



HAL
open science

Modélisation moléculaire de membranes pour la nanofiltration en milieux non aqueux

Mohammed Lamine Ouinten

► **To cite this version:**

Mohammed Lamine Ouinten. Modélisation moléculaire de membranes pour la nanofiltration en milieux non aqueux. Chimie théorique et/ou physique. Université de Rennes, 2022. Français. NNT : 2022REN1S102 . tel-04087715

HAL Id: tel-04087715

<https://theses.hal.science/tel-04087715v1>

Submitted on 3 May 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITE DE RENNES 1

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie physique et théorique

Ecole doctorale 3M

présentée par

Mohammed Lamine OUINTEN

préparée à l'unité de recherche ISCR - UMR CNRS 6226

Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Université de Rennes 1

Intitulé de la thèse :
Modélisation moléculaire
de membranes pour la
nanofiltration en milieux
non aqueux

Thèse soutenue à Rennes
le 19/12/2022

devant le jury composé de :

Florent Goujon

Maitre de conférence / Université Clermont Auvergne / rapporteur

Christophe Castel

Professeur d'université / Université de Lorraine / rapporteur

Murielle Rabiller-Baudry

Professeur d'université / Université de Rennes 1 / examinateur

Estelle Couallier

Chargée de recherche / Université de Nantes / examinateur

Anthony Szymczyk

Professeur d'université / Université de Rennes 1 / directeur de thèse

Aziz Ghoufi

Maitre de conférence / Université de Rennes 1 / co-directeur de thèse

Remerciements

Pour commencer, Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude à mon directeur de thèse M. Anthony Szymczyk pour m'avoir donné la possibilité de faire cette thèse sous sa tutelle et d'avoir fourni des conseils précieux tout au long de mon doctorat. Son dynamisme, sa sympathie et sa motivation m'ont profondément inspiré. Je remercie aussi mon co-directeur de thèse, M. Aziz Ghoufi pour son soutien, son engagement, et surtout sa patience à me former dans un domaine totalement nouveau pour moi qui est la simulation moléculaire. Ils m'ont appris la méthodologie pour mener la recherche et présenter les travaux de recherche le plus clairement possible. Ce fut un grand privilège et un honneur de travailler sous leur direction. Je suis extrêmement reconnaissant pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte. Je tiens particulièrement à les remercier pour leur soutien chaleureux pendant les moments difficiles que j'ai vécu pendant ma thèse. Je remercie aussi l'agence nationale de la recherche (ANR) pour avoir financé ma thèse, l'Institut de Physique de Rennes (IPR) et l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je tiens à remercier aussi mon collègue qui est actuellement en post-doc, Hengli Zhao, pour son aide précieuse dans les différents logiciels de simulation moléculaire sans oublier Camille Pelgrin, la stagiaire L3, qui nous a créé une très belle ambiance dans le bureau. Je leur souhaite un avenir plein de bonheur et de succès.

Enfin, Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à mes parents et à ma femme Aïcha pour l'amour et le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ma vie. Merci à mon fils Samy d'être venue au monde il y a 9 mois en apportant avec lui toute joie et bonheur pour moi.

Résumé

L'épuisement des ressources énergétiques et les contraintes environnementales obligent les industriels à recourir à des procédés de séparation et de purification plus durables. Dans ce contexte, la nanofiltration en milieu organique reçoit de plus en plus d'attention comme procédé peu énergivore (en comparaison aux techniques conventionnelles telle que la distillation), alternatif aux techniques de purification consommatrices de solvants (extraction liquide /liquide, chromatographie) et adapté au traitement de volumes importants ainsi qu'aux produits thermosensibles. Son développement à l'échelle industrielle reste cependant encore très limité en raison du manque de compréhension des mécanismes de séparation moléculaires en milieux non aqueux. Le sujet de thèse s'inscrit dans un programme de recherche fondamentale visant à lever ce verrou en rationalisant les mécanismes moléculaires contrôlant les séparations membranaires en milieu non aqueux à l'aide de simulations moléculaires réalisées avec des modèles atomistiques de membranes polymériques. Les connaissances fondamentales apportées par la thèse constitueront également une aide précieuse pour le développement des futures générations de matériaux membranaires pour la nanofiltration organique dans les industries chimiques, pharmaceutiques et biotechnologiques.

