

# Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsstipendium

MBFSt-Kennziffer: 3675, Förderperiode: 01.07.2018–30.06.2019

## *Detaillierte Modellierung der Porenbildung bei der Herstellung von porösen Polymermembranen*

Dr.-Ing. Manuel Hopp-Hirschler  
Institut für Chemische Verfahrenstechnik  
Universität Stuttgart

### 1. Einleitung und Zielsetzung

Für die Stofftrennung mittels poröser Polymermembranen ist die Morphologie der Membran (offen-/geschlossenporig, Finger-/Schaumporen, etc.) entscheidend. Poröse Polymermembranen können durch den Phaseninversionsprozess hergestellt werden. Dabei wird eine stabile Polymerlösung auf einem Träger in ein wässriges Fällungsbad eingetaucht. Bei Kontakt von Polymerlösung und Fällungsbad diffundiert Lösungsmittel aus der Polymerlösung ins Fällungsbad und Wasser aus dem Fällungsbad in die Polymerlösung. Bei Erreichen der Mischungslücke zerfällt die Polymerlösung in eine polymerreiche, feste und eine polymerarme, flüssige Phase. Eine gewünschte Morphologie wird bislang ausschließlich experimentell und auf Basis eines umfangreichen Erfahrungswissens entwickelt.

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war die Weiterentwicklung eines neuartigen Modellierungsansatzes, mit dem sich der komplexe Prozess der Strukturbildung im Fällungsprozess simulieren lässt. Der bisherige Ansatz zur Modellierung der Porenbildung soll hierzu auf Mehrkomponentensysteme erweitert werden, wodurch ein vollständiges, ternäres Stoffsystem zur Untersuchung relevanter Morphologien verwendet werden kann. Hierdurch soll ein vollständigeres Modell zur Vorhersage der Porenentstehung bei der Herstellung poröser Polymermembranen erhalten werden.

### 2. Modelle und Methoden

Der auf „first principles“ basierende Modellierungsansatz zur Vorhersage der Porenstrukturen im Phaseninversionsprozess beruht auf dem Cahn-Hilliard Modell [1] und beschreibt den Phasenerfall hinter einer bewegten Fällungsfront [2],

$$\frac{D\omega_i}{Dt} = \nabla \cdot \left( \frac{M_i}{RT} \nabla \left( \mu_i^0 - \sum_{j=\{N,S,P\}} \kappa'_{ij} \nabla^2 \rho_j^* \right) \right) + d\omega_i. \quad (1)$$

Hierbei ist  $\omega_i$  der Massenanteil der Komponente  $i$ . Der letzte Term in Gl. 1 beschreibt die thermische Fluktuation der Zusammensetzung. Diese muss aufgrund thermodynamischer Konsistenz auf kleiner

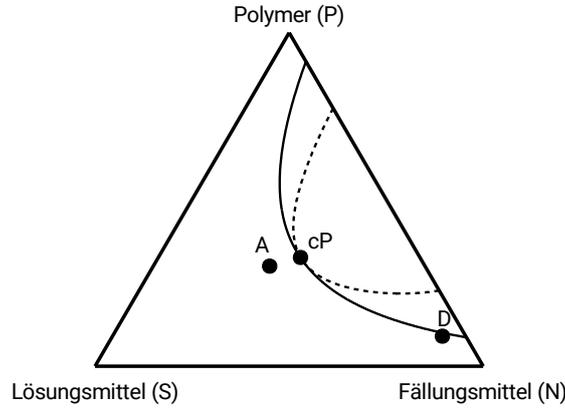


Abbildung 1: Ternäres Phasendiagramm von Polymer, Lösungs- und Fällungsmittel. Punkte A und D symbolisieren die initiale Zusammensetzung von Polymerlösung und Fällungsbad. cP stellt den kritischen Punkt des Systems dar.

Längenskala (hier unterer Nanometerbereich) berücksichtigt werden.

