



# Analyse der Porendurchmesser von Mehrschichtfiltermitteln

\* A. Jena, K. Gupta

Die Porenstrukturen der einzelnen Schichten von Mehrschicht-Filtermitteln unterscheiden sich im Regelfall deutlich voneinander. Durch die üblicherweise angewendeten Methoden wie die Quecksilber-Eindring-Porosimetrie oder die einfache Durchströmungs-Porometrie (mit Strömungsrichtung senkrecht zur Filtermittelfläche) können die einzelnen Schichten nicht gesondert charakterisiert werden. Im Folgenden wird ein neuartiges Verfahren beschrieben, mit dem es möglich ist, die Porenstrukturen der einzelnen Schichten eines solchen Filtermittels zu vermessen. Die Porenstruktur eines zweischichtigen Filtermittels wurde vergleichend mittels Quecksilber-Eindring-Porosimetrie, konventioneller Durchströmungs-Porometrie und dem neuen Verfahren, der Querströmungs- oder x-y-Ebenen-Porometrie, untersucht.

## 1. Einleitung

Aus mehreren Schichten bestehende Filter, wie z.B. Kombinationen aus Membranen und Stützsichten, werden zunehmend und in einer Vielzahl von Einsatzgebieten verwendet. Das Rückhaltevermögen und die Druckverlust-Charakteristik derartiger Filter werden durch die Poreneigenschaften der einzelnen Schichten bestimmt. Die Kenntnis der Poreneigenschaften der Schichten ist von großer Bedeutung für die Konstruktion von Filtern und die Vorausberechnung der Filtrationseigenschaften. Mit Hilfe mikroskopischer Methoden ist es zwar möglich, die Porenstruktur der einzelnen Schichten zu bestimmen, jedoch sind diese Methoden zeitaufwändig, kompliziert und teuer. Darüberhinaus ist die jeweils ausgewertete Probenfläche zu

klein, um für die praxisbezogene Betrachtung repräsentativ zu sein. Mit Methoden wie der Quecksilberporosimetrie und der konventionelle Porometrie ist es nicht möglich, die Porenstrukturen der einzelnen Schichten separat zu bestimmen. Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, die Poreneigenschaften jeder der Schichten einzeln zu bestimmen und es werden die Ergebnisse vorgestellt, die damit bei der Untersuchung eines Zwei-Schicht-Filtermittels gewonnen wurden.

## 2. Methoden

### 2.1. Porosimetrie

Bei dieser Methode ist die Probe von einem Quecksilberbad umschlossen. Der Druck, unter dem das Quecksilber steht, wird erhöht, um dieses in die Poren der Probe hineinzuzwingen. Der dafür bei einem bestimmten Porendurchmesser  $D$  erforderliche Druck ist gegeben [1] durch die Beziehung

$$p = -4 \sigma \cos \theta / D \quad (1)$$

wobei  $p$  der auf das Quecksilber wirkende Differenzdruck ist,  $\sigma$  die Oberflächenspan-

nung des Quecksilbers repräsentiert und  $\theta$  den Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Probe. Gemessen wird die bei jeweils einem bestimmten Druck durch das Eindringen von Quecksilber in die Porenstruktur der Probe hervorgerufene Änderung des außerhalb der Poren verbleibenden Quecksilbervolumens. Das Porenvolumen wird aus der insgesamt möglichen Volumenänderung bestimmt, die Porengrößenverteilung aus der Abhängigkeit der Volumenänderung vom (Differenz-) Druck. Demzufolge werden in erster Linie die Poreneigenschaften der gesamten Filtermittelstruktur und nicht diejenigen der einzelnen Schichten gemessen.

### 2.2. Durchströmungs-Porometrie

Bei dieser Methode wird die Probe mit einer benetzenden Flüssigkeit gesättigt. Auf die frei durchströmbar eingespannte Probe wird einseitig der Druck eines inerten Gases aufgebracht. Mit der Erhöhung des Gasdruckes wird die Flüssigkeit aus den Poren herausgedrückt, so daß sich mit zunehmender Anzahl flüssigkeitsfreier Poren der die Probe durchströmende Gasvolumenstrom erhöht (Abb. 1).

