

Applikationsspezifische Hydrogelsensoren für die Konzentrationsüberwachung nasschemischer Prozesse

Chancen hydrogelbasierter Prozessmesstechnik

Die Anwender von Reinigungstechnik stehen vor ständig neuen und wachsenden Herausforderungen. Steigende Qualitätsansprüche und zunehmender Kostendruck verlangen ein sicheres Beherrschen der Reinigungsprozesse und deren Steuerung für stabile Sauberkeit. Perspektivisch wird zudem im Zuge des Wandels zur Industrie 4.0 der bestehende Material- und Teilefluss in Fertigungsprozessen um einen durchgängigen Informationsfluss ergänzt, der neben Fertigungsdaten auch die Soll- und Ist-Werte von Prozessparametern sowie Informationen zur deren notwendiger Abstimmung in der Prozesskette enthält. Diese Entwicklungstrends erfordern ein neues Niveau der Prozessüberwachung durch die Online-Messung der qualitätsbestimmenden Prozessparameter. Dazu ist die Nutzung neuer Messprinzipie notwendig, um die Defizite des aktuellen Standes der Prozessmesstechnik zu beseitigen. Diese bestehen zum einen in einer unzureichenden Sensitivität, Selektivität oder Ansprechzeit bezüglich der zu erfassenden, teils neuen Messgrößen. Zum anderen existieren für zeitaufwändige und fehleranfällige Laborverfahren, wie beispielsweise die Titration, keine technisch und wirtschaftlich praktikablen Geräte- und Sensorlösungen für den Online-Anlageneinsatz.

Stimuli-sensitive Hydrogele sind vernetzte, in Wasser quellfähige Polymere, die in Abhängigkeit von physikalischen oder chemischen Umgebungsgrößen definiert und reproduzierbar ihren Quellgrad¹ und ihre Materialparameter ändern [1]. Dieses Phänomen der direkten Wandlung chemischer in mechanische Größen lässt sich als Messprinzip für die Entwicklung einer neuen Klasse von Prozesssensoren zum Überwachen von Stoffkonzentrationen in Flüssigkeiten nutzen [2]. Je nach Zusammensetzung reagieren Hydrogele selektiv auf unterschiedliche Messgrößen, wie beispielsweise den pH-Wert oder die Konzentration von Salzen bzw. Organika (Abbildung 1) [3]. Durch die Funktionalisierung des Polymers, die Co-Polymerisation ver-

¹ Der massebezogene Quellgrad Q_m ist definiert als Quotient aus der Masse des gequollenen und der Masse des ungequollenen Hydrogels.

schiedener Monomere oder den Aufbau interpenetrierender Polymernetzwerke ist darüber hinaus eine gezielte messgrößenspezifische Sensibilisierung für unterschiedliche Applikationsfelder möglich [4], [5], [6].

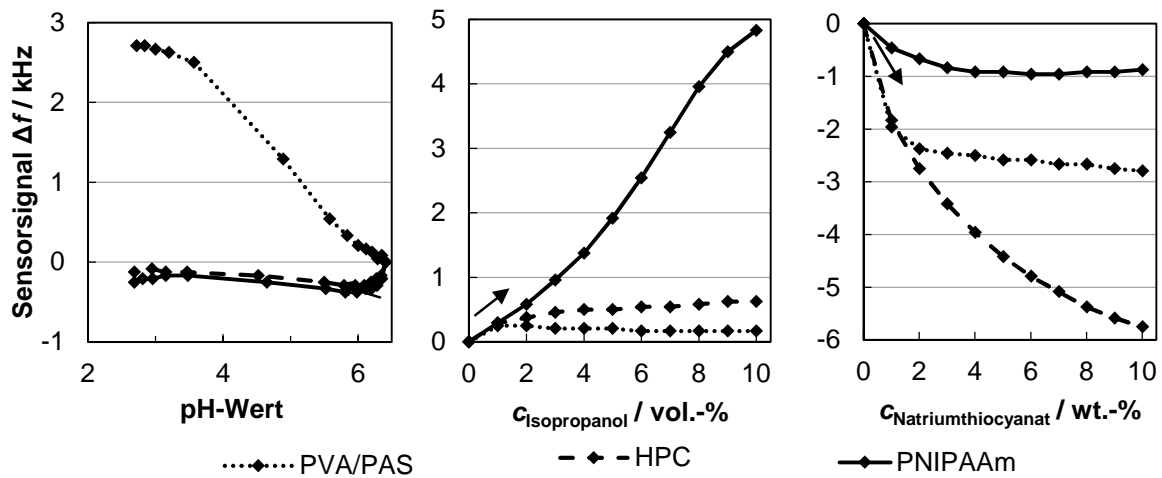


Abbildung 1: Sensitivität und Selektivität der Hydrogele PVA/PAS, HPC und PNIPAAm bezüglich unterschiedlicher Messgrößen