Alle Simulationen wurden mit der gitterfreien Simulationssoftware „SiPER“ durchgeführt [3], die auf der Smoothed Particle Hydrodynamics Methode [4] basiert. Die diskretisierten Bilanzgleichungen sind

$$\left(\frac{D\omega_i}{Dt}\right)_a = \sum_b \frac{m_b}{\rho_a} (M_{i,a} + M_{i,b}) \frac{r_{ab}^{\vec{}}}{|r_{ab}|^2} \nabla W(r_{ab}, h) \cdot (\mu_{i,a} - \mu_{i,b}) + d\omega_{i,a} \quad (2)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu_i$  analog zu [5] und dem stochastischen Quellterm [6]

$$d\omega_{i,a} = \frac{1}{m_a} \sum_b \sqrt{2k_B T \frac{m_a m_b}{\rho_b} \frac{(M_{i,a} + M_{i,b})}{r_{ab}} \frac{\partial W(r_{ab}, h)}{\partial r}} \frac{d\tilde{J}}{\sqrt{\Delta t}}. \quad (3)$$

Hierbei sind  $d\tilde{J}$  und  $\Delta t$  das Inkrement eines Wiener Prozesses und die Zeitschrittweite. Die Bilanzgleichungen werden für jedes Diskretisierungs-Partikel  $b$  und  $N - 1$  Komponenten gelöst. Der Massenanteil der letzten Komponente (hier Polymer P) wird über die Schließbedingung erhalten. Die Bewegung der Fällungsfront ist ein Ergebnis der Interdiffusion im Mehrkomponentensystem, wenn sich die Mobilität unterschiedlicher Komponenten in der Mischung unterscheiden.

Zur Bestimmung des lokalen chemischen Potentials wurde das in Abb. 1 dargestellte ternäre System betrachtet, welches durch die Flory-Huggins Zustandsgleichung approximiert wird. Für die Flory-Huggins-Interaktionsparameter zwischen den Komponenten Polymer (P), Lösungsmittel (S) und Fällungsmittel (N) wurden  $\chi_{ps} = \chi_{ns} = 1$  und  $\chi_{pn} = 3$ , sowie eine Polymerkettenlänge  $m_p = 1$  verwendet. Das Mole-

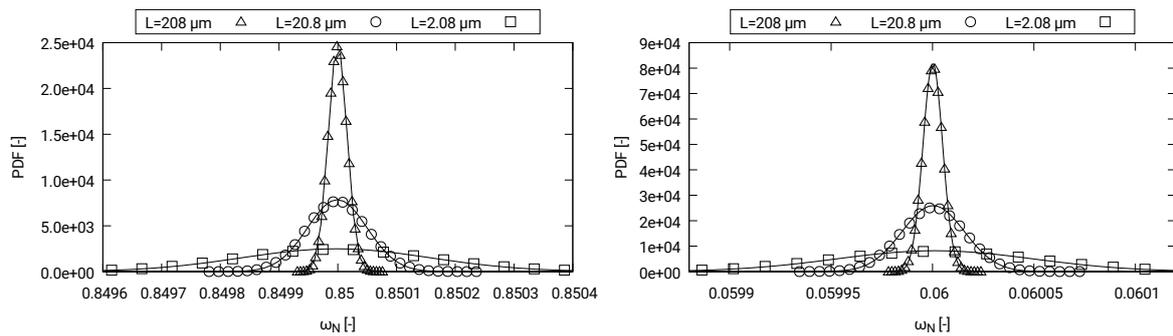


Abbildung 2: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Komponentenanteile von Fällungsmittel (N) und Lösungsmittel (S) nach Mittelung über  $10^6$  Zeitschritten für eine homogene Mischung mit Zusammensetzung  $\omega_N = 0.85$ ,  $\omega_S = 0.06$  und  $\omega_P = 0.09$ . Die durchgezogene Linie stellt eine Gauss-Verteilung dar.

kulargewicht aller Komponenten sei gleich, wodurch nicht zwischen Massen-, Mol- und Volumenanteilen unterschieden werden muss.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Validierung thermischer Fluktuationen

Zur Validierung des stochastischen Cahn-Hilliard Modells wurde die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Komponentenanteile von Fällungsmittel (N) und Lösungsmittel (S) im Gleichgewicht in einer 2D Simulation untersucht. Hierzu wurde eine homogene Mischung mit Zusammensetzung  $\omega_N = 0.85$ ,  $\omega_S = 0.06$  und  $\omega_P = 0.09$  betrachtet. Die Molmengen von Fällungsmittel und Lösungsmittel betragen  $3.5 \cdot 10^{-6} mol$  und  $10^{-6} mol$ . Nach Mittelung über mehrere Zeitschritte (hier  $10^6$ ) ist eine Normalverteilung von  $\omega_i$  zu erwarten. Außerdem sollte sich mit kleiner werdender Längenskala die Varianz erhöhen, da die aktuelle, tatsächliche Konzentration stärker um den makroskopischen Mittelwert schwangt. In Abb. 2 ist gezeigt, dass beide Bedingungen erfüllt sind. Die Symbole stellen die Simulationsergebnisse, die durchgezogene Linie eine Gauß-Verteilung dar.