Der Gasdruck  $p$  (Differenzdruck zwischen beiden Seiten der Probe), der erforderlich ist, um die Flüssigkeit aus einer Pore des Durchmessers  $D$  heraus zu verdrängen, wird nach einer Glg. (1) analogen Beziehung berechnet, wobei nun jedoch das negative Vorzeichen durch ein positives zu ersetzen ist [2]. Für benetzende Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung gilt:  $\theta \approx 0$  [3].

Der größte Porendurchmesser, der im Folgenden noch definierte Porendurchmesser für den mittleren Volumenstrom (mean flow pore diameter) und die Porengrößenverteilungen werden aus den Volumenstrom-über-Differenzdruck-Verläufen jeweils für eine anfänglich flüssigkeitsgesättigte („nasse“) und für eine trockene Probe berechnet. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf einen zunehmenden Differenzdruck. Die Durchströmungskurve bei anfänglich nasser

\* Dr. Akshaya Jena und  
Dr. Krishna Gupta  
Porous Materials, Inc., 83 Brown Road,  
Ithaca, NY 14850, USA  
Tel. (001+607) 257-5544  
Fax (001+607) 257-5639

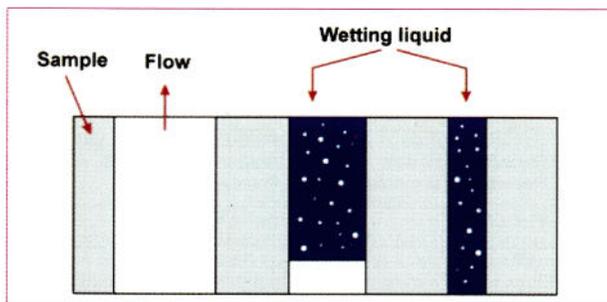


Abb. 1: Grundprinzip der Durchströmungs-Porometrie  
sample = Probe, Flow = Gasvolumenstrom, Wetting Liquid = benetzende Flüssigkeit, Gas under pressure = unter Druck stehendes Gas

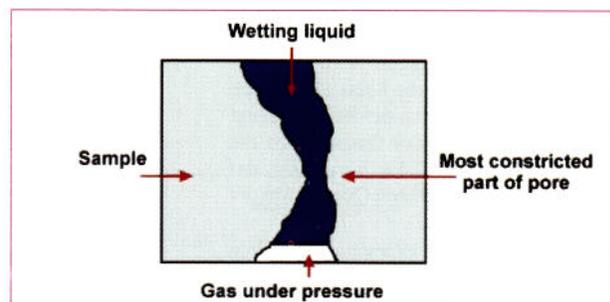


Abb. 2: Pore mit nicht konstantem Durchmesser  
Sample = Probe, Wetting liquid = benetzende Flüssigkeit, Most constricted part of the pore = engster Querschnitt der Pore

Probe wird häufig als wet flow, die für die trockene Probe als dry flow bezeichnet. Der größte Porendurchmesser ergibt sich aus demjenigen (Differenz-)Druck, bei dem der Gasvolumenstrom bei „nasser“ Probe (wet flow) erstmals von Null verschieden ist. Der Porendurchmesser für den mittleren Volumenstrom (mean flow pore diameter; vergl. Abb. 8!) ergibt sich aus demjenigen Differenzdruck, bei dem die Kurve der „nassen“ Durchströmung (wet flow) diejenige (fiktive) Kurve schneidet, die sich aus jeweils den halben Werten der Volumenstrom-über-Differenzdruck-Funktion für die trockene Durchströmung (bzw. aus dem dry flow) als sogenannte half-dry curve ergibt. (Half-dry steht also nicht für „halb trocken“, sondern für „Hälfte des Wertes aus der trockenen Durchströmung“ bzw. „halbiert trocken“.) Die Porengrößen-Verteilung wird als Verteilungsfunktion  $f$  aus den Volumenstrom-über-Druck-Verläufen  $F_i(p)$  für die „nasse“ (wet, Index w) und für die trockene (dry, Index d) Durchströmung folgendermaßen als Differentialquotient berechnet:

$$f = \frac{d \left[ 100 \cdot \left( \frac{F_w(p)}{F_d(p)} \right) \right]}{dD} \quad (2)$$

Der Quotient

$$\left( \frac{F_w(p)}{F_d(p)} \right)$$

wird dabei aus den Gasvolumenstrom-Werten für jeweils den gleichen Differenzdruck  $p$  gebildet.

