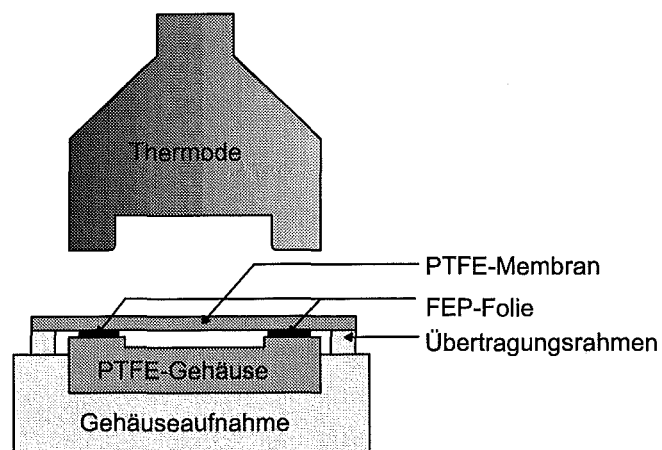


Abbildung 4-20 Schematischer Aufbau der Schweißstation zur Verbindung von der PTFE-Membran mit einem PTFE-Gehäuse

Bei dem Verschweißen ist darauf zu achten, daß das Gehäuse sich nicht durch die Erwärmung ausdehnen kann und verformt.

In einer Aufnahme wird das Gehäuse so eingespannt, daß es während des Verschweißens seine Form behalten muß. Danach erhält man eine fertige Fluidkammer mit gespannter PTFE-Membran.

Mit dem Verfahren wurden mehrere dünne PTFE-Folien mit PTFE-Gehäusen verbunden. Die Temperatur der Thermode wurde so optimiert, daß einerseits eine feste Verbindung erreicht wird und daß das Verschweißen andererseits nur ca. 15 s lang dauert. Als Gehäuseteile wurden mehrere Formen verwendet. Es wurden Folien bis zu einem Radius von 40 mm verschweißt. Dabei ist zu bemerken, daß das PTFE-Gehäuse sich leicht verformt. Der Außendurchmesser der Gehäuse, die nicht eingespannt wurden, erhöhte sich um 0,1 mm bis 0,3 mm. Durch das Einspannen der Gehäuse in eine Aufnahme konnte dieses Verhalten eingeschränkt werden, so daß eine gespannte Membran auf dem Gehäuse befestigt werden konnte.

Bei den ersten Versuchen wurde beobachtet, daß die Membran an der Thermode haftet. Das Haften trat nicht auf der ganzen Schweißfläche auf, sondern nur an einigen Stellen. Um die Haftung zu vermindern wurde die Goldschicht, die bei der Membranherstellung als Trennschicht dient, vor dem Schweißen nicht entfernt. Sie dient so beim Schweißvorgang ebenfalls als Trennschicht zwischen Thermode und PTFE-Membran. Diese Maßnahme führte dazu, daß das Haften der PTFE-Membran an der Thermode fast vollständig verhindert wurde.

Nachteile dieses Verfahrens sind bisher, daß das PTFE-Gehäuse durch spanende Bearbeitung von Halbzeugen hergestellt wird, was sich negativ auf die Kosten auswirkt. Bei Drehteilen sind die Kosten noch recht niedrig. Frästeile werden dagegen schon um einiges teurer. Der Einsatz muß wieder in ein PEEK-Gehäuse eingesetzt werden, was einen weiteren Arbeitsschritt darstellt.

Das Verfahren bietet aber einige Vorteile. Die Verklebung mit dem Hilfsrahmen kann bei Raumtemperatur mit einem schnell aushärtenden Epoxidharzkleber durchgeführt werden. Das Trennen der Membran vom Substrat kann optisch kontrolliert werden. Der Schweißvorgang selbst ist sehr schnell durchgeführt. Die Vorbereitung betrifft das Reinigen und Einlegen des Gehäuses in die Aufnahme, das Auflegen der FEP-Folie und das Aufsetzen der PTFE-Membran. Man erreicht so eine enorme Zeitersparnis. Die Randbereiche in der Nähe des Rahmens, die bei der Trennung vom Substrat beschädigt werden könnten, werden nicht für die Stofftrennung verwendet, sondern befinden sich im Schweißbereich. Vor allem ist es möglich, eine Fluidkammer herzustellen, die vollständig aus PTFE und Copolymeren von PTFE gefertigt ist.

Für das hier untersuchte Schweißverfahren müssen passende Materialpaarungen verwendet werden. Die Verbindung von PTFE mit PEEK auf diese Weise ist nicht möglich. PEEK ist ein polarer Kunststoff, PTFE und FEP unpolare Kunststoffe. Wird PEEK thermisch über die Schmelztemperatur erwärmt, so tritt keine Mischung der Stoffe ein, sondern die Schmelzen stoßen sich ab. Das Verhalten ist vergleichbar mit dem von Wasser in Öl.

4.3.3. Membranabstützung

Nachdem eine vollständig geschlossene Fluidkammer hergestellt ist, muß die Membran durch eine Stützstruktur in der Vakuumkammer gegen die Druckdifferenz von etwa 1 bar gesichert werden. Zur Dimensionierung der Abstände der Stützstruktur wurden die in Kapitel 4.2.9 experimentell bestimmten Werte für den Elastizitätsmodul und die Vorspannung der Membran angewendet. Die Membran ist fester als makroskopische PTFE-Proben. Dies weist darauf hin, daß an makroskopischen Proben gewonnene Literaturangaben nicht für die Abschätzung des maximalen Abstandes von Stützstrukturauftragungspunkten verwendet werden sollten. Andererseits wären für die Bestimmung der Membrandehnung, die über mehrere Jahre hinweg auftritt, umfangreiche und langwierige Untersuchungen notwendig gewesen, die den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätten. Um überhaupt einen Anhaltspunkt für die Auslegung der Stützstruktur gewinnen zu können, wurde die folgende Abschätzung gemacht. Dabei ist die in Kapitel 4.2.9 beobachtete Dehnung (Abbildung 4-13), bei der eine verstärkte plastische Verformung einzusetzen scheint, Ausgangspunkt der Betrachtung:

Für die Berechnung der radialen Dehnung δ_r der Membran wird näherungsweise angenommen, daß der Querschnitt der ausgelenkten Membran die Form einer Parabel annimmt. Deshalb läßt sich die Dehnung aus der Kurvenlänge einer Parabel [Bron77] berechnen (Gleichung 4-12). Nimmt man eine isotrope Dehnung an, bei der tangentielle und radiale Dehnung in der Membran gleich sind, so ergibt sich daraus die Zugspannung, die die Dehnung verursacht (Gleichung 4-13).

$$\text{Gleichung 4-12} \quad \text{radiale Dehnung} \quad \delta_r = \frac{2}{3} \frac{w_0^2}{R^2} \Rightarrow w_0 = R \sqrt{\frac{3}{2} \delta_r}$$

$$\text{Gleichung 4-13} \quad \text{radiale Zugspannung} \quad \sigma_r = \frac{2}{3} \frac{w_0^2}{R^2} \frac{E_{PTFE}}{1-\nu_{PTFE}} \Rightarrow w_0 = R \sqrt{\frac{3}{2} \frac{1-\nu_{PTFE}}{E_{PTFE}} \sigma_r}$$

Die Zugspannung in der Membran ist die Summe aus σ_r (Gleichung 4-13) und der bestimmten Vorspannung σ_0 der Membran.

Die Dehnung der Membran beträgt bei der Belastung, bei der eine verstärkte Verformung eintritt, etwa 0,45 %. Bei der Dimensionierung muß die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls E_{PTFE} sowie das Kriechverhalten von PTFE berücksichtigt werden, damit diese Dehnung nicht überschritten wird.

Der an makroskopischen Proben ermittelte E-Modul von PTFE nimmt mit steigender Temperatur sehr stark ab. Er beträgt bei Raumtemperatur etwa 600 MPa. Bei einer Temperatur von 100°C sinkt er um drei Viertel auf 150 MPa ab [VDI73]. Die Dehnung ist daher bei 100°C bei gleicher Zugspannung sehr viel größer als bei 20°C.

Bei Raumtemperatur wurde bei einer Auslenkung der PTFE-Membran von 0,75 mm, bei der eine verstärkte plastische Verformung eintritt, mit Gleichung 4-13 und der Vorspannung σ_0 eine radiale Zugspannung von etwa 15,6 MPa berechnet. Geht man davon aus, daß bei der Membran der E-Modul ebenfalls auf ein Viertel sinkt, so ergibt sich bei gleicher Auslenkung, d. h. gleicher Dehnung, eine maximale Zugspannung von 9,1 MPa.

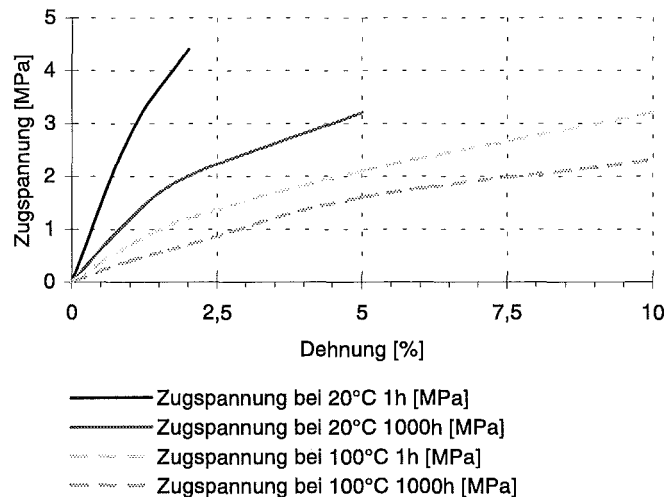


Abbildung 4-21 zeigt das Zeitstandverhalten von makroskopischen PTFE-Proben unter Zugspannung bei 20°C bzw. 100°C nach einer Belastungsdauer von einer Stunde bzw. tausend Stunden [VDI73]. Die Kurven ergeben sich aus dem zeitlichen Verlauf der

Abbildung 4-21 Diagramm zum Fließverhalten von makroskopischen PTFE-Proben bei verschiedenen Temperaturen [VDI73] [Domi88]

Zugspannung, mit der PTFE-Proben belastet werden müssen, um eine beliebig konstante Dehnung zu erfahren. Die Zugbelastungen wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die Werte von Dehnung und Zugspannung der PTFE-Membran (0,45 % Dehnung, 15,6 MPa Zugspannung bei 20°C) liegen im Diagramm weit oberhalb der Meßkurven in Abbildung 4-21. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, daß sich die Kristalle der sehr dünnen PTFE-Membran an der Oberfläche des Substrates ausrichten und so eine größere Festigkeit erreicht wird. Ein ähnliches Phänomen ist aus Festigkeitsuntersuchungen an dünnen metallischen Folien schon seit vielen Jahren bekannt [Hof66a], [Hof66b].