Die speziellen Eigenschaften polymerer Hydrogele und die beim Online-Einsatz in Prozessbädern gestellten Anforderungen an Messgenauigkeit, Ansprechzeit und Zuverlässigkeit erfordern einen applikationsspezifischen Sensorentwurf. Dieser wurde erstmals exemplarisch für die Applikation „Konzentrationsüberwachung eines schwach alkalischen Builders in der Oberflächentechnik“ durchgeführt [7]. Der hohe Anspruch dieser Messaufgabe ergibt sich aus der notwendigen Messgenauigkeit ($\Delta c \leq 0,2 \text{ vol.-%}$) im multikomponentigen Badmedium sowie der geforderten, auf gängige Anlagenwartungsintervalle abgestimmten, Zuverlässigkeit ($MTBF \geq 3 \text{ Monate}$) unter Prozessbedingungen. Nachfolgend wird der entwickelte Hydrogelsensor vorgestellt und das Prinzip des systemorientierten, applikationsspezifischen Entwurfs anhand ausgewählter Forschungsergebnisse zur konstruktiv-technologischen Sensorlösung veranschaulicht. Die gewonnenen Erkenntnisse sind Ausgangspunkt für weiterführende Arbeiten zur Entwurfsmethodik und zu innovativen Hydrogelsensoren für andere Applikationen.

Sensorprinzip „Hydrogelbeschichteter Dickenschwinger“

Die Quellkinetik von Hydrogelen lässt sich durch Gl. 1 [8] als Diffusionsprozess beschreiben. Mit typischen Diffusionskonstanten in der Größenordnung von $D \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [2] folgt,

dass die für den Prozesseinsatz geforderte Ansprechzeit² von $t_a \leq 60$ s Hydrogelschichten mit einer Dicke von $d_{gequollen} \leq 17$ μm erfordert³.

$$V = V_{gequollen} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + V_0 \quad (1)$$

$$\tau = (4d_{gequollen}^2) / (\pi^2 D)$$

Als Konsequenz muss im Sensor ein hinreichend empfindliches Wandlerprinzip für die Umsetzung der messgrößenabhängigen Schichtdickenänderungen im Submikrometerbereich in ein elektrisches Ausgangssignal genutzt werden. Weitere Anforderungen sind die zuverlässige Funktion in trüben, korrosiven Prozessmedien und die Realisierbarkeit kostengünstiger Gerätelösungen.

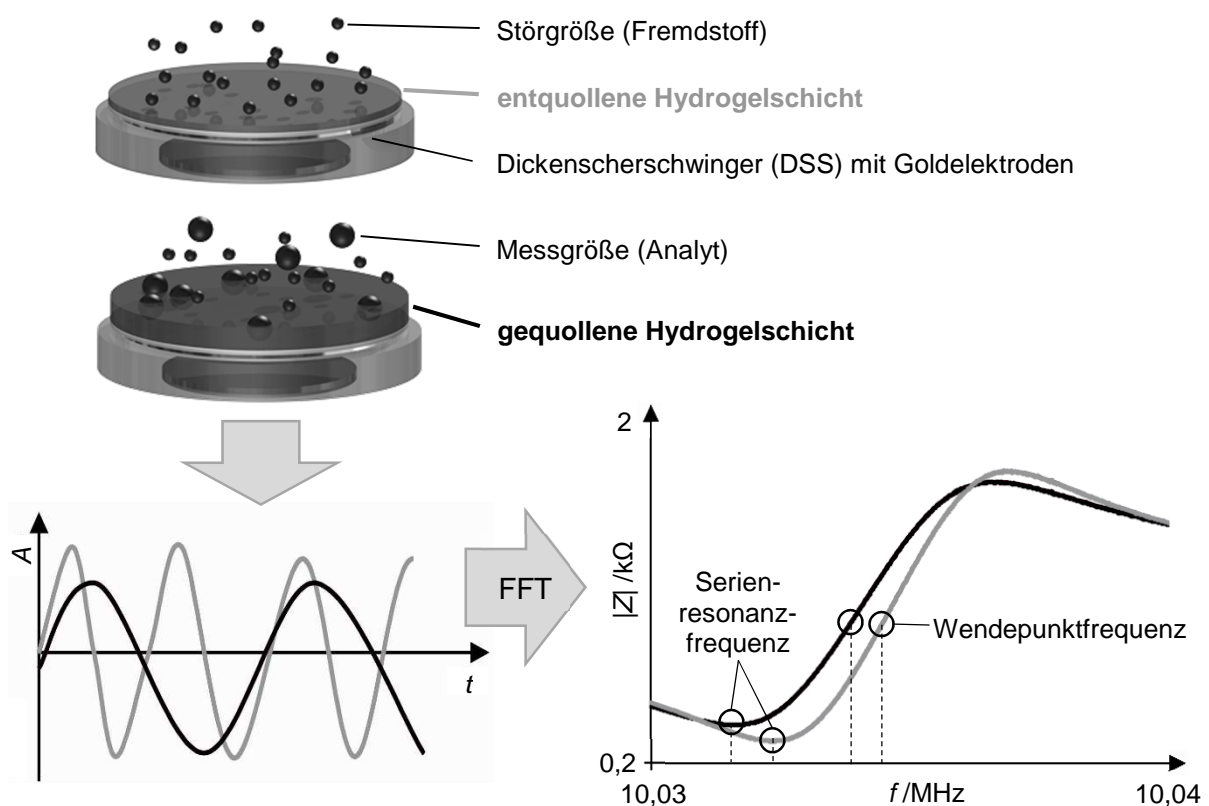


Abbildung 2: Selektives, akustisches Sensorprinzip "Hydrogelbeschichteter Dickenschwinger"