#### 3.2 Phasenzерfall hinter bewegter Fällungsfront

Im nächsten Schritt wird der Phasenzерfall bei der Wanderung einer Fällungsfront untersucht. Zunächst wird in einer 1D Simulation der Einfluss der thermischen Fluktuationen auf die Initiierung des Phasenzерfalls betrachtet. Hierzu werden 2 Simulationen, je mit und ohne thermische Fluktuationen, durchgeführt. Zu Beginn werden eine Polymerlösung ( $\omega_N = 0.3$ ,  $\omega_S = 0.4$  und  $\omega_P = 0.3$ ) und ein Fällungsbad ( $\omega_N = 0.9$ ,  $\omega_S = 0.05$  und  $\omega_P = 0.05$ ) in Kontakt gebracht. Am Rand der Polymerlösung

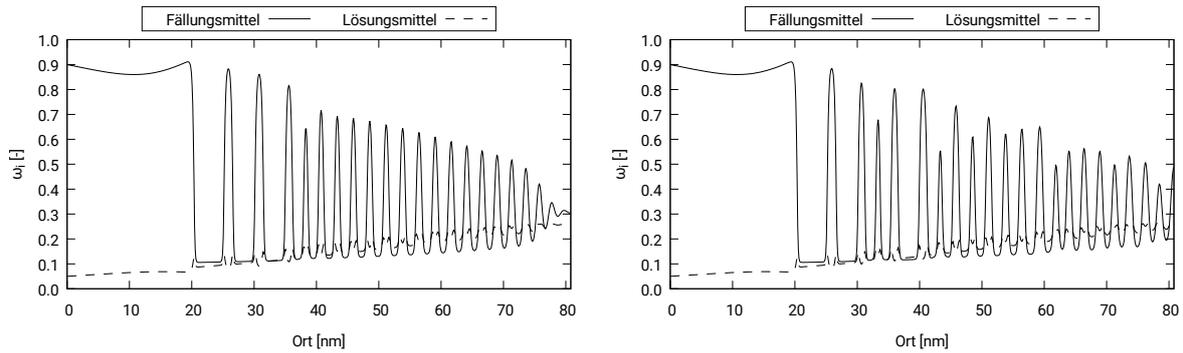


Abbildung 3: Konzentrationsprofile ohne (links) und mit (rechts) thermische Fluktuationen zum Zeitpunkt  $t = 0.05s$ . Jeweils links befindet sich das Fällungsbad und rechts die Polymerlösung.

werden Neumann-, am Rand des Fällungsbads werden Dirichlet-Randbedingungen entsprechend der Initialzusammensetzung verwenden. Die Mobilitäten von Fällungsmittel und Lösungsmittel betragen  $M_N = 10^{-11}m^2/s$  und  $M_S = 10^{-10}m^2/s$ . Dadurch ist eine Wanderung der Fällungsfront in die Polymerlösung hinein zu erwarten.

In Abb. 3 sind die Konzentrationsprofile von Fällungsmittel und Lösungsmittel dargestellt, nachdem die Fällungsfront durch die Polymerlösung gewandert ist. Es ist zu beobachten, dass sowohl mit als auch ohne thermische Fluktuationen ein Zerfall stattfindet. Der Grund hierfür ist die Differenz in der Mobilität zwischen Lösungsmittel und Fällungsmittel. Durch Interdiffusion von Lösungsmittel ins Fällungsbad und Fällungsmittel in die Polymerlösung verschiebt sich die Zusammensetzung in der Polymerlösung zu einem Punkt innerhalb die Mischungslücke.

Der Unterschied zwischen dem Zerfall mit und ohne thermische Fluktuationen ist in der Fortschrittsgeschwindigkeit der Fällungsfront zu erkennen. Während ohne thermische Fluktuationen die Fällungsfront den Rand der Polymerlösung erst nach  $t = 0.05s$  erreicht hat, propagierte mit thermischen Fluktuationen die Fällungsfront ca. 15% schneller, was einen fortgeschrittenen Zerfall bei  $t = 0.05s$  zur Folge hat. Abschließend wird der Phasenzерfall hinter einer Fällungsfront in 2D betrachtet. Hierzu werden eben-

falls ein Fällungsbad und eine Polymerlösung in Kontakt gebracht. Die Anfangsbedingungen entsprechen dem vorherigen 1D Fall. Das Konzentrationsprofil des Fällungsmittels ist in Abb. 4 für 3 ausgewählte Fälle zum Zeitpunkt  $t = 0.02s$  gezeigt. Bereiche mit hoher Konzentration an Fällungsmittel sind rot und als Peaks dargestellt. Links in Abb. 4 ist das Ergebnis ohne thermische Fluktuationen gezeigt. Aufgrund der fehlenden thermischen Fluktuationen zum Aufbruch mathematischer Symmetrie, kann lediglich eine dichte Lamellenstruktur erhalten werden. In der Mitte in Abb. 4 ist das Ergebnis mit thermischen Fluktuationen bei  $T = 298K$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch die thermischen Fluktuationen die mathematische Symmetrie aufgebrochen wird und Schaumporen entstehen. Im Gegensatz hierzu