Die Druckdifferenz Δp , die zur Membranauslenkung w_0 und zur Dehnung δ , führt, wird mit Gleichung 4-11 berechnet. Zur Dimensionierung der Stützgeometrie wurde berechnet, wie groß der Radius R einer kreisförmigen Membranfläche sein kann, ohne daß die Membrandehnung δ , die oben festgelegte Grenze von 0,45 % überschreitet, wenn eine Druckdifferenz Δp vorgegeben ist. Der Zusammenhang zwischen der Membranauslenkung w_0 und der Membrandehnung δ , ist in Gleichung 4-12 angeben. Durch Umformen von Gleichung 4-11 ergibt sich der maximale Radius R_m ,

Gleichung 4-14 Maximaler Radius

$$R_m = \sqrt{\frac{1}{2} \left(k_1 \sigma_0 + \sqrt{4k_1 k_2 + k_1^2 \sigma_0^2} \right)}$$

mit $k_1 = \frac{4w_0 d_M}{\Delta p}$, $k_2 = \frac{2}{3} w_0^2 \frac{E_{PTFE}}{1 - \nu_{PTFE}}$

Daraus ergibt sich, daß der Radius einer PTFE-Membran kleiner als 115 μm sein muß, damit bei einer Druckbelastung von 1000 hPa und einer Temperatur von 100°C eine Dehnung der Membran von 0,45 % nicht überschritten wird. Es wurde angenommen, daß der E-Modul der Membran bei 100°C auf ein Viertel des Wertes bei 20°C absinkt. Zur Sicherheit soll eine Druckdifferenz von 2 bar kalkuliert werden. Damit ergibt sich für die maximale Dehnung von 0,45 % und einer Betriebstemperatur von 100°C ein maximaler Radius R_m von 56 μm . Mit einem Radius von 50 μm ist die Dehnung bereits auf 0,35 % reduziert.

In einem Zeitstandversuch mit einer Belastungsdauer von mehreren Tagen wurde das Kriechverhalten der Membran bei Raumtemperatur überprüft. Eine 5 μm dicke PTFE-Membran mit einem Durchmesser von 18 mm wurde in die Testapparatur aus Abbildung 4-12 eingebaut und über ca. 60 Stunden hinweg einer Druckdifferenz von 20 hPa ausgesetzt. Weil PTFE bei Belastung fließt, nahm die beobachtete Auslenkung mit der Zeit immer mehr zu. In Abbildung 4-22 sind die Meßwerte zusammen mit einer logarithmi-

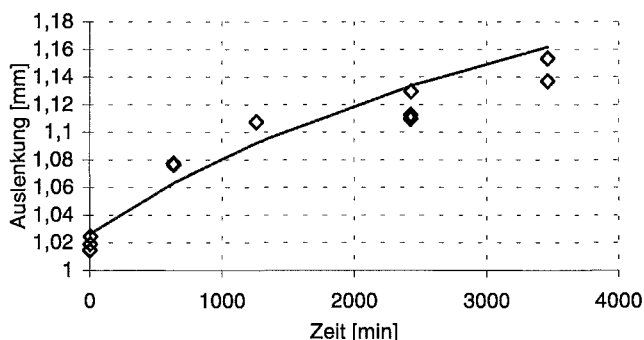


Abbildung 4-22 Zeitstandversuch mit einer 5 μm dicken PTFE-Membran bei Raumtemperatur und einer Druckdifferenz von 20 hPa.

schen Funktion dargestellt, die wie folgt an die Daten angepaßt wurde:

Gleichung 4-15 Angepaßter Dehnungsverlauf in Abbildung 4-22 $w_0 = 0,135 \mu\text{m} \cdot \ln(t \cdot \text{min}^{-1} + 2000)$

Die Dehnung der Membran betrug am Anfang des Versuches etwa 0,8 %, am Ende etwa 1,1 %. Mit Hilfe von Gleichung 4-15 wurde die Dehnung nach 5 Jahren berechnet und beträgt etwa 3,2 %. In diesem Versuch wurde die Membran über dem kritischen Punkt von 0,45 % Dehnung belastet. Bei geringerer Belastung kriecht die Membran auch langsamer, wenn man die Messungen in Abbildung 4-21 betrachtet. Berücksichtigt man dennoch eine Verdreifachung der Dehnung auch bei geringerer Belastung für den Zeitraum von 5 Jahren, so wird mit einem Radius R_m von 25 μm eine Dehnung von 0,45 % immer noch unterschritten.

Man kann davon ausgehen, daß die Membran für einen Langzeiteinsatz im Entgaser geeignet ist. Die Berechnungen wurden für extremste Betriebsbedingungen - 100°C Betriebstemperatur und 2 bar Druckdifferenz - durchgeführt. Die durchschnittliche Belastung wird bei maximal 70°C und weniger als 1 bar Druckdifferenz liegen.

Versuche mit verschiedenen Abstützungen

Eine Möglichkeit die Membran abzustützen besteht darin, im Entgasergehäuse auf der Unterdruckseite der Membran mikrostrukturierte Säulen vorzusehen. Der Vorteil dieser Lösung ist, daß keine zusätzlichen Fertigungsschritte für die Abstützung der Membran erforderlich werden. Um dieses Abstützverfahren zu untersuchen, wurden durch Oberflächenbearbeitung mit einem Formdiamanten Pyramidenstümpfe aus Messing hergestellt.

Der Abstand zwischen zwei Pyramiden beträgt 50 μm , die Pyramidenhöhe etwa 200 μm . Die Fläche auf der Pyramidenspitze beträgt 36 μm^2 . (Abbildung 4-23).

Die Membran hielt in den freien Bereichen der Belastung mit einer Druckdifferenz von 1 bar stand. Die Belastung über den Abstützpunkten ist aber so hoch, daß sich Pyramidenstümpfe durch die Membran drücken. Die Membran ist an

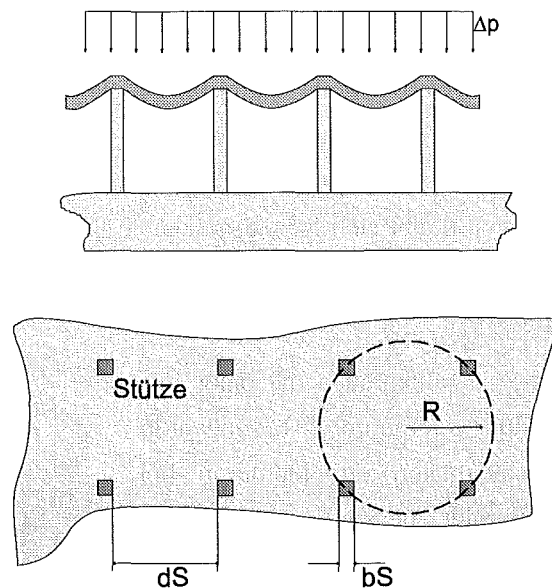


Abbildung 4-23 Geometrische Anordnung einer Membranstützstruktur mit Membranausschnitt zur Berechnung der Membranspannungen und Membrandehnungen unter einer Druckdifferenz Δp . Seitenansicht oben und Draufsicht unten.

diesen Stellen beschädigt und undicht. Von den Pyramidenspitzen ziehen sich Risse in den freitragenden Membranbereich (Abbildung 4-24).

Ein Drahtgitter der Maschenweite 100 μm wurde als weitere Abstützung angewendet. Die Drahtstärke beträgt 35 μm . Die Membran wurde über einem 26x66 mm^2 großen Rahmen aufgespannt. Die Membran wurde durch Aufkleben des Gehäuses direkt vom Substrat abgetrennt.

Auch hier hält die Membran der Belastung im freitragenden Bereich über einen Belastungszeitraum von 3 Tagen stand. Die Membran war trotzdem undicht. Durch REM-Aufnahmen wurde festgestellt, daß die Membran entlang den Drähten einreißt (Abbildung 4-25).

Eine Glasfritte mit einer Porengröße von weniger als 40 μm sollte die Verhältnisse im Permeabilitätsversuch nachbilden, wo eine mit Filterpapier abgedeckte Messingfritte die Membran stützt. Die Glasfritten werden als Scheiben mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Dicke von 4 mm geliefert. Ober- und Untertseite sind planparallel geschliffen.

Die Membran reißt entlang der Körner, aus denen die Glasfritte gesintert ist, ein (Abbildung 4-26). Die Fritte ist nicht aus kugelförmigen Körnern hergestellt, sondern aus unförmigen scharfkantigen Glasteilchen.

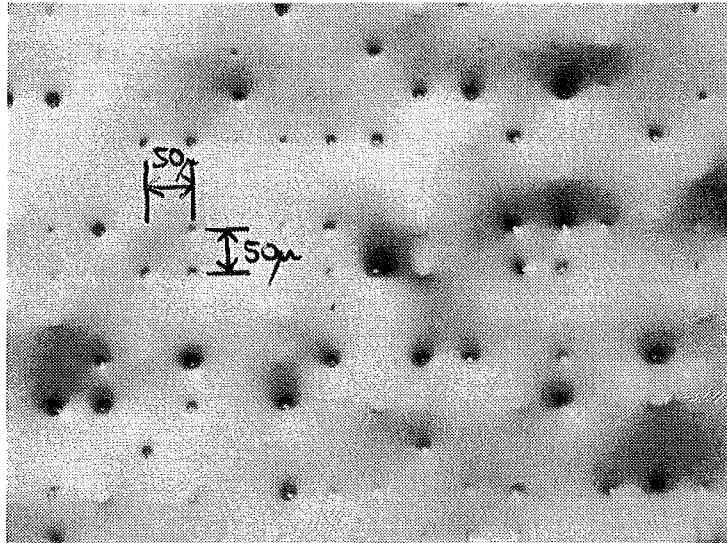


Abbildung 4-24 Beschädigte PTFE-Membran nach Abstützung auf Pyramiden mit einem Abstand von 50 μm . In den freitragenden Bereichen tritt keine Beschädigung auf. Die Auflagepunkte durchstoßen die Membran. Von dort ziehen sich Risse in die freitragenden Bereiche.

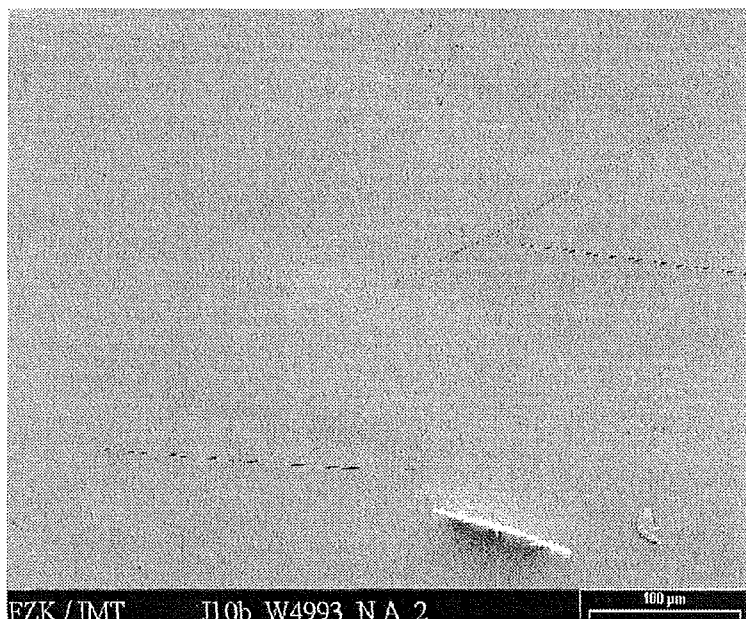


Abbildung 4-25 Beschädigte PTFE-Membran nach Abstützung auf einem Edelstahlgitter der Maschenweite 100 μm und einer Drahtstärke von 35 μm . Es sind linienförmige Risse in der Membran zu erkennen, die entlang des Drahtgeflechtes entstanden.