### 2.3. Die x-y-Ebenen-Durchströmungs-Porometrie zur Bestimmung der Porenstruktur der einzelnen Schichten

Diese Methode beruht auf dem Prinzip der oben beschriebenen Durchströmungs-Porometrie. Es sei zunächst eine Pore mit über die Länge bzw. den Durchströmungsweg veränderlichem Durchmesser betrachtet (Abb. 2). Gemäß Gleichung (2) ist der Druck zu Verdrängung der Flüssigkeit aus der Pore über die Länge nicht konstant und erreicht sein Maximum an der Stelle der stärksten Einschnürung. Erst beim Erreichen dieses maximalen Wertes für den Differenzdruck wird die Flüssigkeit durch das Gas vollständig aus der Pore gedrängt und eine Strömung des Gases durch die Pore wird möglich. Es wird also der Durchmesser am kleinsten Querschnitt der Pore bestimmt.

Für die weitere Betrachtung sei ein Zweischicht-Filter angenommen, wobei Schicht Nr. 1 deutlich größere Poren als Schicht Nr. 2 haben soll. Bei der konven-

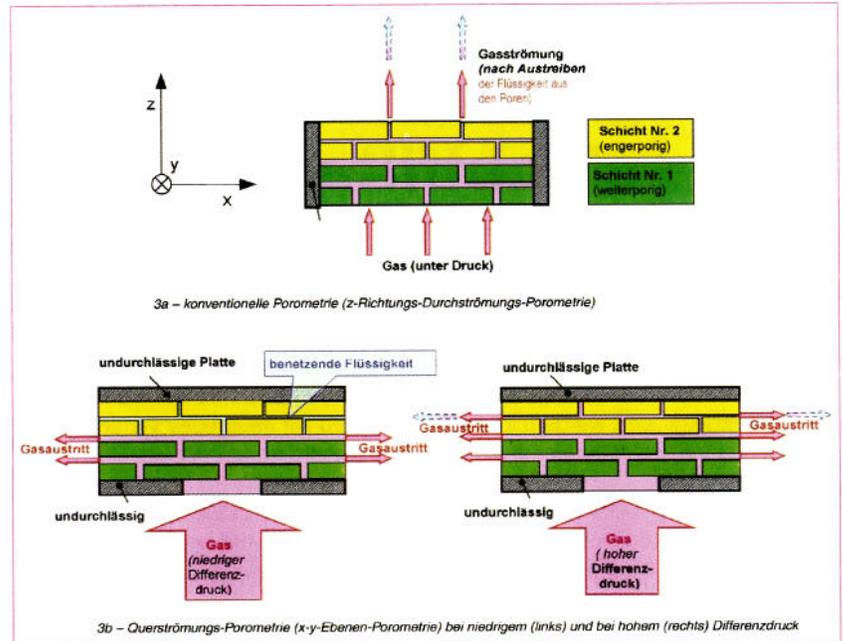


Abb. 3: Schematische Darstellung der Grundprinzipien der verschiedenen Arten der Durchströmungs-Porometrie

tionellen (z-Richtungs-) Durchströmungs-porometrie wird die Probe so eingespannt, daß die Durchströmung ausschließlich in Richtung der Normalen zur Probenoberfläche, also in z-Richtung erfolgt (Abb. 3a). Da die Poren von Schicht Nr. 2 viel kleiner als diejenigen von Schicht Nr. 1 sind, stellen die Poren von Schicht Nr. 2 Verengungen dar, die den Widerstand gegen das Herausdrängen der Flüssigkeit bestimmen, und die folglich bei der z-Richtungs-Durchströmungs-porometrie gemessen werden. Mit der z-Richtungs-Durchströmungs-porometrie werden also die Merkmale des relativ engeren Porensystems der Schicht Nr. 2 erfaßt.