Au cours de la thèse, des modèles microscopiques de différentes membranes polymériques compatibles avec la nanofiltration organique sont tout d'abord développés (polyimides et polymères à microporosité intrinsèque tels que le PIM-1). Les membranes élaborées sont ensuite utilisées dans des simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles elles sont mises au contact des solvants usuels utilisés dans les industries chimiques et pharmaceutiques (Méthanol, Ethanol, Acétone et Toluène) afin d'étudier les interactions sol-

vant / matériau. Elles sont complétées par des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre afin d'étudier le transport sous pression et ainsi de déterminer la perméance des membranes vis-à-vis des différents solvants.

Abstract

The depletion of energy resources and environmental constraints are forcing manufacturers to resort to more sustainable separation and purification processes. In this context, nanofiltration in an organic medium is receiving more and more attention as a low-energy process (compared to conventional techniques such as distillation), an alternative to solvent-consuming purification techniques (liquid/liquid extraction, chromatography) and suitable for processing large volumes as well as heat-sensitive products. However, its development on an industrial scale still remains very limited due to the lack of understanding of the mechanisms of molecular separation in non-aqueous media. The subject of the thesis is part of a fundamental research program aimed at removing this lock by rationalizing the molecular mechanisms controlling membrane separations in a non-aqueous medium using molecular simulations carried out with atomistic models of polymeric membranes. The fundamental knowledge provided by the thesis will also be a valuable aid for the development of future generations of membrane materials for organic nanofiltration in the food, chemical and pharmaceutical industries and biotechnology.

During the thesis, microscopic models of different polymer membranes compatible with organic nanofiltration are first developed (polyimides, and polymers with intrinsic microporosity such as PIM-1). The membranes developed are then used in molecular dynamics simulations in which they are brought into contact with common solvents used in the food, chemical and pharmaceutical industries (Methanol, Ethanol, Acetone and Toluene) to study solvent/material interactions. They are supplemented by non-equilibrium molecular dynamics simulations which make it possible to study pressure-driven transport and thus to determine the permeance of membranes

with respect to different solvents.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	1
Résumé	2
Abstract	4
Table des matières	6
Nomenclature	10
1 Introduction	13
1.1 Séparation membranaire	14

1.2	Nanofiltration dans les solvants organiques (OSN)	16
1.3	État de l'art	18
1.3.1	Membranes asymétriques à peau intégrale (ISA)	18
1.3.2	Membranes composites à couche mince (TFC)	19
1.3.3	Mécanismes physico-chimiques dans la membrane	20
1.3.4	Les PIMs dans l'OSN	24
1.3.5	Modélisation moléculaire des membranes d'OSN	32
2	Généralités	39
2.1	Dynamique moléculaire	39
2.1.1	Équations du mouvement	40
2.1.2	Champs de force	43
2.1.3	Ensembles statistiques	53
2.1.4	Positions et vitesses initiales	56
2.1.5	Conditions périodiques aux limites	58
2.2	Analyses structurelles et dynamiques	59
2.2.1	Densité	60
2.2.2	Distribution de taille des pores	60
2.2.3	Surface spécifique accessible	62
2.2.4	Degré de gonflement	63
2.2.5	Liaisons hydrogène	64
2.2.6	Fonction de distribution radiale	65

2.2.7 Clusters de liquides	67
3 Méthodes et protocoles de simulation	69
3.1 Protocoles de construction	70
3.1.1 Solvants et unités de répétition	70
3.1.2 PIM-1	70
3.1.3 P84	74
3.1.4 Murs de graphène	77
3.2 Validation des modèles	78
3.2.1 Solvants organiques	78
3.2.2 PIM-1	78
3.2.3 P84	79
4 Confinement des mélanges méthanol/toluène dans une mem- brane en PIM-1	82
4.1 Mise en équilibre des systèmes liquide/ membrane	83
4.2 Résultats et discussion	85
4.3 Conclusions	94
5 Confinement de solvants organiques dans des membranes en PIM-1 et P84	96
5.1 Construction des systèmes membrane/ solvant	98
5.2 Gonflement des membranes	100