Ohne Beschädigung konnte die Membran durch zwei Varianten abgestützt werden. Die Abstützung durch eine Glasfritte, die durch ein 100 µm dickes PTFE-Filter abgedeckt wird. Der Aufbau ist in Abbildung 4-27 gezeigt. Die Membran zeigt keinerlei Beschädigung und bleibt dauerhaft dicht.

Die zweite Variante ist es, die Membran auf einem PTFE-Schaum abzustützen, der mit Porengrößen von 5 µm bzw. 10 µm in Stärken von 1 mm bis 3 mm erhältlich ist. Die Membran zeigte nach der Auflage auf dem Schaum keine Risse oder Eindrücke, es waren nur leichte Schürfspuren an der Oberfläche zu erkennen. Die Entgasungsleistung der Membran wurde durch das PTFE-Filter nicht beeinträchtigt. Der Schaum kann auf einer sehr groben Struktur, die in das Gehäuse integriert ist, gestützt werden.

Es ist zu erwarten, daß ein PTFE-Filter oder Schaum auch bei einer ins Gehäuse des Entgasers integrierten Mikrostruktur die Membran vor einer Beschädigung bewahren kann. Weil der Fertigungsaufwand für Herstellung und Montage der Fritte so gespart werden kann, ist dies eine attraktive Lösung für die Zukunft.

Damit sind die Aufgaben zur Herstellung eines Entgasers mit einer fluiddichten PTFE-Membran gelöst. Die Membran kann auf eine schnelle, sichere Art und Weise mit einem PTFE-Gehäuse verschweißt werden. Die Verbindung ist ebenfalls chemisch beständig und fluiddicht. Es wurde eine Lösung gefunden, die Membran gegen die hohe Druckbelastung abzustützen. Damit ist die Herstellung eines Prototypen möglich.

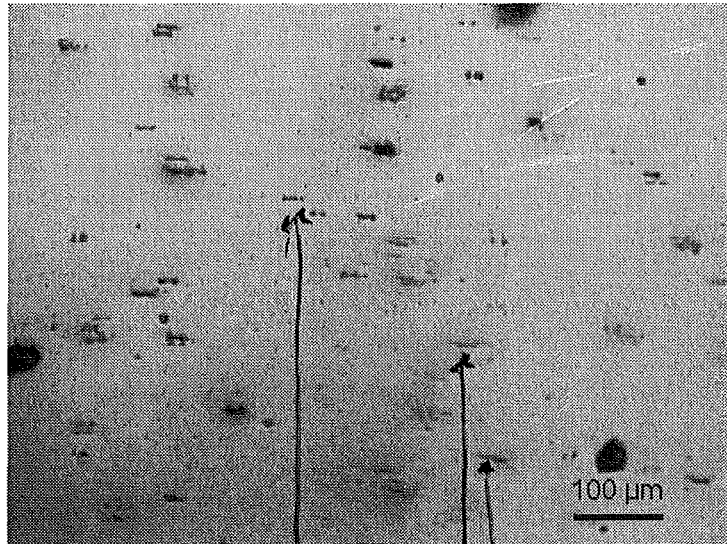


Abbildung 4-26 Beschädigte PTFE-Membran nach Abstützung auf einer Glasfritte der Porengröße <math><40\ \mu\text{m}</math>. Die waagerechten Striche - mit Pfeilen gekennzeichnet - sind Risse, die durch die scharfkantigen Glaskörner verursacht wurden.

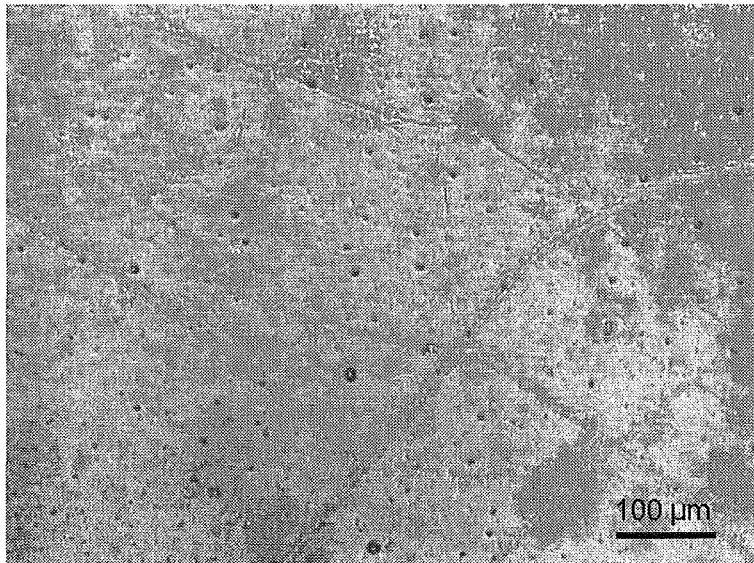


Abbildung 4-27 Beschädigungsfreie PTFE-Membran nach Abstützung auf einem PTFE-Schaum. Es sind nur schwach erkennbare Riefen zu sehen, die aber keine Undichtigkeiten verursachen.

4.4. Prototyp

Die Prozesse zur Membranherstellung und zum Verschweißen der Membran mit einem Gehäuse wurden vom Institut für Mikrostrukturtechnik des Forschungszentrums Karlsruhe an die Fa. microParts übertragen. In Zusammenarbeit mit der Fa. microParts wurde ein Prototyp eines Entgasers hergestellt.

Der Prototyp besteht aus einer PTFE-Fluidkammer, wie sie in Kapitel 4.3.2 in Abbildung 4-17 vorgestellt wurde, auf die eine PTFE-Membran aufgeschweißt ist. Der Einsatz wird in ein PEEK-Gehäuse eingesetzt, das die Fluidanschlüsse und

den Vakuumschluß beinhaltet. Die Membran wird auf einer eingelegten Glasfritte, die mit einem PTFE-Filter abgedeckt ist, abgestützt. Abbildung 4-28 zeigt den schematischen Aufbau des Entgasers. Die Fluidanschlüsse werden mit Standardfittings angeschlossen. Auf die Fluidöffnung wird ein PTFE-Schlauch aufgepreßt, der am Ende mit einer flachen Dichtfläche abschließt. Abbildung 4-29 zeigt den realen Prototypen. Die Zeichnung wurde von der Fa. microParts zur Verfügung gestellt.

Der Prototyp wurde bei Hewlett-Packard getestet. Die Entgasungsleistung des Prototypen mit einer Membranfläche von weniger als 5 cm^2 beträgt bereits ein Drittel derjenigen des Schlauchentgasers. Es wurde mit der Meßmethode aus Abschnitt 4.2.5 bei der Fa. Hewlett-Packard eine Extinktionsdifferenz von etwa 38 mAU erreicht. Die Ansprechzeit konnte durch das geringe Totvolumen von einer Viertel bis halben Stunde auf wenige Minuten herabgesetzt werden. Das Austauschverhalten beim Wechsel der mobilen Phase ist gegenüber dem Schlauchentgaser sehr verbessert. Durch die kleine Membranfläche ist die Gefahr, daß durch die verwendeten Werkstoffe Fremdstoff in die mobile Phase abgegeben werden, sehr viel geringer. In den Versuchen bei Hewlett-Packard konnten keine Fremdstoffe nachgewiesen werden, die möglicherweise durch die Membran in die mobile Phase eingebracht werden.

Ein weiterer sehr wichtiger Vorteil der kleinen Baugröße und der geringen Entgasungsfläche betrifft das Mischungsverhältnis der mobilen Phase. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemisch als mobile Phase, z.B. 1 % THF und 99 % Isopropanol, konnte keine Änderung der THF-Konzentration nachgewiesen werden. Dieses ist eine sehr bemerkenswerte Beobachtung, da nach Kapitel 4.2.4 unterschiedliche Lösungsmittel unterschiedliche Permeationsraten haben. Allerdings wurde die Messung einige Minuten bis zu einer Stunde durchgeführt. Die Verweilzeit des Lösungsmittel im Entgaser beträgt nur etwa 15 Sekunden. Wenn die Diffusion des THF durch Isopropanol geringer ist als diejenige von Sauerstoff, wäre das beobachtete Verhalten zu verstehen. Bei Vergrößerung der Membranfläche ist es allerdings möglich, daß eine Konzentrationsänderung beobachtet werden kann. Sicherlich wird

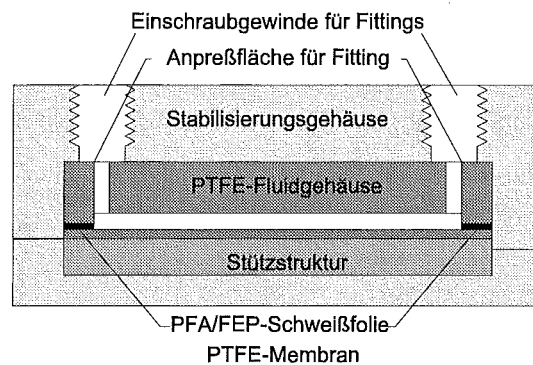


Abbildung 4-28 Aufbau eines Entgaserprototypen. Ein Fluidgehäuse, das vollständig aus PTFE gefertigt ist, wird in ein PEEK-Gehäuse eingesetzt. Die Membran wird auf einer mit einem PTFE-Filter abgedeckten Glasfritte abgestützt.

sie aber kleiner sein als die Konzentrationsänderung, die durch den Schlauchentgaser hervorgerufen wird.

Eine detaillierte Untersuchung dieses Effektes hätte den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt. Weitergehende Analysen erscheinen interessant zu sein, weil bei einem Entgaser mit stark reduzierter Entmischung auf den Aufbau mehrerer paralleler Kanäle für den Einlaß einer HPLC verzichtet werden könnte.

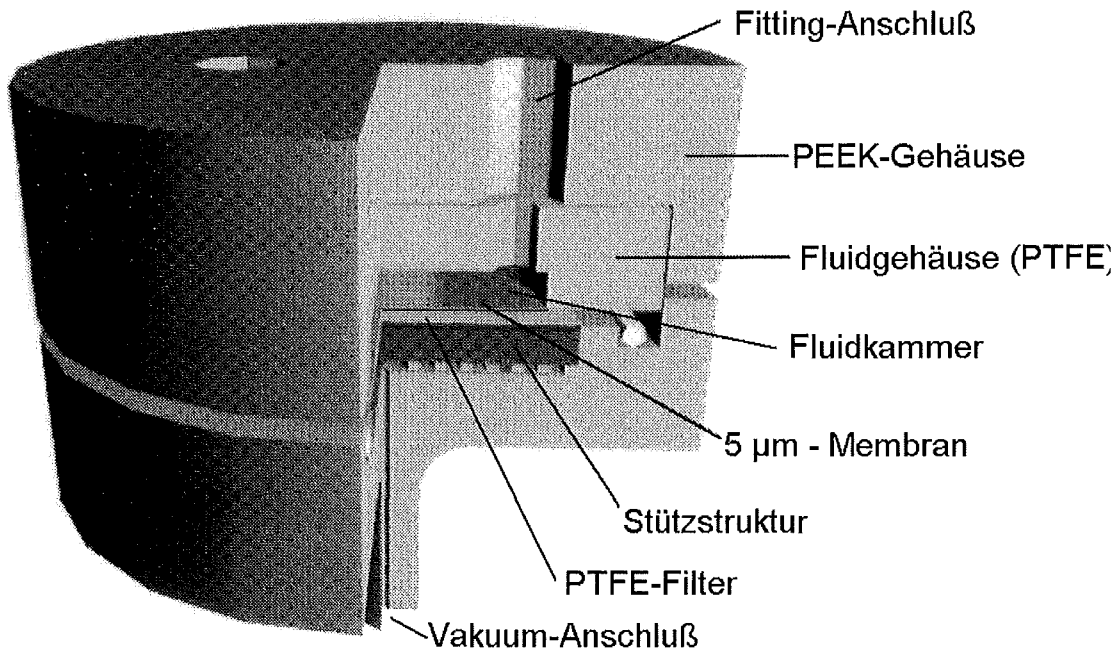


Abbildung 4-29 Erster Prototyp, der in Zusammenarbeit mit microParts hergestellt wurde.