Bei der in Abb. 3b dargestellten Art der Einspannung der Probe strömt das Gas in der x-y-Ebene senkrecht zur Oberflächen-normale der Probe, also quer zur Richtung der Durchströmung bei der Filtration im praktischen Einsatz (= z-Richtung). Bei steigendem Druck verdrängt das Gas zunächst die Flüssigkeit aus der gröberporigeren Schicht Nr. 1 und strömt durch die dadurch freiwerdenden Poren. Bei weiterer Erhöhung des Gas(differenz)-druckes wird dann schließlich auch die

Flüssigkeit aus der feinerporigen Schicht Nr. 2 verdrängt, so daß auch deren Poren für den Gasstrom durchlässig werden. Die Auswertung der Druck-Volumenstrom-Verläufe ermöglicht es daher bei dieser Art der Probeneinspannung, die Porensysteme der einzelnen Schichten getrennt zu charakterisieren.

### 3. Meßgerät zur Analyse des Porendurchmessers

Die konstruktive Ausführung der Probenaufnahmen für die beiden in Abb. 3 im Prinzip dargestellten Methoden ist aus den Abbildungen 4 und 5 zu ersehen; das von PMI für die x-y-Ebenen-Porometrie entwickelte Laborgerät ist in Abb. 6 dargestellt. Dieses vollautomatisiert arbeitende Gerät weist eine Reihe innovativer Merkmale auf und enthält Komponenten nach dem Stand der Technik.

Dadurch wird gewährleistet, daß die Messungen genau und zuverlässig sind [3]. Die hohe Genauigkeit der Meßergebnisse wird aus der Tabelle 1 ersichtlich. Die mit dem PMI-Porometer ermittelten Porendurchmesser von nach dem

Material	Porendurchmesser in $\mu\text{m}$ gemäß Bestimmung mit dem Rasterelektronenmikroskop	Porendurchmesser in $\mu\text{m}$ , bestimmt mit dem PMI-Porometer
poröse Edelstahlplatte	$81,7 \pm 5,2$	$86,7 \pm 4,1$
Polycarbonat-Membran	$4,5 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,1$

Tabelle 1: Vergleich der elektronenmikroskopisch und x-y-porometrisch ermittelten Porendurchmesser der Einzelschichten eines zweischichtig aufgebauten Filters

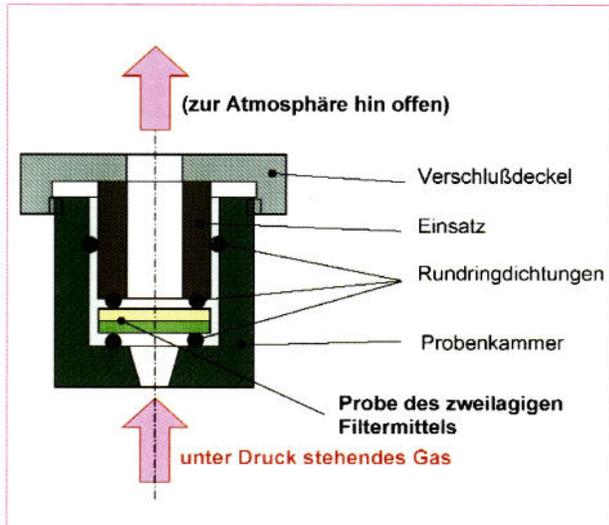


Abb. 4: Konstruktive Ausführung der Probenaufnahme bei auf z-Richtung beschränkter Durchströmung

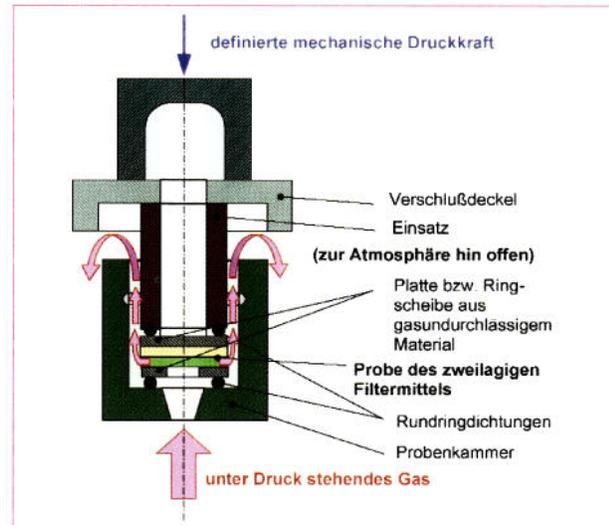


Abb. 5: Probenaufnahme zur Beschränkung der Durchströmung der Probe auf die x-y-Ebene