5.3 Propriétés dynamiques	102
5.4 Propriétés structurales	105
5.4.1 Liaisons d'hydrogène	105
5.4.2 Fonctions de distribution radiale	106
5.5 Simulations hors équilibre du PIM-1 dans les solvants organiques	109
5.6 Conclusions	111
6 Conclusions et perspectives	114
Table des figures	117
Liste des tableaux	124
Références	126
Publications et conférences	145
Annexe	147

NOMENCLATURE

AA : Tout atomes (All atoms)

ASA : Surface spécifique accessible (Accessible surface area)

BET : Brunauer–Emmett–Teller

CMP : Polymère microporeux conjugué (Conjugated microporous polymer)

DCM : Dichlorométhane

DFT : Théorie fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

DMAC : Diméthylacétamide

DMF : N,N-Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

EDA : Éthylènediamine

GAFF : Champ de force Amber généralisé (Generalized Amber Force Field)

GCMC : Grand canonique de Monte Carlo (Grand Canonical Monte Carlo)

HB : Liaisons hydrogène (Hydrogen bounds)

HCP : Polymères hyper-réticulés (hyper-crosslinked polymer)
HDA : 1-6,hexanediamine
HPB : Hexaphénylbenzène
ISA : (Membrane) Asymétrique à peau intégrale (Integrally skinned asymmetric)
MD : Dynamique moléculaire (Molecular dynamics)
MMM : Membranes à matrice mixte (Mixed matrix membranes)
MOF : Réseaux métallo-organiques (Metal-organic framework)
MPSD : Diamètre moyen des pores (Mean pore size)
MSA : Agent de séparation de masse (Mass separating agent)
MSD : Déplacements carrés moyens (Mean square displacement)
MWCO : Seuil de coupure (Molecular weight cutoff)
NEMD : Dynamique moléculaire hors équilibre (Non-equilibrium molecular dynamics)
NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone
NPH : Ensemble isoenthalpique-isobare
NPT : Ensemble isotherme-isobare
NVE : Ensemble microcanonique
NVT : Ensemble canonique
OPLS : Potentiels optimisés pour les simulations liquides (Optimized Potentials for Liquid Simulations)
OSN : Nanofiltration de solvants organiques (Organic solvent nanofiltration)
PAN : Polyacrylonitrile
PBI : Polybenzimidazole
PDMS : Polydiméthylsiloxane
PI : Polyimide
PIM : Polymère à microporosité intrinsèque (Polymer of intrinsic microporosity)
PMP : Polyméthylpentène
POC : Cage organique poreuse (Porous Organic Cage)

PSD : Distribution de taille de pores (Pore size distribution)
PTMSP : Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)
RDB : Rhodamine B
RDF : Fonction de distribution radiale (Radial distribution function)
SD : Degré de gonflement (Swelling degree)
SVA : Recuit à la vapeur de solvant (Solvent vapour annealing)
TEM : Microscopie électronique en transmission (Transmission electron microscopy)
TFC : (Membrane) Composite à couche mince (Thin film composite)
THF : Tétrahydrofurane
TMC : Chlorure de trimésyle
TraPPE : Potentiels transférables pour les équilibres de phase (Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field)
UA : Atomes unifiés (United atoms)