5. Optimierung des Entgasers

Nachdem nachgewiesen wurde, daß ein Entgaser hergestellt werden kann, der im Analysebereich einsetzbar ist, soll seine Entgasungsleistung optimiert werden. Durch die Optimierung soll die Membranfläche bei gleichbleibender oder höherer Extinktionsdifferenz verkleinert werden und damit die Herstellungskosten reduziert werden. Die Membranherstellung trägt etwa zu einem Drittel zu den Herstellungskosten bei. Gleichzeitig sollte das Totvolumen so klein wie möglich sein, damit der Chromatograph nach dem Einschalten nach kurzer Zeit betriebsbereit ist.

Eine Verbesserung der Leistung kann durch Optimierung der Geometrie der Fluidkammer erreicht werden. Es ist nachzuprüfen, in wie weit eine gleichmäßige Überströmung der Membran und damit eine bessere Entgasung erreicht werden kann. Weiterhin muß untersucht werden, ob das Totvolumen weiter verringert werden kann, indem die Fluidkammerhöhe verringert wird, und wie sich eine Variation der Fluidkammerhöhe auf die Entgasungsleistung auswirkt. Zur Optimierung der Entgasungsleistung wurden die Verhältnisse im Entgaser in Finite-Elemente-Modellen nachgebildet. Die Modelle beinhalten die Fluidkammer mit Ein- und Auslaßkanal und die Membran. In der Berechnung wurden die Membraneigenschaften, die durch Permeationsversuche bestimmt wurden, verwendet. Es werden die Strömung in der Kammer und die Gaskonzentration in der Flüssigkeit während der Entgasung berechnet.

5.1. Die dynamischen Prozesse während der Entgasung

Gleichung 5-1 beschreibt die Permeation eines Stoffes durch die Membran. Q_M ist die reine Membranpermeabilität, die die Löslichkeit und die Diffusion der permeierenden Stoffe in der Membran berücksichtigt. Für die Entgasungsleistung sind die Fläche A_M und die Dicke d_M der Membran, die Druckdifferenz Δp und die Verweilzeit t der zu entgasenden Flüssigkeit über der Membran entscheidend. Mit der Permeabilität Q_M sind im Gegensatz zu Kapitel 4 nur die Membraneigenschaften berücksichtigt, die im Permeabilitätsversuch untersucht wurden (Kapitel 4.2.3). Der Einfluß der Diffusion des Gases durch das Lösungsmittel und das sich im Entgaser ausbildende dreidimensionale Strömungsprofil werden damit nicht berücksichtigt.

Gleichung 5-1	$n = Q_M \frac{\Delta p A_M t}{d_M}$	Q_M	Permeabilität einer Phase durch die Membran
		n	Anzahl der durch die Membran diffundierenden Mole
		d_M	Membrandicke
		Δp	Druckdifferenz über der Membran
		A_M	Membranfläche
		t	Zeit

Bei vorgegebenen Betriebsbedingungen, d.h. vorgegebenem Volumenfluß und vorgegebener Druckdifferenz Δp , soll die maximale Entgasung der Flüssigkeit mit einer Membran der Fläche A_M und der Dicke d_M erreicht werden. Die laterale Form und die Höhe der Fluidkammer des Entgasers bestimmen das Totvolumen, das Strömungsprofil und die Diffusionswege, die das gelöste Gas bis zur Membran zurücklegen muß.

Zur Optimierung der Kammerhöhe sind mehrere Vorgänge zu berücksichtigen. Die Gase müssen sich in der Membran lösen und durch sie hindurch diffundieren. Dieser Vorgang betrifft die Permeabilität. Zusätzlich müssen die gelösten Gase durch die Flüssigkeit in der Fluidkammer zur Membran diffundieren. In Abhängigkeit der Kammergeometrie bildet sich ein Strömungsfeld aus, das sich auf die Diffusion der Gase in der Flüssigkeit auswirkt.

Betrachten wir ein Flüssigkeitselement im Lösungsmittelstrom, das eine kleine Grundfläche dA_M besitzt und von der Membranoberfläche bis zur Kammerdecke reicht. Dieses wandert mit einer bestimmten Geschwindigkeit über die Membran, die sich aus dem Volumenstrom, der Kammerhöhe und der Membranbreite ergibt. Solange es sich über der Membran befindet, wird ihm Gas entzogen.

Lassen wir zuerst das Strömungsprofil und das Konzentrationsgefälle unberücksichtigt und nehmen wir einen unendlich großen Diffusionskoeffizienten für Gas im Lösungsmittel an. Danach hat die Kammerhöhe keinen Einfluß auf die Entgasungsleistung. Denn wird die Kammerhöhe verdoppelt, so verdoppelt sich auch die Verweilzeit über der Membran und es kann doppelt so viel Gas aus dem Flüssigkeitselement entzogen werden. Gleichzeitig wird sich aber auch doppelt so viel Flüssigkeit, also auch doppelt so viel Gas in dem Flüssigkeitselement befinden. Die Konzentration bleibt also konstant.

Mit einem realen Diffusionskoeffizienten für Gas in Lösungsmittel - zur Optimierung wird Sauerstoff in Methanol betrachtet - entsteht ein Konzentrationsprofil. Danach ist die Gaskonzentration im Flüssigkeitselement an der Membran am niedrigsten und steigt dann zur Kammerdecke einer Exponentialfunktion als Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes folgend an. An der Membran steht also weniger Gas zur Verfügung, das durch die Membran wandern kann. Je höher demnach die Kammer ist, um so flacher steigt dieses Profil an. Das bedeutet, daß der Nachschub an Gas zur Membran hin mit steigender Kammerhöhe langsamer wird und die entzogene Gasmenge bezogen auf das Volumen des Flüssigkeitselementes geringer wird. Demnach ist es günstiger, die Kammer niedrig zu halten. Gleichzeitig erhöht sich mit einer niedrigeren Kammerhöhe die Strömungsgeschwindigkeit, wodurch sich die Verweildauer eines Flüssigkeitselementes über der Membran verringert. Die Folge ist eine geringere Entgasung. Welcher Effekt überwiegt, kann durch Plausibilitätsüberlegungen nicht eindeutig bestimmt werden.

Nun soll das Strömungsprofil berücksichtigt werden. Bei niedriger Kammerhöhe ist das Profil stark ausgeprägt, bei hoher Kammer weniger stark. Durch die schnell wandernde Flüssigkeitsschicht in der Kammermitte wird der obere Bereich der Flüssigkeit von der Membran abgeschirmt. Das Konzentrationsprofil steigt bis zur mittleren, schnell strömenden Schicht stark an und steigt schwach von der mittleren Strömungsschicht bis zur Decke. Außerdem sind am gesamten Volumenfluß die schnell strömenden Schichten zum größten Teil beteiligt. Diese werden aber kürzer entgast als die langsam strömenden, weshalb die Entgasungsleistung bei niedriger Kammerhöhe, wo höhere Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, geringer sein sollte.

Zur Berechnungen der Verhältnisse im Entgaser sind die Navier-Stokes-Gleichung für die Strömung und das Ficksche Gesetz für die Diffusion zu lösen. Daneben gibt es einen Sprung des Diffusionskoeffizienten an der Flüssigkeit-Membran-Grenze. Dadurch wird die Bestimmung der Verhältnisse im Ent-

gaser sehr komplex und nur mit sehr hohem Aufwand analytisch lösbar. Daher wurde zur Bestimmung der Entgasungsleistung ein Finite-Elemente-Modell herangezogen.

5.2. Hilfsmittel zur Finite-Elemente-Methode

Das verwendete FEM-Programm (ANSYS) verwendet die Navier-Stokes-Gleichung zur Berechnung von Strömungen. Zusätzlich zur Strömung kann das Temperaturfeld in einer Strömung und den angrenzenden Wänden berechnet werden. Zur Simulation von Konzentrationen oder Diffusionsvorgänge stehen keine Module zur Verfügung. Auch die Permeation, die einen sehr komplexen Vorgang darstellt, kann mit dem FEM-Programm nicht erfaßt werden. Es sollen aber quasi-stationäre Prozesse beschrieben werden, wodurch es möglich ist, eine Temperaturfeldrechnung zur Diffusionsrechnung zu verwenden.

5.2.1. Analogie von Wärmetransport- und Stofftransportvorgängen

Die mathematische Grundlage zur Beschreibung eines Temperaturfeldes ist zu der eines Konzentrationsfeldes analog. Tabelle 5-1 zeigt eine Gegenüberstellung der mathematischen Modelle zur Beschreibung von Stofftransportvorgängen, also der Diffusion eines Stoffes A in einem Stoff B, und von Wärmetransportvorgängen, also die mathematischen Modelle zur Berechnung von Temperaturfeldern.

Stofftransport	Wärmetransport
1. Ficksches Gesetz	
$q_S = D(c_2 - c_1) \frac{1}{d_M}$	$q_W = \frac{\lambda}{\rho c_p} (T_2 - T_1) \frac{1}{d_M}$
2. Ficksches Gesetz	differentielle Energiebilanz
$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$

Tabelle 5-1 Gegenüberstellung der Gleichungen für den Stoff- und den Wärmetransport

Es ist zu erkennen, daß bei der Verwendung der folgenden Analogien mit Hilfe der Gleichungen für den Wärmetransport ein Stofftransport berechnet werden kann. Folgende Zuweisungen sind möglich:

Gleichung 5-2 $c \hat{=} T$ Gleichung 5-3 $D \hat{=} \frac{\lambda}{\rho c_p}$

Da zur Strömungsberechnung die Dichte benötigt wird und somit festgelegt ist, wird die Wärmekapazität, die zur Beschreibung der Vorgänge im Entgaser nicht gebraucht wird, wie folgt gewählt:

Gleichung 5-4 $c_p \hat{=} \frac{1}{\rho}$

Damit entspricht der Diffusionskoeffizient D dem Wärmeleitkoeffizienten λ . Mit dieser Analogie ist die Berechnung des Stofftransportes mit den Gleichungen des Wärmetransportes möglich.

5.2.2. Beschreibung der Permeabilität durch Wärmetransport

Zur Beschreibung der Permeabilität der Membran mit Hilfe der Analogie zum Wärmetransport sind einige Erläuterungen notwendig. Das Konzentrationsgefälle, das den Stoffstrom durch die Membran bestimmt, ist die Differenz der unbekanntenen Konzentrationen an der Oberfläche der Membran, $c_{M,2} - c_{M,1}$. Diese Konzentrationen sind abhängig von den Konzentrationen c_1 und c_2 bzw. den Partialdrücken p_1 und p_2 in den angrenzenden Medien und der Löslichkeit S_M des permeierenden Stoffes in der Membran. Für verschiedene Stoff-Membran-Kombinationen gelten verschiedene Löslichkeitsgesetze, mit denen die Konzentrationen $c_{M,i}$ aus den Konzentrationen c_i bzw. den Partialdrücken p_i bestimmt werden können. Setzt man diese beiden Konzentrationen $c_{M,1}$ und $c_{M,2}$ und den Diffusionskoeffizienten D_M der Kombination des permeierenden Stoffes und der Membran in das 1. Ficksche Gesetz (Tabelle 5-1) ein, so kann der Stoffstrom berechnet werden. Abbildung 5-1 zeigt das Konzentrationsprofil über der Membrandicke d_M .