Ätzverfahren hergestellten perforierten Edelstahlplatten und von Polycarbonatmembranen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von rasterelektronenmikroskopischen Porengrößenmessungen an den gleichen Proben (siehe Tabelle 1).

#### 4. Meßergebnisse an Zweischicht-Filtermitteln

Untersucht wurde ein Zwei-Schichten-Filtermittel mittels Quecksilber-Porosimetrie, konventioneller Porometrie (Durchströmung in z-Richtung) und x-y-Ebenen-Porometrie (Durchströmung in x- und y-Richtung). Abbildung 6 stellt das erfaßte Porenvolumen des Filtermittels als Funktion des Porendurchmessers dar, wie sie sich aus der Quecksilber-Porosimetrie ergibt. Demnach gibt es lediglich eine Klasse von Poren bei etwa 30 bis 60 µm;

die Beiträge von Poren außerhalb dieses Bereiches zum Porenvolumen sind vernachlässigbar. Noch deutlicher wird dies in Abbildung 7, in der die Porenvolumen-Verteilung als Funktion des Porendurchmessers aufgetragen ist. Eine Aufschlüsselung nach den Beiträgen der beiden unterschiedlich strukturierten Schichten zum Porenvolumen ist demnach über die Quecksilber-Porosimetrie nicht möglich.

Typische Ergebnisse, wie man sie unmittelbar aus der (konventionellen) Durchströmungs-Porometrie erhält, sind in Abbildung 8 dargestellt. Diese Abbildung enthält drei Graphen für den Volumenstrom über dem jeweils anliegenden Differenzdruck. Die „trockene“ Kurve (dry curve) ergibt sich für die Durchströmung einer trockenen Probe; die „nasse“ Kurve (wet curve) für die Durchströmung

einer anfangs flüssigkeitsgesättigten Probe. Die „halbierte trockene“ Kurve (half-dry curve) wird aus der „trockenen“ Kurve durch Halbierung ihrer Volumenstrom-Funktionswerte berechnet und gibt so für einen jeweiligen Differenzdruck die Hälfte des bei der Durchströmung der trockenen Probe gemessenen Volumenstromes an. Der (Differenz-)Druck, bei dem sich bei ansteigendem Differenzdruck während der Messung die „nasse“ Kurve (wet curve) erstmals von der x- bzw. Druck-Achse entfernt – bei dem der gemessene Volumenstrom also erstmals von Null verschieden ist –, liefert (über Gleichung (2)) den größten Porendurchmesser. Den zugehörigen Differenzdruck bezeichnet man als Blaspunkt-Druck (bubble point pressure), das Ereignis des erstmaligen Hindurchtretens des Gases durch die Probe als Blaspunkt bzw. bubble point.

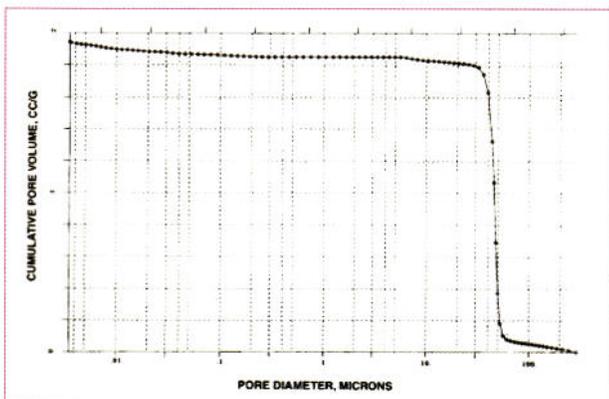


Abb. 6: Kumulatives probenmassenspezifisches Porenvolumen als Funktion des Porendurchmessers (im Sinne eines massenbezogenen Rückstands-Summenvolumens (mass related cumulative sum of volume of oversize objects))  
Ordinate: CUMULATIVE PORE VOLUME, CCG = Kumulatives Porenvolumen, cm<sup>3</sup>/g, Abzisse: PORE DIAMETER, MICRONS = Porendurchmesser, µm