CHAPITRE

1

INTRODUCTION

L'une des activités les plus importantes et chronophages de la chimie industrielle consiste à isoler, séparer et purifier des composés chimiques. Un processus de séparation est une méthode qui convertit un mélange ou une solution de substances chimiques en deux ou plusieurs mélanges de produits distincts (Smith, 2004). La séparation est généralement l'étape la plus énergivore des procédés industriels. Par exemple, la séparation représente 40 à 70 % des coûts d'investissement et d'exploitation dans les industries chimiques et pharmaceutiques (Marchetti et al., 2014) et il a été rapporté que 10 à 15 % de la consommation totale d'énergie mondiale provient des séparations de produits chimiques (Lively and Sholl, 2017). Plus de 80 % de l'énergie associée aux séparations chimiques est utilisée dans la distillation et des processus similaires tels que l'évaporation qui reposent sur

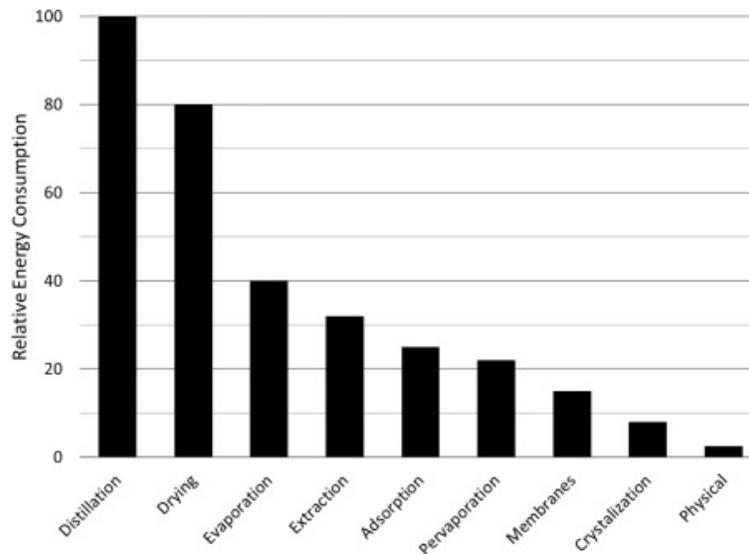


FIGURE 1.1 – Comparaison entre différents procédés de séparation sur la base de leur consommation énergétique par rapport à la distillation (Abraham, 2017).

des changements de phase (Lively and Sholl, 2017). La Figure 1.1 compare l'énergie consommée par les procédés de séparation les plus connus par rapport à l'énergie consommée par la distillation. Une consommation énergétique de telle ampleur qui est issue généralement des énergies fossiles entraîne systématiquement un dégagement massif des gaz à effet de serre. Dans le contexte actuel de lutte contre le changement climatique, les efforts s'orientent de plus en plus vers le développement de techniques de production et de séparation plus durables.

1.1 Séparation membranaire

Parmi les techniques les moins coûteuses d'un point de vue énergétique (voir Figure 1.1), on trouve l'adsorption et les séparations membranaires. Ces types de procédés utilisent un agent de séparation (MSA). Ces séparations

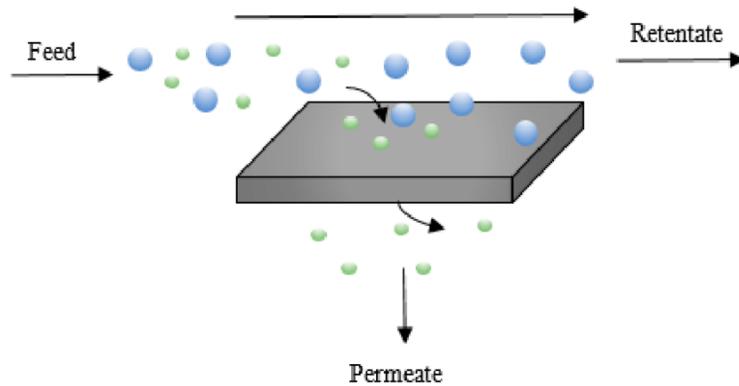


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du procédé de séparation membranaire (Vermaak et al., 2021).

à base de MSA sont des alternatives durables à la distillation lorsqu'elles offrent une amélioration des performances environnementales et économiques de l'ensemble du processus utilisant la technologie de séparation (Abraham, 2017).