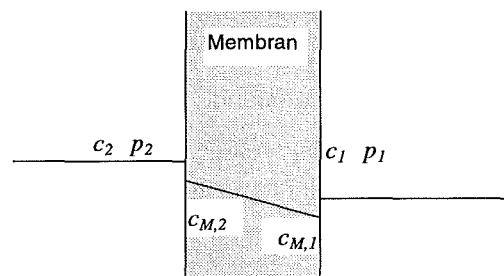


Abbildung 5-1 Konzentrationsprofil über der Membran

In der Analogie des Wärmetransportes gibt es aber keine äquivalente Beziehung, die diesen Sachverhalt beschreibt. Außerdem sind Löslichkeitskoeffizient S_M und Diffusionskoeffizient D_M , deren Produkt die gemessene Permeabilität Q_M ist, nicht bekannt.

5.2.3. Simulation des Permeabilitätsversuches

Zur Simulation des Stofftransportes durch die Membran wird aber ein Wert benötigt, der für die Wärmeleitfähigkeit λ (Tabelle 5-1) eingesetzt werden kann. Dieser wird ermittelt, indem der Versuch zur Permeabilitätsmessung simuliert wird und der Wert der Wärmeleitfähigkeit λ so gewählt wird, daß das Verhalten des simulierten Modells dem des realen Versuches entspricht (Abbildung 5-2).

Der betrachtete Prozeß ist quasi-stationär. Es wird angenommen, daß der Diffusionskoeffizient D_M konstant, also konzentrationsunabhängig ist und das Henry'sche Gesetz $c_i = S_M p_i$ für die Löslichkeit des permeierenden Stoffes in der Membran gültig ist. Unter diesen Voraussetzungen sind die Konzentrationen $c_{M,1}$ und $c_{M,2}$ den Konzentrationen c_1 und c_2 bzw. Partialdrücken p_1 und p_2 proportional und der Löslichkeitskoeffizient S_M stellt nur einen weiteren Proportionalitätsfaktor zwischen Stofftransportrate und Druckdifferenz dar.

Nachdem ein Modell mit den geometrischen Abmessungen des Meßaufbaus erzeugt wurde, wurden die Werte der Drücke p_1 und p_2 für die Temperaturen T_1 und T_2 eingesetzt. Das Ziel ist es nun, einen Wert für die Wärmeleitfähigkeit λ der simulierten Membran zu finden, so daß der simulierte zeitliche Verlauf der Temperatur T_1 dem zeitlichen Verlauf des Druckes p_1 in der Versuchsanlage entspricht, wenn die Temperatur T_2 wie der Druck p_2 konstant gehalten wird. Abbildung 5-2 zeigt die Analogie zwischen Versuch und Simulation. Das Ergebnis ist ein Wert für die Wärmeleitfähigkeit λ , der das Verhalten der Membran beschreibt, wenn die Temperatur (1000°C) als Partialdruck des permeierenden Stoffes (1000 hPa) interpretiert wird.

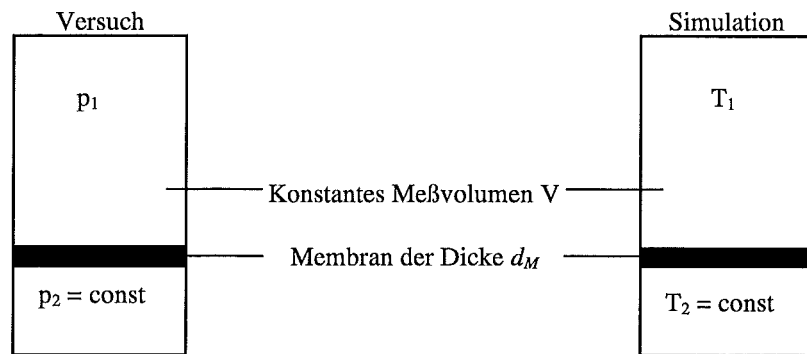


Abbildung 5-2 Vergleich zwischen Versuch zur Permeabilitätsbestimmung und dessen Simulation

Bei der Simulation der Vorgänge im Entgaser wird die Konzentration in der Flüssigkeit ebenfalls durch den Partialdruck des permeierenden Stoffes - hier Sauerstoff - angegeben. Die Druckdifferenz ergibt sich dann aus der Differenz der Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran. Die Rechnungen wurden für Methanol und Sauerstoff durchgeführt. Der durch Simulation berechnete Diffusionskoeffizient der Membran beträgt $D_{PTFE,Sauerstoff,sim} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Methanol beträgt nach Rechnung etwa $D_{Methanol,Sauerstoff} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Berechnung erfolgte nach empirischen Methoden aus [Reid86]. Als Beispiel sei Gleichung 5-5 angegeben.

Gleichung 5-5 Nakanishi-Correlation zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten:

$$D_{Solvent,Solute} = \left[\frac{9,97 \cdot 10^{-8}}{I_{Solute} V_{Solute}} + \frac{2,4 \cdot 10^{-8} ASV_{Solvent}}{ISV_{Solute}} \right] \frac{T}{\eta_{Solvent}}$$

T Temperatur
 η dyn. Viskosität
 V_b
 I emp. Konstante
 A emp. Konstante
 S emp. Konstante

$$V_{Solvent} = \beta \cdot V_{b,Solute} \text{ mit } \beta = 1,065 \text{ für Gase}$$

Der Partialdruck des Sauerstoffes im Methanol wird berechnet nach der Löslichkeit von Sauerstoff in Methanol bei einem Gasdruck von 1013 hPa. Die Löslichkeit beträgt $x_{Sauerstoff,Methanol} = 412,2 \text{ ppm}$. Daraus berechnet sich die Molzahl an Sauerstoff in einem Volumenelement Methanol. Sie beträgt ein Viertel der Molzahl an Sauerstoff in einem Volumenelement bei reiner Sauerstoffatmosphäre bei 1013 hPa. Das bedeutet, daß das einströmende Methanol einen Temperaturwert von etwa 250°C haben muß.

Eine Extinktionsdifferenz von 300 mAU zwischen nicht entgastem und entgastem Lösungsmittel entspricht einer Konzentrationsreduktion des Sauerstoffes von $x_{Sauerstoff,Methanol,0} = 103 \text{ ppm}$ auf

$x_{\text{Sauerstoff, Methanol}, 1} = 1$ ppm bei Sättigung. Zwischen der Konzentration und der Extinktion besteht nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ein linearer Zusammenhang. Somit kann man aus den simulierten Konzentrationen über die Extinktionsdifferenz von 300 mAU für eine Konzentrationsänderung 102 ppm die entsprechende Extinktionsdifferenz berechnen.

5.3. Optimierung der Kammerhöhe

5.3.1. Modellbeschreibung

Das in der Simulationsrechnung verwendete geometrische Modell enthält eine Kammer über der Membran mit rechteckiger Grundfläche (Abbildung 5-3). Die Flüssigkeit strömt von einer Seite durch einen dünnen Kanal ein und durch einen zweiten, gleich geformten Kanal wieder aus. Die Flüssigkeitskammer ist auf der unteren



Abbildung 5-3 Geometrisches Modell zur Berechnung der Strömung und der Diffusion.

Seite durch die Membran, auf allen andern Seiten durch gas- und flüssigkeitsundurchlässige Wände begrenzt. Die Membran hat die Geometrie und die Permeabilität der getesteten Membran.

Die Berechnungen zur Diffusion in der Flüssigkeit und durch die Membran wurden an einem zwei-dimensionalen Modell durchgeführt, um Rechenzeit einzusparen. Die Strömungsverhältnisse wurden im dreidimensionalen Modell für einen Prototypen nachgerechnet.

5.3.2. Berechnung im 2D-Modell

Die Rechnungen wurden mit einer rechteckigen Membran mit einer Fläche von 10 x 30 mm durchgeführt. Als Anfangskonzentration wurde die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in Methanol (412,2 ppm [Fogg91]) angenommen. Die Berechnung wurde für verschiedene Kammerhöhen bei unterschiedlichen Volumenströme durchgeführt. Bei allen Varianten stellt sich wie erwartet ein parabelförmiges Strömungsprofil ein, das bei niedrigen Kammerhöhen am stärksten ausgeprägt ist.

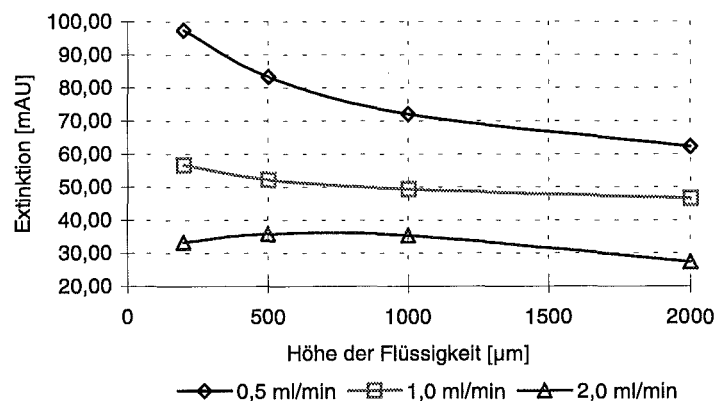


Abbildung 5-4

Berechnete mittlere Extinktionsdifferenz X am Ausgang des Entgasermodelles in Abbildung 5-3 für verschiedene Kammerhöhen h und verschiedene Volumenströme q_{LM} . Membranfläche: 30 mm x 10 mm; d_M : 5 µm; Δp : 1 bar; Anfangskonzentration: 412,2 ppm O_2 in Methanol

Abbildung 5-4 zeigt die über die Kammerhöhe gemittelte Konzentration bzw. die Extinktion, die sich am Auslaß des Entgasers einstellt. Im untersuchten Bereich ergibt die Berechnung, daß die Höhe der Fluidkammer für Volumenflüsse von bis zu 1 ml/min so klein wie möglich gewählt werden sollte. Es wird sicherlich eine Grenze geben, bei der die Flüssigkeit so schnell über die Membran strömt, daß sie nicht mehr gut entgast werden kann. Sie liegt aber weit unterhalb der Kammerhöhe, die wegen Partikeln, die im Lösungsmittel enthalten sind, eingehalten werden muß. Die Partikelgröße liegt bei etwa 60 µm weshalb eine Kammerhöhe von 100 µm eingehalten werden sollte. Bei einem Volumenfluß von 2 ml/min ergibt sich eine optimale Höhe bei ungefähr 600 µm. Die optimale Höhe wird sich mit dem Volumenstrom ändern. Angestrebt ist der Einsatz des Entgasers im Bereich von 1,2 ml/min Volumenstrom, so daß die Fluidkammer also sehr flach sein sollte.