Piezoelektrische Dickenschwinger (DSS) wurden in einer systematischen Analyse des Lösungsfeldes als bestes Wandlerprinzip für Hydrogelsensoren für industrielle Anwendungen ausgewählt [9], [10]. Die Funktionsweise des resultierenden Sensorprinzips ist in Abbildung 2

² Die Ansprechzeit ist die Zeit, die bei einer Sprungantwort des Sensors bis zum Erreichen von 95 % des stationären Signals vergeht.

³ Die Dickenangabe bezieht sich auf einseitig von Flüssigkeit umgebene, flächige Hydrogelfilme.

dargestellt. Der DSS ist eine kreisförmige Quarzscheibe (AT-Schnitt zum Minimieren des Temperatureinflusses) mit beidseitig aufgetragenen, konzentrischen Goldelektroden. Auf dem DSS befindet sich eine im gequollenen Zustand ca. 600 nm dicke Hydrogelschicht, die selektiv auf Konzentrationsänderungen der Messgröße reagiert. Durch ein elektrisches Wechselfeld an den Elektroden lässt sich die Quarzscheibe unter Nutzung des inversen piezoelektrischen Effektes zu resonanten Schwingungen anregen. Der Einfluss des Volumens V , der Masse m und des komplexen Schermoduls G^* der angekoppelten Hydrogelschicht auf die Frequenz und Amplitude der Schwingung wird als Messsignal ausgewertet. Dazu wird das Sensorsignal zunächst durch eine numerische Fourier-Transformation (FFT) von Zeitbereich in den Frequenzbereich transformiert. Anschließend wird aus der messgrößenabhängigen Verschiebung charakteristische Punkte im resultierenden Impedanzspektrum $|Z|(f)$ das Messergebnis c' berechnet [11]. Die entsprechende Messkette des Sensors ist in Abbildung 3 dargestellt.

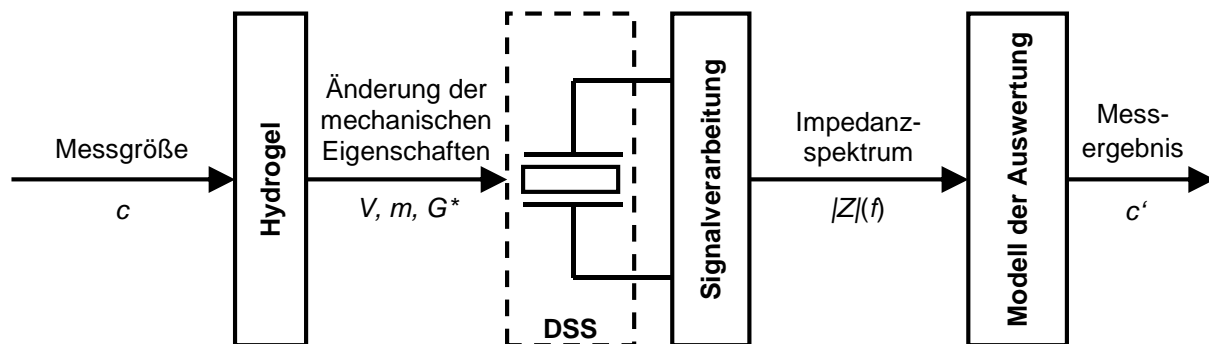


Abbildung 3: Messkette des Hydrogelsensors

Konstruktiv-technologische Prinziplösung

Für Inline- bzw. Atline-Messungen (siehe Gerätekonzepte in Abbildung 7) wurde der in Abbildung 4 dargestellte chemikalienbeständige Tauchsensoren entwickelt. Die notwendige hohe Empfindlichkeit des ausgewählten Wandlerprinzips erfordert verschiedene konstruktive Maßnahmen zum Vermeiden von Störeinflüssen durch die Einspannung des hydrogelbeschichteten DSS. Mechanische Spannungen im Quarzkristall, beispielsweise durch Wärmedehnung, oder Änderungen der Materialeigenschaften der Einspannungselemente beeinflussen das Schwingungsverhalten und verursachen eine Drift des Sensorsignals. Zum Verringern dieser Effekte ist der DSS vollständig elastisch zwischen einem Dichtring aus nicht quellenden Fluorelastomer und einem Leitgummiring zur elektrischen Kontaktierung der Elektroden eingespannt. Als Leitgummi wird ein Silikonring mit vertikal eingearbeiteten Golddrähten verwendet, da dieser im Vergleich zu Graphit-Leitgummi zuverlässiger kontaktiert und kein Kriechverhalten aufweist. Eine weitere Reduktion der Signaldrift ermöglicht die für das Applikationsfeld optimierte Elektrodengeometrie des DSS. Die

vollflächig ausgeführte Frontelektrode schirmt die Quarzscheibe gegen korrosive Medien, wie beispielsweise Laugen, ab.⁴ Die kleinere rückseitige Elektrode begrenzt das elektrische Anregungsfeld auf die Quarzmitte, um die Schwingungsamplitude am Rand im Bereich der Einspannung zu minimieren.