Le principe de la séparation membranaire repose sur la différence de perméabilité des différentes espèces à séparer à travers la membrane (Figure 1.2). La force motrice de la séparation peut être une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique (Moo-Young, 2019). À cet égard, les procédés membranaires sont considérés comme des procédés durables (Castel and Favre, 2018). A titre d'exemple, pour concentrer un mètre cube d'une solution diluée de méthanol d'un facteur 10, la distillation nécessite une consommation d'énergie de 1750 MJ, alors que l'énergie de pompage nécessaire pour effectuer une filtration membranaire à température ambiante et à 30 bar n'est que de 3 MJ (Marchetti et al., 2014). De plus, les conditions opératoires typiques des procédés membranaires sont plus douces que celles des procédés conventionnels, ce qui évite la dégradation thermique des produits moléculaires sensibles. Les procédés membranaires peuvent renforcer les capacités de l'industrie à recycler les solvants et les réactifs. Cela réduit

non seulement la perte de ressources précieuses, mais minimise également la génération de déchets qui sont produits en grande quantité dans des processus tels que les extractions, la chromatographie et les recristallisations (Lim et al., 2017).

Les procédés membranaires nécessitent des matériaux hautement sélectifs, capables de discriminer entre des solutés de différentes tailles moléculaires et/ou propriétés physico-chimiques. Leur utilisation pour le traitement des fluides organiques reste relativement inexplorée par rapport à la purification de l'eau et aux séparations de gaz, en grande partie en raison de la difficulté à développer des matériaux membranaires stables mécaniquement en milieu non aqueux (Lively and Sholl, 2017).

1.2 Nanofiltration dans les solvants organiques (OSN)

Le procédé de nanofiltration dans des solvants organiques (OSN) a émergé au début des années 2000 avec le développement de membranes polymères présentant une meilleure résistance aux solvants organiques. Dans ce procédé, des séparations au niveau moléculaire peuvent être réalisées en appliquant simplement une pression externe sur une membrane résistante aux solvants. L'OSN a été considérée ces dernières années comme une technique de séparation à très fort potentiel et des travaux pionniers ont mis en évidence sa forte potentialité dans les industries pétrochimiques (Gould et al., 2001) et pharmaceutiques (Darvishmanesh et al., 2011) ainsi que pour les applications catalytiques (Keraani et al., 2008) en raison des nombreux avantages qu'elle offre en matière d'élimination de polluants, d'empreinte environnementale et d'économies d'énergie.

Cependant, malgré les nombreux avantages de l'OSN, le développement

de nouvelles applications progresse lentement en raison du manque de connaissance et de compréhension des mécanismes contrôlant les performances de la membrane (flux et rejet) dans les milieux non aqueux. En effet, il a été rapporté que les performances de filtration sont beaucoup moins prévisibles pour les séparations réalisées dans des solvants organiques que dans l'eau. L'OSN semble inclure des aspects à la fois des mécanismes de sorption-diffusion et de transport par écoulement dans un milieu poreux (Koros and Zhang, 2017) et l'extension directe des mécanismes de séparation typiques qui ont lieu dans les environnements aqueux n'est pas possible dans les milieux non aqueux (Darvishmanesh et al., 2010). En conséquence, le développement actuel des applications OSN est principalement basé sur une méthodologie d'essais et d'erreurs coûteuse et chronophage, qui a également un impact négatif sur la durabilité du procédé (Lively and Sholl, 2017). Il est donc essentiel d'améliorer notre compréhension des séparations membranaires en milieux non aqueux.