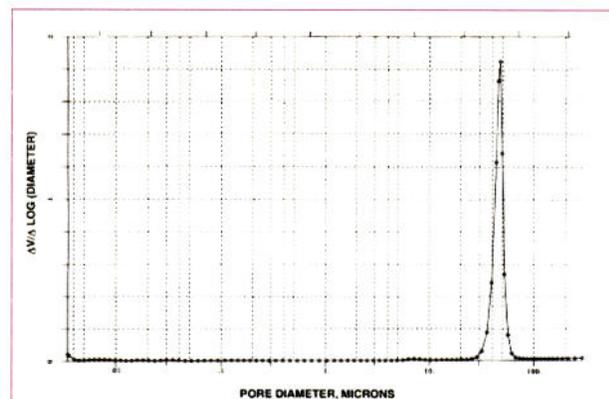


Abb. 7: Porenvolumen-Verteilung als Funktion des Porendurchmessers  
Ordinate:  $\Delta V / \Delta \text{LOG (DIAMETER)} = \Delta V / \Delta (\log [\text{Porendurchmesser}])$   
Abzisse: PORE DIAMETER, MICRONS = Porendurchmesser, µm



# Analyse der Porendurchmesser von Mehrschichtfiltermitteln

\* A. Jena, K. Gupta

Die Porenstrukturen der einzelnen Schichten von Mehrschicht-Filtermitteln unterscheiden sich im Regelfall deutlich voneinander. Durch die üblicherweise angewendeten Methoden wie die Quecksilber-Eindring-Porosimetrie oder die einfache Durchströmungs-Porometrie (mit Strömungsrichtung senkrecht zur Filtermittelfläche) können die einzelnen Schichten nicht gesondert charakterisiert werden. Im Folgenden wird ein neuartiges Verfahren beschrieben, mit dem es möglich ist, die Porenstrukturen der einzelnen Schichten eines solchen Filtermittels zu vermessen. Die Porenstruktur eines zweischichtigen Filtermittels wurde vergleichend mittels Quecksilber-Eindring-Porosimetrie, konventioneller Durchströmungs-Porometrie und dem neuen Verfahren, der Querströmungs- oder x-y-Ebenen-Porometrie, untersucht.

## 1. Einleitung

Aus mehreren Schichten bestehende Filter, wie z.B. Kombinationen aus Membranen und Stützsichten, werden zunehmend und in einer Vielzahl von Einsatzgebieten verwendet. Das Rückhaltevermögen und die Druckverlust-Charakteristik derartiger Filter werden durch die Poreneigenschaften der einzelnen Schichten bestimmt. Die Kenntnis der Poreneigenschaften der Schichten ist von großer Bedeutung für die Konstruktion von Filtern und die Vorausberechnung der Filtrationseigenschaften. Mit Hilfe mikroskopischer Methoden ist es zwar möglich, die Porenstruktur der einzelnen Schichten zu bestimmen, jedoch sind diese Methoden zeitaufwändig, kompliziert und teuer. Darüberhinaus ist die jeweils ausgewertete Probenfläche zu

klein, um für die praxisbezogene Betrachtung repräsentativ zu sein. Mit Methoden wie der Quecksilberporosimetrie und der konventionelle Porometrie ist es nicht möglich, die Porenstrukturen der einzelnen Schichten separat zu bestimmen. Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, die Poreneigenschaften jeder der Schichten einzeln zu bestimmen und es werden die Ergebnisse vorgestellt, die damit bei der Untersuchung eines Zwei-Schicht-Filtermittels gewonnen wurden.