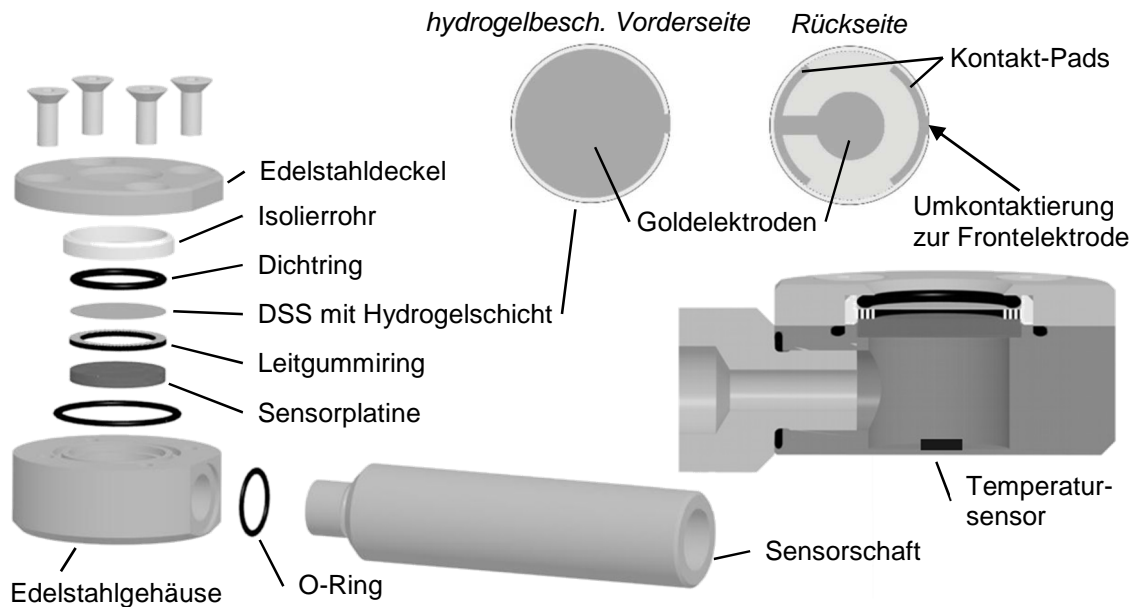


Abbildung 4: Konstruktive Lösung des Dickenschwingers und Sensorkopfes

Durch diese konstruktiven Maßnahmen konnte die Zuverlässigkeit des Hydrogelsensors im Dauerversuch unter Prozessbedingungen (zyklische Konzentrationswechsel über 6 Wochen) signifikant verbessert werden. Die noch verbleibende Drift lässt sich durch ein angepasstes Modell der Auswertung, das geeignete Merkmale des Impedanzspektrums für die Messwertverarbeitung nutzt, weiter reduzieren. An Stelle der bei Dickenschwängern meist ausgewerteten Serienresonanzfrequenz (siehe Abbildung 2) wird die Verschiebung der Wendepunktfrequenz als weniger driftbehaftete Eingangsgröße des Modells der Auswertung verwendet. In Kombination mit der Korrektur des Temperatureinflusses auf Basis der Daten des im Sensorkopf integrierten Temperatursensors (siehe Abbildung 4) wurde die verbleibende konstruktiv bedingte Messwertdrift der optimierten Sensorlösung im Laborversuch auf maximal 100 Hz/Woche⁵ verringert. Für die Beispielapplikation der Reinigerkonzentrationsüberwachung entspricht dies einer Messabweichung von ca. 0,16 vol.-%.

⁴ Hydrogele zeichnen sich als kovalent vernetzte Polymere durch eine überwiegend gute chemische Beständigkeit aus und können je nach Hydrogeltyp in nicht oxidierend wirkenden Säuren, Laugen oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

⁵ Mit der Arbeitsfrequenz des DSS von 10 MHz ergibt sich eine relative, durch die konstruktiv bedingte Drift verursachte Abweichung von 10 ppm pro Woche.

Des Weiteren umfasst das entwickelte Messverfahren eine Zweipunktkalibrierung zum Verringern der systematischen Messabweichung durch nicht konstruktiv bedingte Einflussgrößen. Dazu zählen beispielsweise im Prozessmedium befindliche Löslichkeitsfördernde oder –hemmende Ionen der Hofmeister-Reihe, die eine Verschiebung des Hydrogelquellgrades bewirken. Die jeweils sensor- und badspezifischen Kalibrierdaten werden in dem auf der Sensorplatine befindlichen EEPROM direkt im Sensorkopf gespeichert. Dies ermöglicht einen einfachen Wechsel vorkalibrierter Hydrogelsensoren am Prozessmessgerät.