Le coût de fabrication relativement faible des membranes en polymère ainsi que la facilité à produire de grandes surfaces de ces membranes ont conduit à leur position dominante dans le monde. Cependant, le manque de matériaux membranaires résistants aux solvants a longtemps été le principal défi pour la recherche systématique sur l'OSN. En effet, les membranes en polymère, initialement développées pour des applications en phase aqueuse (ex : dessalement d'eau de mer), perdent leur stabilité (dissolution du polymère dans le liquide) et/ou présentent de mauvaises performances de flux ou de rejet dans de nombreux solvants organiques. De plus, en l'OSN, le matériau de support non tissé doit également être résistant aux solvants et devrait idéalement se comporter de la même manière que la membrane en polymère (c'est-à-dire avoir un degré de gonflement similaire) pour éviter la désolidarisation des différentes couches, ce qui pourrait entraîner une défaillance de la membrane. Les progrès récents dans la synthèse de membranes résistantes aux solvants ont permis de surmonter (au moins dans une

certaines mesures) ce défi. Ainsi, les membranes en polyimide (PI) et en polydiméthylsiloxane (PDMS) ont montré une assez bonne résistance chimique dans de nombreux solvants organiques usuels (acétone, toluène, hexane...) et sont actuellement les membranes les plus utilisées en OSN.

1.3 État de l'art

1.3.1 Membranes asymétriques à peau intégrale (ISA)

Les membranes en polymère adaptées aux séparations moléculaires sont généralement produites sous forme de membranes asymétriques à peau intégrale (ISA) ou de membranes composites à couche mince (TFC). Les membranes ISA sont généralement préparées via un processus d'inversion de phase dans lequel une solution de polymère est coulée sous forme de film mince et immergée dans un bain de coagulation contenant un contre solvant pour induire un échange solvant/non solvant conduisant à une structure de membrane asymétrique. A titre d'exemple de membranes ISA développées pour les applications en OSN, les membranes Starmem (Evonik-MET Ltd), fabriquées en PI, ont été les premières membranes en polymère appliquées à grande échelle dans l'industrie du raffinage (le procédé MAX-DEWAX d'ExxonMobil pour la récupération des solvants des huiles de lubrification) (Gould et al., 2001). Elles ont été testées dans plusieurs autres applications, telles que le recyclage de catalyseurs, la séparation de produits de réaction, l'échange de solvants dans la fabrication pharmaceutique, les bioréacteurs à membrane pour les biotransformations et les réactions médiées par un liquide ionique (Marchetti et al., 2014). Cependant, ces membranes ne sont pas stables dans tous les milieux et se dissolvent dans des solvants aprotiques polaires agressifs (Vandezande et al., 2008). Pour obtenir une meilleure stabilité aux solvants, les membranes ISA peuvent être réticulées. Notamment, des membranes PI

plus résistantes aux solvants peuvent être produites par réticulation avec des diamines telles que l'hexanediamine et la p-xylènediamine. Par exemple, les membranes Lenzing P84® PI présentent une bonne stabilité chimique dans le NMP, le DMF, le THF et le DCM après avoir été réticulées par des diamines aliphatiques (Lim et al., 2017).

1.3.2 Membranes composites à couche mince (TFC)

Les membranes TFC sont une autre classe importante de matériaux OSN, qui consistent en une couche ultrafine au-dessus d'un support chimiquement différent. Ces membranes peuvent être préparées soit par polymérisation interfaciale, soit en enduisant un polymère sur une couche de support (par exemple du polyacrylonitrile). (Jimenez-Solomon et al., 2016) ont utilisé la polymérisation interfaciale pour concevoir spécifiquement des membranes TFC en polyamide (PA) pour des applications OSN dans des solvants polaires et apolaires. Ces membranes se sont révélées stables dans les solvants agressifs tels que le DMF et le THF, et l'incorporation de fluor et de silicium dans la couche supérieure du polyamide a entraîné une amélioration significative des perméances avec les solvants apolaires, ce qui met en évidence le rôle crucial de la chimie de surface de la membrane dans la perméation des solvants. Le PDMS est un polymère caoutchouteux qui a été utilisé avec succès pour produire des membranes TFC par enduction. Par exemple, les membranes MPF50 et MPF60 (Koch Membrane Systems) constituées d'une couche de PDMS enduite sur un support en polyacrylonitrile ont été testées dans de nombreuses applications, notamment la récupération de complexes organométalliques dans le DCM, le THF et l'acétate d'éthyle, l'échange de solvants dans la fabrication pharmaceutique et la séparation de triglycérides dans le n-hexane (Marchetti et al., 2014) (Vandezande et al., 2008). De nouveaux matériaux de revêtement, connus sous le nom de polymères à microporosité intrinsèque (PIMs), qui se caractérisent par un volume libre très élevé,

ont également été proposés comme candidats possibles pour les applications OSN. En effet, les membranes en PIM-1 ont montré une perméabilité élevée dans les solvants apolaires et les alcools, en comparaison avec les membranes PI commerciales (Fritsch et al., 2012).