5.4. Simulation des Entgasers

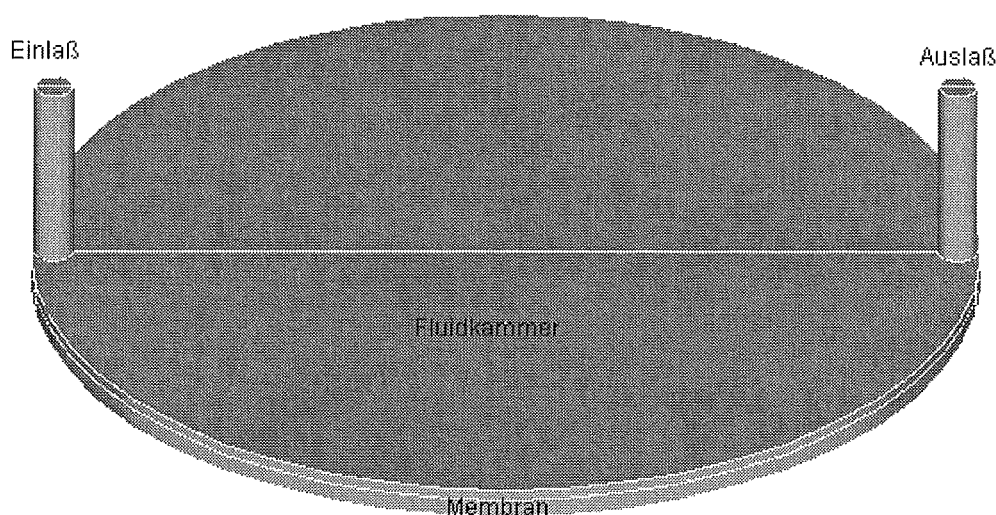


Abbildung 5-5 FEM-Modell eines Prototypen zur Berechnung der Strömungsverhältnisse und der Entgasungsrate. Es ist die Fluidkammer mit Einlaß und Auslaß dargestellt. Unter der Flüssigkeitsschicht befindet sich die Membran

Die dreidimensionalen Berechnungen wurden für den Prototypen des Entgasers durchgeführt. Das Modell besteht aus der Fluidkammer, dem Zu- und Abfluß und der Membran, die die gleichen Eigenschaften wie oben besitzt. Im dreidimensionalen Modell (Abbildung 5-5) sind die Strömungsverhältnisse besser zu erfassen. Im zweidimensionalen Modell ist die Ausdehnung in der dritten Dimension unendlich und der Einfluß der Fluidkammerform auf die Strömung wird nicht erfaßt. Die Berechnungen wurden für einen Volumenfluß von 1 ml/min durchgeführt.

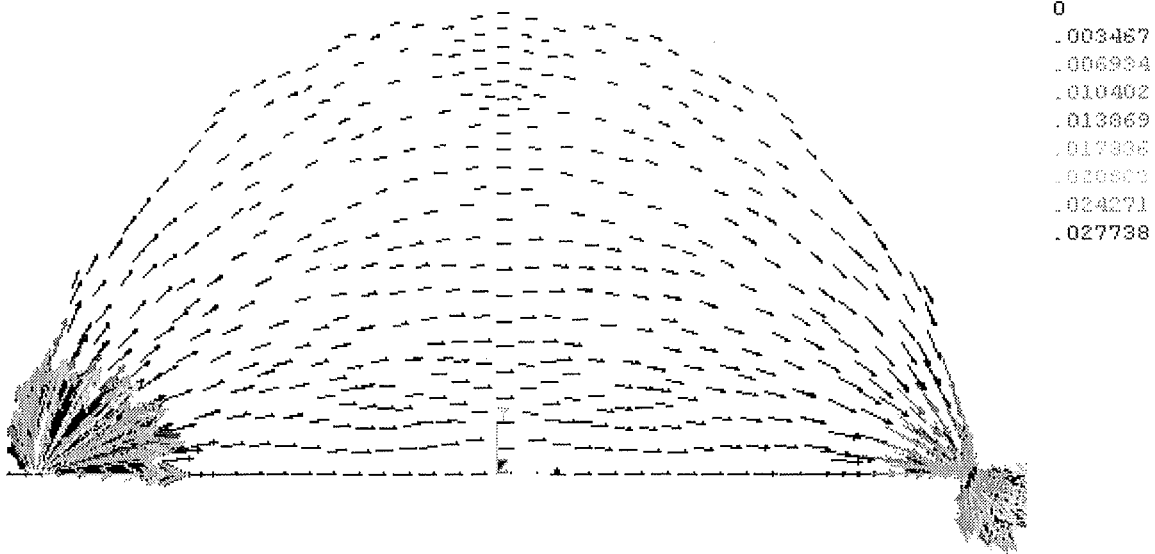


Abbildung 5-6 Strömungsprofil im Entgaser. Es sind die Strömungsvektoren aufgezeichnet. Die Strömung breitet sich gleichmäßig über der Membran aus. In der Mitte, die direkte Verbindung von Einlaß zu Auslaß, sind die Strömungsgeschwindigkeiten etwa doppelt so groß wie am Rand

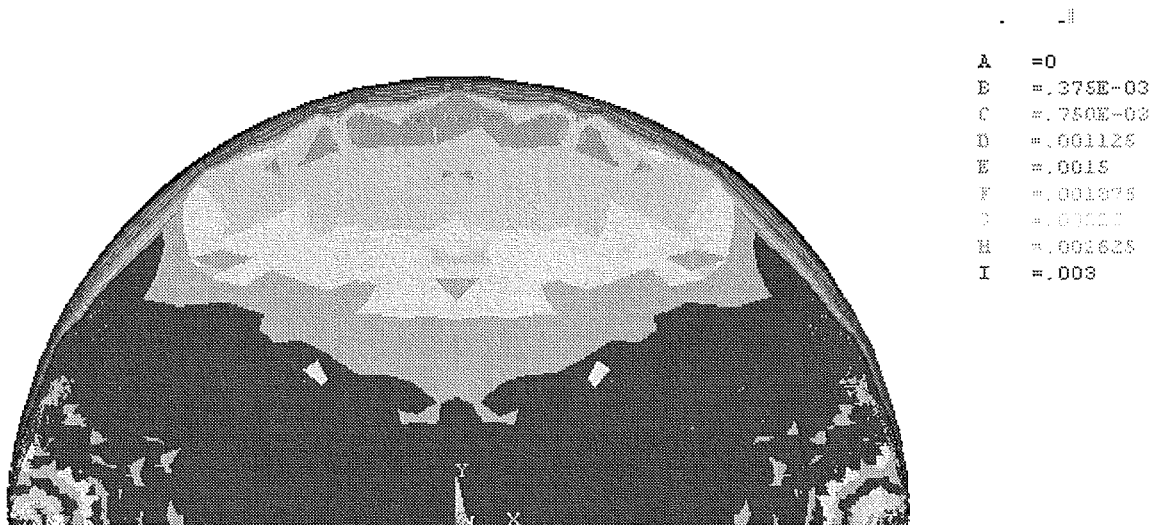


Abbildung 5-7 Iso-Linien bezüglich der Strömungsgeschwindigkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt nach außen ab. Am Rand bildet sich eine Strömungsschicht, die sehr langsam fließt.

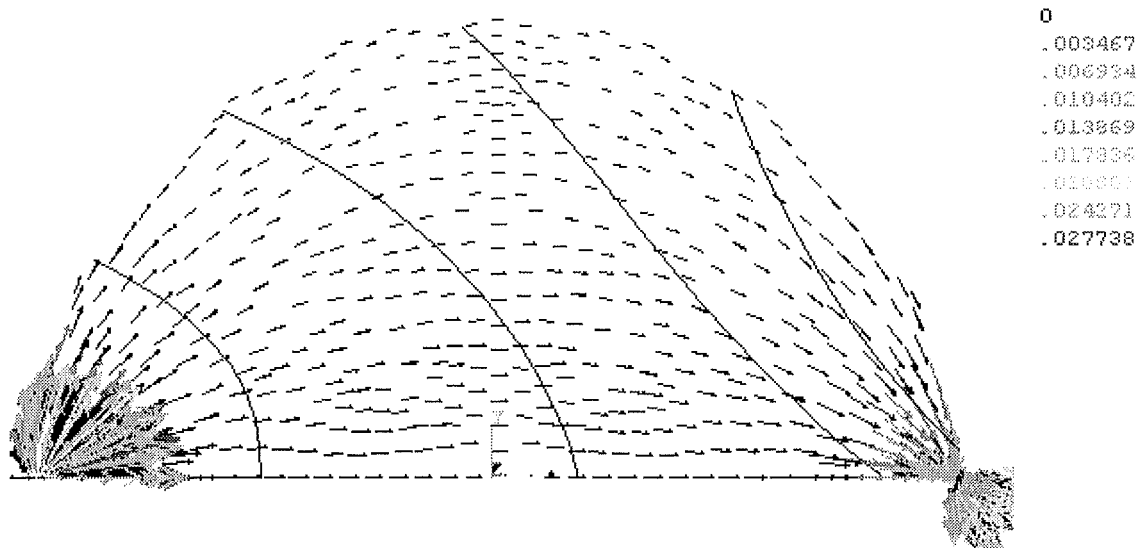


Abbildung 5-8 Strömungsvektoren mit eingezeichneter Flüssigkeitsfront

Das Ergebnis der Entgasung in Abhängigkeit von der Kammerhöhe ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Es zeigt deutlich, daß eine niedrige Kammer zu einer besseren Entgasungsleistung bei gleicher Membranfläche und konstantem Volumenfluß führt. Es in den Prototypen Fluidkammereinsätze mit verschiedenen Kammerhöhen eingebaut und getestet. Die an diesen Prototypen gemessenen Werte sind ebenfalls in Abbildung 5-9 gezeigt. Die Berechnung wird durch die gemessenen Werte im Wesentlichen bestätigt. Eine

niedrige Fluidkammer ist für die Entgasung effektiver. Die Abweichung der absoluten Werte der berechneten und gemessenen Kurve ist durch eine nicht konstante Anfangskonzentration im Lösungsmittel erklärbar. Außerdem weisen die aufgenommenen Werte eine relativ große Streuung auf. Das heißt, daß die Eigenschaften der verschiedenen Membranen unterschiedlich sind. In der Simulationsrechnung werden immer die gleichen Membraneigenschaften angenommen.

Die Strömungsverhältnisse sind in Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 dargestellt. Die erste Abbildung zeigt die Strömungsvektoren in der Fluidkammer. Das Fluid strömt in bogenförmigen Strömungslinien vom Einlaß zum Auslaß. Die größte Strömungsgeschwindigkeit liegt auf der direkten Verbindung zwischen Einlaß und Auslaß. Abbildung 5-7 zeigt die Fluidkammer, die in Bereiche mit verschiedenen

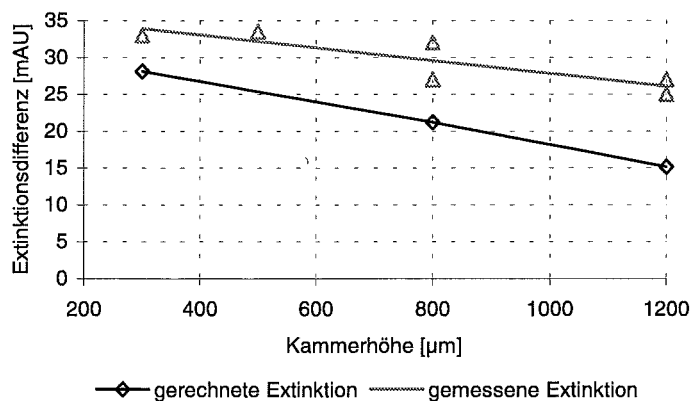


Abbildung 5-9 Berechnete Extinktion in Abhängigkeit von der Kammerhöhe bei einer Flußrate von 1 ml/min für das Entgasermodell in Abbildung 5-5.