Neben der optimierten konstruktiven Lösung und einer an die spezifischen Eigenschaften des Sensorprinzips angepassten Messwertverarbeitung bedarf es für die Produktentwicklung von Hydrogelsensoren einer neuen Fertigungstechnologie. Der funktionsbestimmende Fertigungsschritt ist das Aufbringen der Hydrogelschicht auf die als Kaufteile erhältlichen Dickenschwinger. Die besten Beschichtungsergebnisse hinsichtlich Homogenität und Reproduzierbarkeit wurden mit der Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) erzielt. Bei diesem Verfahren wird das in einem flüchtigen Lösungsmittel⁶ gelöste Polymer auf den DSS aufgeschleudert und die getrocknete Schicht anschließend vernetzt. Daraus ergeben sich als spezielle Anforderungen für die Hydrogelsynthese, dass das Polymer(-gemisch) in einem geeigneten Lösungsmittel löslich sein muss und die Vernetzung im trockenen Zustand abläuft. Auf Grund dieser Randbedingungen lassen sich die notwendigen dünnen Hydrogelschichten nicht durch die häufig genutzte chemische Vernetzung herstellen. Sie müssen stattdessen thermisch oder strahlenchemisch vernetzt werden, wobei die thermische Vernetzung keine teuren Spezialanlagen erfordert und deshalb als Grundlage für die Technologieentwicklung ausgewählt wurde. Als Elektrodenmaterial für den DSS wird wegen seiner chemischen Beständigkeit und seiner vorteilhaften elektrischen und mechanischen Eigenschaften Gold genutzt. Es ermöglicht jedoch keine hinreichend feste Bindung zur Hydrogelschicht und macht deshalb eine zusätzliche Haftvermittlerschicht notwendig. Für das ausgewählte PVA/PAS Hydrogel wird dazu vor dem Rotationsbeschichtungsschritt ein molekularer Monolayer 11-Mercaptoundecansäure aus einer 1-millimolaren Ethanollösung abgeschieden. Insgesamt ergibt sich damit für die Hydrogelbeschichtung der in Abbildung 5 dargestellte Prozess.

Das bei der Sensorfertigung einzuhaltende Qualitätskriterium ist die für die jeweilige Messaufgabe hinreichende Sensitivität. Diese ergibt sich aus den Ist-Werten der Schichtparameter, die ihrerseits von den Werten der Technologieparameter als Steuergrößen des Beschichtungsprozesses abhängen (Abbildung 5). Erste Fertigungsversuche von Hydrogelsensoren ergaben

⁶ Günstig für eine gleichmäßige Schichtbildung sind Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck. Im Fall des für das Applikationsbeispiel verwendeten Polymersystems PVA/PAS wird Wasser verwendet.

in Bezug auf die für die Beispielapplikation Builderkonzentrationsüberwachung notwendige Sensitivität von 250 Hz/vol.-% eine für die erfolgreiche Produktentwicklung zu geringe Ausbeute von 40 %. Deshalb wurden die Wirkzusammenhänge im Beschichtungsprozess erforscht, um die derzeit zu große Losstreuung zu verringern und die Grundlagen für eine Qualitätslenkung in der Sensorfertigung zu erarbeiten. Wesentliche Ergebnisse sind ein analytisches Modell zur Berechnung und ein Verfahren zur Herstellung definierter Hydrogelschichtdicken mit hinreichend geringer Streuung sowie ein spezielles Vernetzungswerkzeug mit Online-Temperaturüberwachung. Letzteres ist notwendig, da die zeitlich und räumlich inhomogene Temperaturverteilung im Vernetzungssofen durch Korrelationsanalysen und Messungen des räumlichen Temperaturfeldes als Hauptgrund der festgestellten Losstreuung identifiziert wurde. Das Vernetzungswerkzeug ermöglicht das Einhalten der notwendigen engen Toleranzbereiche⁷ für Vernetzungstemperatur und -dauer und gewährleistet somit eine hinreichende und reproduzierbare Sensorempfindlichkeit.