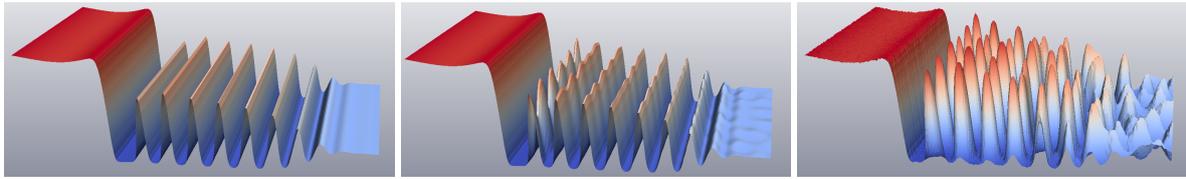


Abbildung 4: 2D Konzentrationsprofil des Fällungsmittels nach  $t = 0.02s$ . Links: Simulation ohne thermische Fluktuationen. Mitte: Simulation mit thermischen Fluktuationen bei  $T = 298K$ . Rechts: Simulation mit thermischen Fluktuationen bei  $T = 598K$ .

wurde die Simulation in Abb. 4 rechts bei  $T = 598K$  durchgeführt. Dadurch erhöht sich die Amplitude der thermischen Fluktuationen, was zu einer deutlichen Schaumporenstruktur führt.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Projekts wurde der bisherige Modellansatz zur mesoskaligen Simulation der Strukturentstehung von Fällungsmembranen auf ternäre Systeme und um thermische Fluktuationen zur thermodynamisch-konsistenten Modellierung erweitert. Das Modell wurde mit Hilfe von 1D und 2D Simulationen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Modellierung der Porenentstehung möglich ist. Durch die Berücksichtigung von thermischen Fluktuationen, die zum Bruch mathematischer Symmetrie führt, konnte die Entstehung realer Porenstrukturen erreicht werden. Damit wurde die Voraussetzung zur weiteren Untersuchung von realen Polymersystemen während des Phaseninversionsprozesses geschaffen.

#### 5. Entstandene Publikationen

1. J. H. Matthies, M. Hopp-Hirschler, S. Übele, T. Schiestel, M. Osenberg, I. Manke, U. Nicken. Upscaling transport in porous polymer membranes using asymptotic homogenization. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow* (2019) submission id HFF-04-2019-0326.
2. M. Hopp-Hirschler, U. Nicken. Modeling of pore formation in phase inversion processes: analysis of pore formation mechanism. *Journal of Membrane Science* (2019) submission id MEMSCI-2019-1921.

#### Danksagung

Mein Dank gilt der Max Buchner Stiftung, die diese Arbeit im Rahmen des Forschungsstipendiums MBFSt 3675 finanziell gefördert hat.

## Literatur

- [1] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *Journal of Chemical Physics*, 28 (2):258–267, 1958.
- [2] Manuel Hopp-Hirschler and Ulrich Nieken. Modeling of pore formation in phase inversion processes: Model and numerical results. *Journal of Membrane Science*, 564:820 – 831, 2018.
- [3] Manuel Hirschler, Philip Kunz, Manuel Huber, Friedemann Hahn, and Ulrich Nieken. Open boundary conditions for ISPH and their application to micro-flow. *Journal of Computational Physics*, 307:614 – 633, 2016.
- [4] R. A. Gingold and J. J. Monaghan. Smoothed Particle Hydrodynamics: theory and application to non-spherical stars. *Mon. Not. R. astr. Soc*, 181:375–389, 1977.
- [5] Manuel Hirschler, Manuel Huber, Winfried Säckel, Philip Kunz, and Ulrich Nieken. An application of the cahn-hilliard approach to smoothed particle hydrodynamics. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014:694894, 2014.
- [6] C. Thieulot and L. P. B. M. Janssen. Smoothed particle hydrodynamics model for phase separating fluid mixtures. i. general equations. *Physical Review E*, 72:016713, 2005.