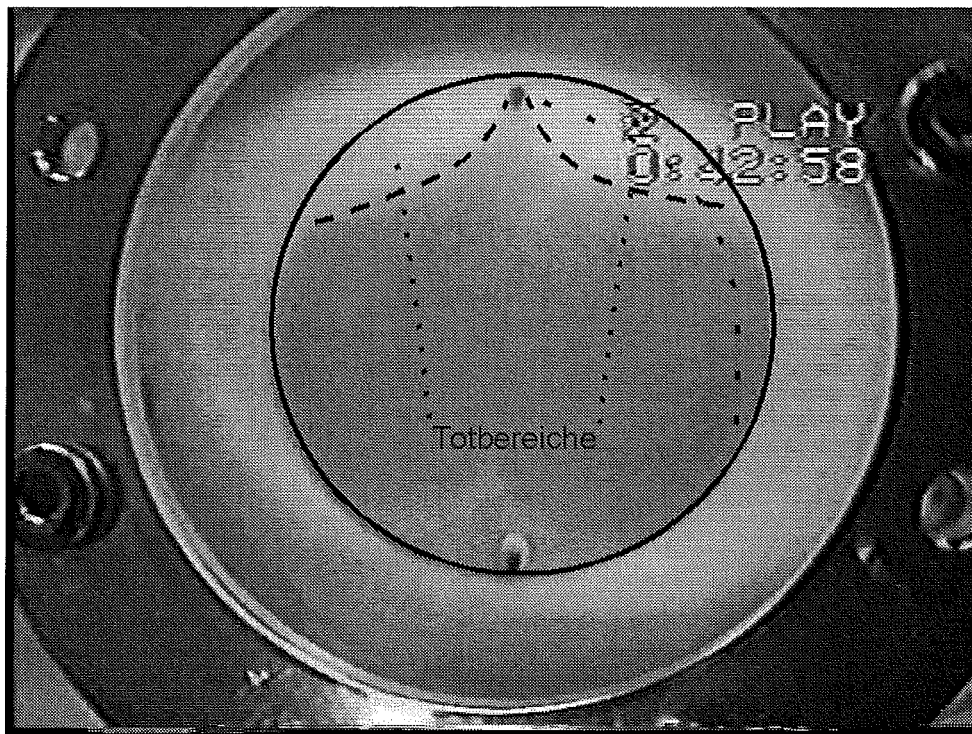


Abbildung 5-10 Strömungsfront im Prototypen. Der Einlaß befindet sich unten, der Auslaß oben. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt zum Rand hin ab, weshalb die Strömung am Rand länger benötigt, um den Auslaß zu erreichen. Dadurch bilden sich links und rechts vom Auslaß Bereiche aus, die langsam ausgetauscht werden (Vgl. Abbildung 5-8).

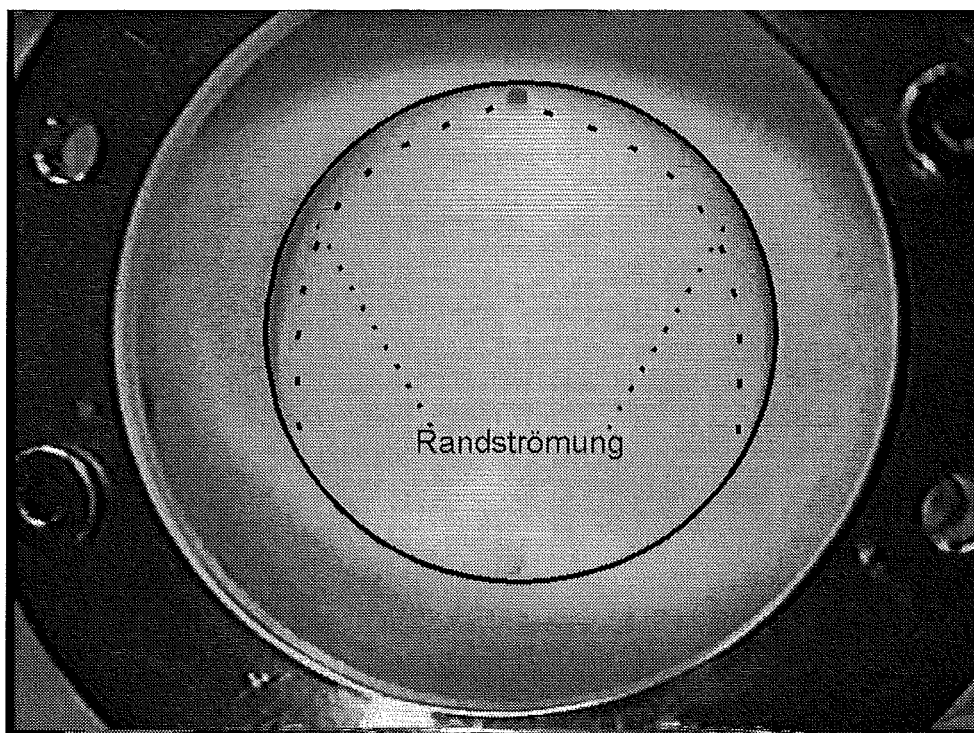


Abbildung 5-11 Es bildet sich ebenfalls am Rand eine dünne Schicht, die sehr langsam fließt. Sie befinden sich etwa an der Stelle, wo in Abbildung 5-10 die noch nicht ausgetauschten Bereiche befinden.

Strömungsgeschwindigkeiten aufgeteilt ist. Die Strömungsgeschwindigkeit ist in der Mitte am größten ist und fällt zum Rand hin auf etwa die Hälfte ab. Direkt am Rand ist der Abfall der Strömungsgeschwindigkeit sehr stark. Es bildet sich ein Film aus, der sehr langsam zum Auslaß fließt. Die Änderungen der Strömungsgeschwindigkeiten sind unabhängig von der Fluidkammerhöhe. Nur der Absolutwert sinkt mit steigender Kammerhöhe bei konstantem Volumenfluß.

Abbildung 5-8 zeigt noch einmal die Strömungsvektoren. Darüber sind die Strömungsfronten eingezeichnet, die sich aus den zum Rand hin abfallenden Strömungsgeschwindigkeiten für verschiedene Zeitpunkte ergeben. Betrachtet wird die Front als Grenze zwischen gefärbter und ungefärbter Flüssigkeit wie es in realen Versuchen zur Strömungsbeobachtung (Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11) durchgeführt wurde. Zuerst wird eine blaugefärbte, dann eine farblose Flüssigkeit eingeleitet. Es bilden sich links und rechts der Auslaßöffnung Bereiche aus, die erst viel später mit der farblosen Flüssigkeit gefüllt werden.

Bei der Fa. microParts wurden Strömungsbilder an einer realen Fluidkammer aufgezeichnet. Abbildung 5-10 zeigt das Strömungsbild mit der Grenzfront zwischen farbloser und nachgeführter blau gefärbter Flüssigkeit. Man kann die Randbereiche in der Nähe des Auslasses erkennen, die langsamer ausgetauscht werden als der mittlere Bereich. Abbildung 5-11 zeigt die Fluidkammer nachdem der blau gefärbten Flüssigkeit wieder ungefärbte nachgeführt wurde. Am Rand der Kammer ist zu erkennen, daß sich ein Film von gefärbter Flüssigkeit ausbildet, der erst langsam ausgetauscht wird. Das bedeutet, daß die Flüssigkeit direkt am Kammerrand sehr langsam fließt.

Es wurde gezeigt, daß mit dieser FEM-Simulation eine Nachbildung der Strömungsverhältnisse realitätsnah durchgeführt werden kann und dieses Werkzeug für die Optimierung weiterer Prototypen und des Endproduktes möglich ist.

6. Zusammenfassung

Bei der chemischen Analyse nimmt die Flüssigkeitschromatografie unter hohem Druck (HPLC) eine zentrale Rolle ein. Die zu untersuchende Probe wird in eine sogenannte mobile Phase injiziert, in einer Säule chemisch nach den Inhaltsstoffen getrennt und mit einem Detektor nachgewiesen. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Messung verbessern sich, wenn der Gasgehalt - besonders der Gehalt an Sauerstoff - in der mobilen Phase sinkt. Deshalb müssen vor der HPLC gelöste Gase aus der mobilen Phase entfernt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Mikroentgaser entwickelt, der so klein ist, daß er in ein HPLC-Gerät integriert werden kann. Sein Totvolumen beträgt nur ca. 1 ml und ist damit bei vergleichbarer Leistung ca. zehn mal kleiner als bei herkömmlichen Geräten. Dadurch wird die Wartezeit, die zwischen dem Einschalten des Gerätes und der ersten Messung liegen muß, drastisch verkürzt. Von besonderer Bedeutung ist, daß der Fertigungsaufwand gegenüber herkömmlichen Entgasern reduziert wurde.

Im Gehäuse des Mikroentgasers befindet sich eine 5 µm dünne Membran aus PTFE, auf deren einer Seite die mobile Phase vorbeigeleitet wird und auf deren anderer Seite ein Unterdruck erzeugt wird. Durch das Druckgefälle wird der mobilen Phase Gas entzogen, das durch die dünne Membran hindurchtritt.

Der Entgaser muß aus chemisch weitgehend inerten Materialien hergestellt werden, damit keine die Analyse störenden Stoffe entweichen können. Zuerst wurde untersucht, welche Werkstoffe zur Realisierung eines Entgasers eingesetzt werden können. PTFE und PEEK werden für den Einsatz in der Flüssigkeitschromatographie bevorzugt. PTFE sollte vor allem in dem Bereich eingesetzt werden, in dem ein direkter Kontakt zur Flüssigkeit besteht. Dort wird die größte chemische Beständigkeit gefordert. PEEK soll nur in Ausnahmefällen im Fluidbereich verwendet werden.

Es ist gelungen, eine dünne PTFE-Membran herzustellen, die die Anforderung der Flüssigkeitschromatographie erfüllt. Sie ist chemisch inert, dicht gegenüber Flüssigkeiten und erlaubt die Entgasung von Flüssigkeiten. Sie wird aus einer Dispersion hergestellt. Mit Hilfe des am Institut für Mikrostrukturtechnik entwickelten AMANDA-Verfahrens wird sie auf ein Gehäuse übertragen.

Zur Charakterisierung der Membran wurde ein Teststand nach DIN 53380 aufgebaut. Mit dieser Anlage wurde die Permeabilität der Membran für verschiedene Stoffe gemessen. Zur Messung der Entgasungsleistung wurde der Meßstand mit einer Pumpe und einem UV-Detektor erweitert, die für die Flüssigkeitschromatographie entwickelt wurden. Mit dieser Anlage wurde die Entgasungsleistung der Membran untersucht. Die Fläche eines 4"-Wafers ist ausreichend, um eine Entgasungsleistung von 200 mAU zu erreichen, wie sie durch Schlauchentgaser erzielt wird.

Die Membran allein ermöglicht jedoch noch nicht die Entgasung von Flüssigkeiten. Sie muß flüssigkeitsdicht und fest genug mit einem Gehäuse verbunden werden. Die Verbindung muß natürlich ebenfalls die Anforderungen, die sich aus dem Einsatzgebiet ergeben, erfüllen. Es wurde ein neues Verbindungsverfahren entwickelt, mit dem eine dünne Membran frei gespannt auf ein PTFE-Gehäuse

durch thermisches Verschweißen aufgebracht werden kann, obwohl das Gehäuse bei den auftretenden Temperaturen instabil ist.