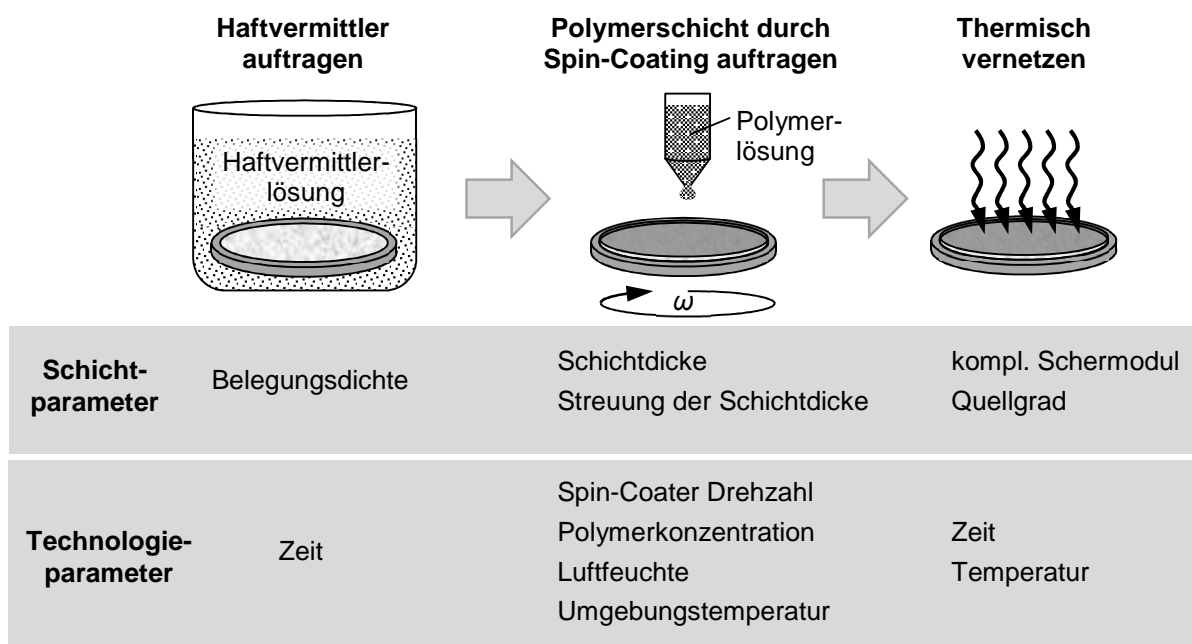


Abbildung 5: Fertigungsprozess und funktionsbestimmende Parameter für die Hydrogelbeschichtung piezo-elektrischer Dickenschwinger

Ergebnisse und zukünftige Forschungsaufgaben

Die entwickelte Sensorlösung erreicht im applikationsrelevanten Konzentrationsbereich die für die Builderüberwachung erforderliche Messgenauigkeit und eine Ansprechzeit von unter 15 s⁸

⁷ Aus dem für PVA/PAS Hydrogel stark nichtlinearen Zusammenhang zwischen Vernetzungstemperatur, -dauer und resultierendem Vernetzungsgrad [12] ergibt sich die Notwendigkeit enger Toleranzbereiche.

⁸ Das Messintervall ist durch die Geräteelektronik auf minimal 15 s beschränkt.

(Abbildung 6). In Zuverlässigkeitsversuchen wurde unter simulierten Prozessbedingungen über einen Zeitraum von sechs Wochen nachgewiesen, dass die maximal zulässige Messabweichung von $\Delta c \leq 0,2 \text{ vol.-%}$ durch eine regelmäßige Kalibrierung des Sensors auch langfristig eingehalten werden kann. Das in Abbildung 7 dargestellte Funktionsmuster eines Inline-Prozessmessgerätes realisiert eine vollautomatische Kalibrierung und ermöglicht dadurch einen autonomen Betrieb ohne Nutzereingriff [13]. Einschränkungen bezüglich des Prozesseinsatzes bestehen in Hinblick auf chemische Einflussgrößen. In Applikationsuntersuchungen mit realen Badproben und unterschiedlichen Verschmutzungsarten wurden zu große Messabweichungen durch den Einfluss einzelner proprietärer Kühlschmierstoffe festgestellt. Durch einen Wechsel des in der Teilverfertigung verwendeten Kühlschmierstoffs ließe sich dieser Mangel in den betroffenen Reinigungsprozessen beseitigen.