## 2. Methoden

### 2.1. Porosimetrie

Bei dieser Methode ist die Probe von einem Quecksilberbad umschlossen. Der Druck, unter dem das Quecksilber steht, wird erhöht, um dieses in die Poren der Probe hineinzuzwingen. Der dafür bei einem bestimmten Porendurchmesser  $D$  erforderliche Druck ist gegeben [1] durch die Beziehung

$$p = -4 \sigma \cos \theta / D \quad (1)$$

wobei  $p$  der auf das Quecksilber wirkende Differenzdruck ist,  $\sigma$  die Oberflächenspan-

nung des Quecksilbers repräsentiert und  $\theta$  den Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Probe. Gemessen wird die bei jeweils einem bestimmten Druck durch das Eindringen von Quecksilber in die Porenstruktur der Probe hervorgerufene Änderung des außerhalb der Poren verbleibenden Quecksilber Volumens. Das Porenvolumen wird aus der insgesamt möglichen Volumenänderung bestimmt, die Porengrößenverteilung aus der Abhängigkeit der Volumenänderung vom (Differenz-) Druck. Demzufolge werden in erster Linie die Poreneigenschaften der gesamten Filtermittelstruktur und nicht diejenigen der einzelnen Schichten gemessen.

### 2.2. Durchströmungs-Porometrie

Bei dieser Methode wird die Probe mit einer benetzenden Flüssigkeit gesättigt. Auf die frei durchströmbar eingespannte Probe wird einseitig der Druck eines inerten Gases aufgebracht. Mit der Erhöhung des Gasdruckes wird die Flüssigkeit aus den Poren herausgedrückt, so daß sich mit zunehmender Anzahl flüssigkeitsfreier Poren der die Probe durchströmende Gasvolumenstrom erhöht (Abb. 1).

Der Gasdruck  $p$  (Differenzdruck zwischen beiden Seiten der Probe), der erforderlich ist, um die Flüssigkeit aus einer Pore des Durchmessers  $D$  heraus zu verdrängen, wird nach einer Glg. (1) analogen Beziehung berechnet, wobei nun jedoch das negative Vorzeichen durch ein positives zu ersetzen ist [2]. Für benetzende Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung gilt:  $\theta \approx 0$  [3].

Der größte Porendurchmesser, der im Folgenden noch definierte Porendurchmesser für den mittleren Volumenstrom (mean flow pore diameter) und die Porengrößenverteilungen werden aus den Volumenstrom-über-Differenzdruck-Verläufen jeweils für eine anfänglich flüssigkeitsgesättigte („nasse“) und für eine trockene Probe berechnet. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf einen zunehmenden Differenzdruck. Die Durchströmungskurve bei anfänglich nasser

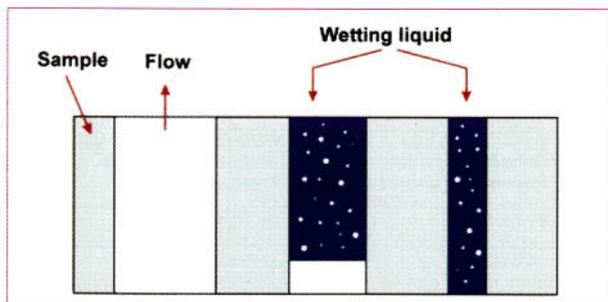


Abb. 1: Grundprinzip der Durchströmungs-Porometrie  
sample = Probe, Flow = Gasvolumenstrom, Wetting Liquid = benetzende Flüssigkeit, Gas under pressure = unter Druck stehendes Gas

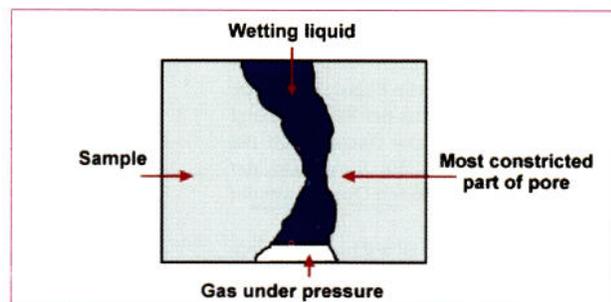


Abb. 2: Pore mit nicht konstantem Durchmesser  
Sample = Probe, Wetting liquid = benetzende Flüssigkeit, Most constricted part of the pore = engster Querschnitt der Pore