Die nächste Aufgabe bestand darin, die Membran gegen den Unterdruck im Entgaser abzustützen. Die Membran sollte dauerhaft der Belastung standhalten. In einem Zeitstandversuch wurde die Verformung der Membran bei Druckbelastung untersucht. Es zeigt sich, daß eine maximale Dehnung von etwa 0,5 % bei einer Belastung über 5 Jahre erreicht wird, wenn die freigespannte Membran in Abständen von weniger als 25 µm abgestützt wird.

Damit die PTFE-Membran nicht an den Auflagepunkten beschädigt wird, muß zwischen ihr und der Abstützung eine zusätzliche Schicht angebracht werden. Erfolgreich erprobt wurden dazu ein sehr poröses PTFE-Filter und ein PTFE-Schaum. Die günstigste Lösung für die Stützstruktur ist eine ins Gehäuse der Unterdruckseite des Entgasers integrierte Mikrostruktur, weil dadurch kein zusätzlicher Aufwand in der Fertigung entsteht. Es ist aber auch möglich, z.B. eine Fritte ins Gehäuse einzulegen.

Das teuerste Teil in der Fertigung des Mikroentgasers ist die Membran. Deshalb wurde der Entwurf des Gehäuses so optimiert, daß mit einer möglichst geringen Membranfläche eine möglichst große Leistung erreicht wird. Dazu wurden Untersuchungen und Berechnungen bezüglich der Strömungsverhältnisse und der Diffusion durchgeführt. Zunächst wurde ein mathematisches Modell entwickelt, das eine einfache Gleichung zur Verfügung stellt, mit der sich Mikroentgaser grob entwerfen lassen. Für die detaillierte Optimierung des Gehäuses des Entgasers wurden FEM-Rechnungen durchgeführt. Da kein FEM-Programm zur Verfügung stand, mit dem sich die Diffusions- und Permeationsvorgänge simulieren lassen, wurde das Verhalten des Entgasers mit einem Programm berechnet, das die Strömungsverhältnisse und Wärmetransportphänomene berechnen kann. Wegen der Analogie der Gleichungen für den Wärmetransport mit denjenigen für die Diffusion wurde so ein Werkzeug zur Verfügung gestellt, mit dem sich die Leistung des Entgasers mit hinreichender Genauigkeit berechnen läßt.

Die Simulationsrechnungen zeigten, daß die optimale Höhe der Fluidkammer des Entgasers von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist. Für kleine Flußraten von ca. 1 ml/min ist die Kammerhöhe durch das technisch Erreichbare beschränkt und sollte so niedrig wie möglich gestaltet werden. Eine weitere Beschränkung ergibt sich daraus, daß möglicherweise in der mobilen Phase enthaltene Partikel den Entgaser nicht verstopfen dürfen.

Die Fertigungsprozesse wurden der Herstellerfirma microParts übertragen. Dort werden Membranen hergestellt und mit PTFE-Gehäusen verbunden. In Zusammenarbeit mit microParts wurden Prototypen hergestellt und getestet.

Literaturverzeichnis

- [Baka78] S. R. Bakalyar, M. P. T. Bradley, R. Honganen: The role of dissolved gases in high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, 158, (1978) 277-293
- [Beam59] J. W. Beams, "Mechanical Properties of Thin Films of Gold and Silver" Proceedings of "Structure and Properties of Thin Films", John Wiley & Sons, Inc., New York, editors: C.A. Neugebauer, J.B. Newkirk, D.A. Vermilyea; (1959) 183-192
- [Bied83] K. Biederbick: *Kunststoffe*, Vogel, Würzburg, ISBN 3-8023-0010-6, 1983
- [Bird60] R. Byron Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-07392-X, 1960
- [Bro77] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: "Taschenbuch der Mathematik", BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 17. Auflage (1977)
- [Büst94] B. Büstgens, W. Bacher, W. Bier, R. Ehnes, D. Maas, R. Ruprecht, W.K. Schomburg, L. Keydel, Micromembrane Pump Manufactured by Molding, Proceedings der 4th International Conference on New Actuators, Actuator'94, Bremen, June 15-17 (1994) 86 - 90
- [Chun86] T.-S. Chung, *Polym. Eng. Sci.* 26 (1986) 901
- [Cran75] J. Crank: *The Mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Großbritannien, ISBN 0-19-853344-6, 1975
- [Dole87] J. R. Dole, *CHEMTECH.* 17 (1987) 242
- [Domi88] Hans Domininghaus: *Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-400846-0, 1988
- [Dubb80] *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*, Herausg. W. Beitz, K.-H. Küttner, Springer-Verlag
- [Eppe79] G. Eppert: *Einführung in die schnelle Flüssigkeitschromatographie*, Akademie-Verlag Berlin Lizenzausgabe für Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, ISBN 3-528-06854-X, 1978
- [Fogg91] P. G. T. Fogg and W. Gerrard: *Solubility of Gases in Liquids*, John Wiley & Sons, Chichester, England, ISBN 0-471-92925-5, 1991
- [Fray87] P.D. Frayer, *Polym. Compos.* 6 (1987) 379
- [Gale95] R. Galensa, U. Engelhardt, M. Bahadir, H. Böhm: *Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der HPLC*, VCH Publishers, Germany, ISBN 3-527-28747-7, 1995
- [Gmel75] *Gmelin*, Springer, Heidelberg, ISBN 3-340-93301-5, 1975
- [Gugg76] E. A. Guggenheim: *Thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967
-

- [Habe86] Habenicht: Kleben, Springer, Berlin, ISBN 0-387-15893-6, 1986
- [HoeF89] Informationsmaterial der Fa. Hoechst über FEP, PTFE, PFA, 1989
- [HoeV94] Informationsmaterial der Fa. Hoechst über LCP, PFA, PPS, 1994
- [Holl74] J. R. Hollahan, T. Wydeven, C. C. Johnson: Combination Moisture Resistant and Antireflection Plasma Polymerized Thin Films for Optical Coatings, Applied optics 13/8 (1974) 1844
- [Ishi88] Daido Ishii: Introduction to Microscale High-Performance Liquid Chromatography, VCH Publishers, Germany, ISBN 3-527-26636-4, 1988
- [Isma38] N. A. Ismailov, M. S. Srajber: Pharmazie (russ.) 3 (1938) 1-7
- [Jaku91] Manuel Jakubith: Chemische Verfahrenstechnik, VCH, Weinheim, ISBN 3-527-28259-9, 1991
- [Kach86] Kachnov, L. M.: Introduction to continuum damage mechanics, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht NL, ISBN 90-247-3319-7, 1986
- [Kamm75] Sun-Tak Hwang, Karl Kammermeyer: Membranes in Separation, John Wiley & Sons, New York, USA, ISBN 0-471-93268-X, 1975
- [Kirc51] J. G. Kirchner, J. M. Miller, G. J. Keller: Analytic. Chemistry 23 (1951) 420
- [Koni94] G. Müller, M. Konijnenberg, G. Krafft, C. Schultheiss: Deposition by Means of Pulsed Electron Beam Ablation, 10th Internat. Conf. on High Power Particle Beam, San Diego, Californien, 1994
- [Mat96] M. Rohde: Mikrostrukturen und Schichtsysteme prüfen, Materialprüfung 38. Jahrgang, Carl Hanser Verlag, München, 1996
- [Mart41] A. J. P. Martin, R. L. M. Syngé: Biochem. 35 (1941) 1358
- [Mear76] Patrick Mears: Membrane Separation Processes, Elsevier scientific publishing company, Niederlande, ISBN 0-444-41352-9, 1976
- [Naka84] T. Nakano, Y. Kasama, Y. Ohki, K. Yahagi: Effect of Carrier Gas on Structure of Plasma Polymerized Tetrafluorethylene Films, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 83
- [Pont56] Du Pont de Nemours, DBP 1049582, 1956
- [Raut81] Robert Rautenbach: Membrantrennverfahren, Frankfurt/Main, Salle, ISBN 3-7935-5507-0, 1981
- [Reid86] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Company, USA, ISBN 0-07-051799-1, 1986
- [Rice76] D. F. O'Kane, D. W. Rice: Preparation and Characterization of Glow Discharge Fluorocarbon-Type Polymers, Marcel Dekker, Inc., New York, ISBN 0-8247-6511-7, 1976
-

-
- [Ryan95] M. R. Ryan, J. L. C. Fonseca, S. Tasker, J. P. S. Badyal: Plasma Polymerization of Sputtered Polytetrafluoroethylene, J. Phys. Chem. 99 (1995) 7060
- [Schl84] E.-U. Schlünder: Einführung in die Stoffübertragung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, ISBN 3-13-657401-X, 1984
- [Scho95] W.K. Schomburg, W. Bacher, W. Bier, B. Büstgens, J. Fahrenberg, C. Goll, D. Maas, W. Menz, D. Seidel: Fabrication of Microfluidic Devices by Thermoplastic Molding and Diaphragm Transfer, Vortrag und Proceedings des International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 12. -17.11.95 in San Francisco, ASME Dynamic Systems and Control Division DSC 57-2 (1995) 951 - 956
- [Scho98] W.K. Schomburg, R. Ahrens, W. Bacher, C. Goll, S. Meinzer, A. Quinte, "AMANDA - Low-Cost Production of Microfluidic Devices", wird veröffentlicht im Transducers'97 Special Volume von Sensors and Actuators, Elsevier
- [Schr72] Schreyer G.: Konstruieren mit Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München, ISBN 3-446-11473-4, 1972
- [Schw90] F. R. Schwarzl: Polymermechanik, Springer Verlag, Berlin, ISBN 3-540-51965-3, 1990
- [Simo61] J.P. Simons, A.J. Yarwood, Production and properties of di-fluorocarbene, Natur 192 (1961) 943/4
- [Snyd79] L. R. Snyder, J. J. Kirkland: Introduction to modern liquid chromatographie, John Wiley & sons, Inc. , New York, ISBN 0-471-03822-9, 1979
- [Steil91] W.Steinhilper, R. Röper: Maschinen- und Konstruktionselemente, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-53395-8, 1991
- [Steu74] R. Steudel: Chemie der Nichtmetalle, De Gruyter, Berlin, ISBN 3-11-003630-4, 1974
- [Truc83] E. Truckenbrodt: Lehrbuch der angewandten Fluidmechanik, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-12407-1, 1983
- [Tswe03] M. Tswett: Trav. Soc. Naturalistes Varsovie, Biol. Sec. 14, 6 (1903)
- [Ullm95] Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, VCH, Weinheim, ISBN 3-527-20138-6, 1995
- [VDI73] VDI/VDE-Richtlinien 2480, Werkstoffe in der Feinwerktechnik, Polytetrafluorethylen, 1973
- [Veit91] W. R. Veith: Diffusion in and through polymers, Oxford Univ. Press, New York, ISBN 3-446-15574-0, 1991
- [Vinc67] W. G. Vincenti, C. H. Kruger: Introduction to Physical Gas Dynamics, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967
- [Vict94] Informationsmaterial der Fa. VICTREX GmbH zu PEEK, 1994
- [Wels92] K. Welsch: Gaspermeation, Dissertation der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1992
-

[Yosh92] Yoshihito Osada, Tsutomu Nakagawa: Membrane Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., USA, ISBN 0-8247-8694-7, 1992

[Zier90] J. Zierp: Grundzüge der Strömungslehre, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-56385-7, 1990