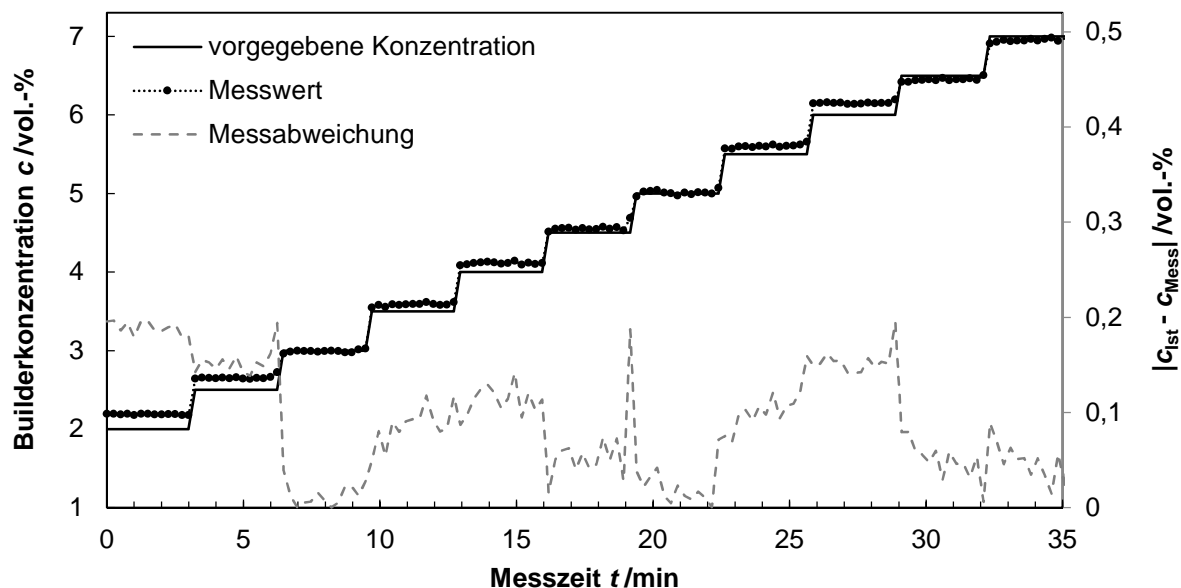


Abbildung 6: Verhalten des entwickelten Hydrogelsensors

Am Beispiel der Builderkonzentrationsüberwachung wird deutlich, dass das häufig publizierte Vorgehen der Auswahl eines Hydrogels mit einer zur Messgröße passenden Sensitivität und eines Wandlerelement zur Erzeugung des elektrischen Ausgangssignals für die Entwicklung produktfähiger Hydrogelsensoren zu kurz greift. Vielmehr ist eine applikationsspezifisch optimale Abstimmung von Synthese und Eigenschaften des Hydrogels, Konstruktion, Messwertverarbeitung und Fertigungstechnologie die Voraussetzung für den erfolgreichen Entwurf innovativer Hydrogelsensoren für industrielle Anwendungen. Abbildung 7 veranschaulicht zusammenfassend das Lösungsfeld des Sensorentwurfs für die ausgewählte Applikation der Builderkonzentrationsmessung, deren spezifische Anforderungen sich aus dem zu überwachenden Prozess und dem Messgerätekonzept ergeben.

Ausgehend von diesen an einem ersten Applikationsbeispiel gewonnenen Erkenntnissen sind zukünftig Hydrogelsensoren für andere industrielle Anwendungen zu entwickeln. Forschungsziel ist dabei das Erarbeiten einer verallgemeinerten Entwurfsmethodik für die systematische Produktentwicklung einer neuen Generation hydrogelbasierter Prozessmesstechnik.

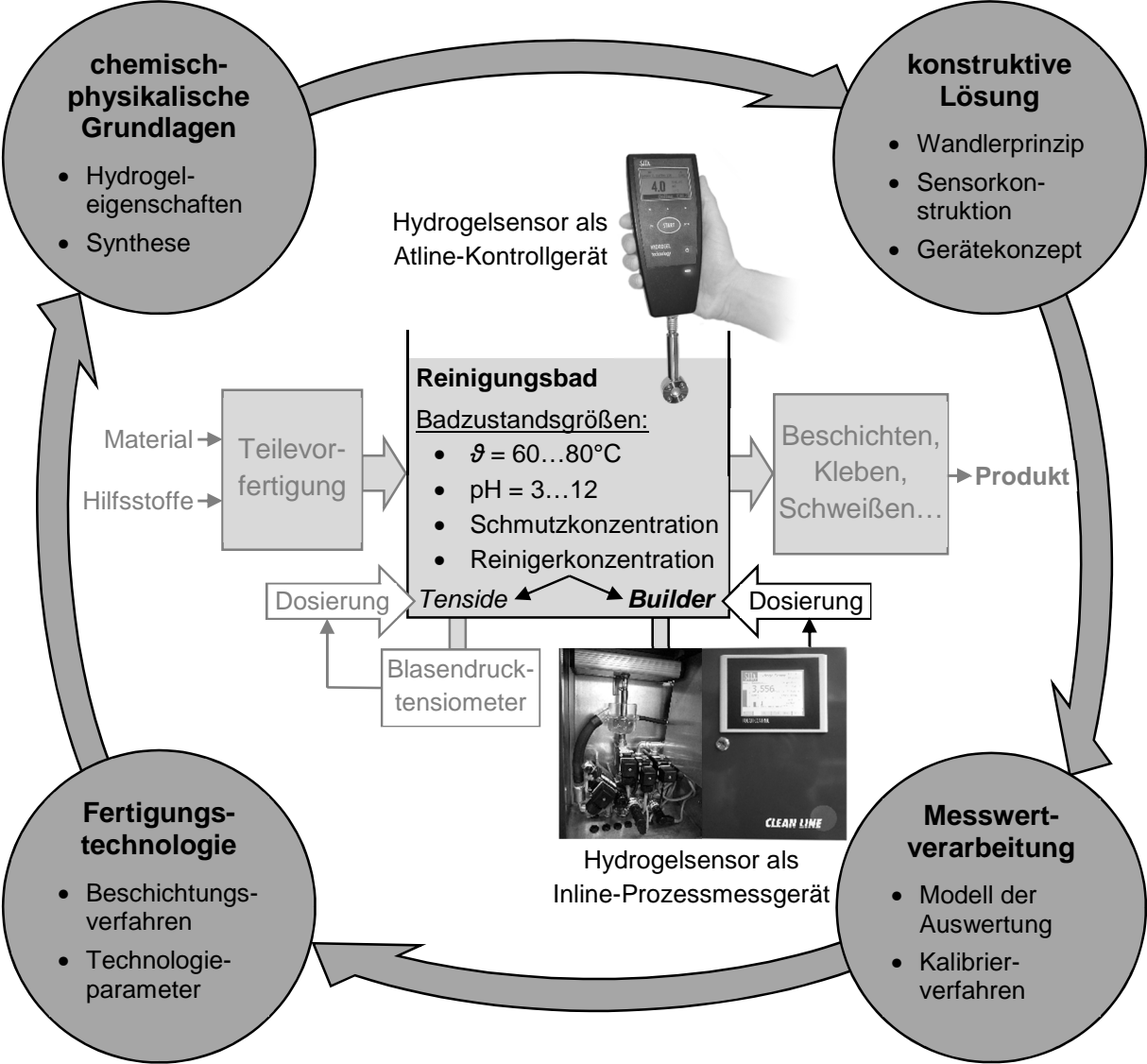


Abbildung 7: Applikationsspezifischer Entwurf von Hydrogelsensoren für industrielle Anwendungen am Beispiel der Builderkonzentrationsüberwachung in der Oberflächentechnik

Danksagung

Die aktuellen Forschungsarbeiten werden durch ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes unterstützt. Im Rahmen des von der EU (ERDF, European Regional Development Funds) und dem Freistaat Sachsen geförderten Verbundforschungsprojektes „Prozessmesstechnik zur Badüberwachung in der Oberflächentechnik mittels Hydrogelsensoren“ wurden die Grundlagen der präsentierten Sensorlösung erarbeitet. Besonderer Dank gilt den früheren Projektpartnern, der SITA Messtechnik GmbH und der Professur für physikalische Chemie der Polymere, für die über das Projektende im Jahr 2010 hinaus gewährte Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Tokarev, S. Minko: Stimuli-responsive hydrogel thin films, *Soft Matter*, 2009, 5, 511–524, DOI: 10.1039/b813827c
- [2] G. Gerlach, M. Guenther, J. Sorber, G. Suchanek, K.-F. Arndt, A. Richter: Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels, *Sensors and Actuators, B* 111-112, 555-561 (2005), DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.040
- [3] M. Windisch, T. Junghans: Innovative Hydrogel Sensor Solution for Process Monitoring, *ScieConf 2014, Zilina (Slovakia)*, 09.-13.06.2014, ISBN: 978-80-554-0891-0
- [4] M. Windisch, T. Junghans: Hydrogel Sensor Solution for the Selective Concentration Monitoring of Divalent Metal Ions, 15th IMCS 2014, Buenos Aires, 03.2014
- [5] Y. Kanekiyo, M. Sano, R. Iguchi, S. Shinakai: Novel Nucleotide-Responsive Hydrogels Designed from Copolymers of Boronic Acid and Cationic Units and Their Applications as a QCM Resonator System to Nucleotide Sensing, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1302–1310 (2000)
- [6] T. Aoki, M. Kawashima, H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai: Temperature-Responsive Interpenetrating Polymer Networks Constructed with Poly(acrylic acid) and Poly(N,N-dimethylacrylamide), *Macromolecules*, 1994, 27 (4), pp 947–952, DOI: 10.1021/ma00082a010
- [7] M. Windisch, T. Junghans: Hydrogel Sensors for Process Monitoring, *Advances in Science and Technology* 77, 71-76 (2013); DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.77.71
- [8] N. F. Sheppard Jr., M. J. Lesho, P. McNally, A. S. Francomacaro: Microfabricated conductimetric pH sensor, *Sensors and Actuators B* 28, 95-102 (1995), DOI: 10.1016/0925-4005(94)01542-P
- [9] Richter, A. Bund, M. Keller, K.-F. Arndt: Characterization of a microgravimetric sensor based on pH-sensitive hydrogels, *Sensors and Actuators B* 99, 579-585 (2004), DOI: 10.1016/j.snb.2004.01.011
- [10] A. Klemm: Hydrogelsensoren mit elektrischem Wandlerprinzip, Diplomarbeit, TU Dresden, 2010
- [11] C. Behling, R. Lucklum, P. Hauptmann: Response of Quartz Crystal Resonators to Gas and Liquid Analyte Exposure, *Sensors and Actuators A* 68, 388-398 (1998), DOI: 10.1016/S0924-4247(98)00088-0
- [12] K.-F. Arndt, A. Richter, S. Ludwig, J. Zimmermann, J. Kressler, D. Kuckling, H.-J. Adler: Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogels: FT-IR spectroscopic characterization of crosslinking reaction and work at transition point, *Acta Polym.* 1999, 50, 383 – 390,
- [13] M. Windisch: Prozessmesstechnik auf Basis von Hydrogelsensoren für die Badüberwachung in der Photovoltaik- und Halbleiterindustrie, Diplomarbeit, TU Dresden, 2010