Les progrès mentionnés ci-dessus dans le développement des membranes ont stimulé à la fois la recherche universitaire et appliquée sur l'OSN. Cependant, malgré les nombreux avantages de l'OSN en termes de durabilité, le développement de nouvelles applications progresse lentement en raison d'un obstacle supplémentaire lié au manque de connaissance et de compréhension des mécanismes contrôlant les performances de la membrane (flux et rejet) en milieu non aqueux.

1.3.3 Mécanismes physico-chimiques dans la membrane

La sorption de solvant et les effets associés tels que le gonflement de la membrane ainsi que la compétition entre les affinités soluté-membrane et solvant-membrane ont une influence considérable à la fois sur le flux et le rejet. Par exemple, (Gevers et al., 2006) ont étudié la nanofiltration des colorants à travers des membranes PDMS dans différents solvants. Ils ont constaté que le flux d'un colorant rouge (Disperse Red) dissous dans du méthanol était quatre fois supérieur à celui du méthyl orange, bien que ces colorants aient des poids moléculaires très proches ($MW = 314$ et 327 g/mol pour le colorant rouge et le méthyl orange, respectivement). De manière frappante, le rapport entre leurs flux a doublé lorsque le toluène a été utilisé comme solvant au lieu du méthanol. (Darvishmanesh et al., 2010) ont obtenu des taux de rejet négatifs (c'est-à-dire un perméat enrichi en soluté) pour les colorants Sudan II, Sudan Black et Sudan (-70,6, -33,5 et -35,9 %, respectivement) avec une membrane en PI et du n-hexane comme solvant tandis que des rejets positifs (39,1, 94,1 et 92,6 %, respectivement) ont été obtenus lorsque les colorants

ont été dissous dans de l'éthanol. (Volkov et al., 2014) ont obtenu des taux de rejet positifs pour le Solvent Blue 35 avec une membrane en PIM lorsque le propanol, le butanol et le pentanol ont été utilisés comme solvants tandis que des rejets négatifs ont été obtenus dans le méthanol et l'éthanol. En outre, certains travaux expérimentaux récents suggèrent que des effets de solvation préférentiels se produisant dans les mélanges de solvants affectent le transport de soluté à travers les membranes d'OSN (Schmidt et al., 2013), ce qui résulterait des modifications des couches de solvation du soluté, qui à leur tour ont un impact sur les interactions soluté/membrane.

Ces quelques exemples soulignent la complexité des mécanismes moléculaires régissant les séparations en milieu non aqueux, qui résultent des interactions intermoléculaires entre le matériau membranaire, le(s) soluté(s) et le(s) solvant(s) comme illustré schématiquement sur la Figure 1.3. Il peut être conclu que la perméation à travers les membranes d'OSN dépend fortement de ces interactions mutuelles, ce qui rend impossible une extrapolation des résultats obtenus dans un seul solvant aux mélanges à plusieurs composants (Schmidt et al., 2013).

Deux classes différentes de modèles mécanistiques semi-empiriques ont été utilisées jusqu'à présent pour mieux comprendre les performances de séparation en OSN : les modèles capillaires basés sur l'écoulement en milieu poreux et les modèles de type solution-diffusion (ou une combinaison de ces deux approches). Dans un modèle de solution-diffusion, le mécanisme de transport consiste en une sorption des espèces du côté alimentation, suivi de la diffusion à travers la membrane et de la désorption du côté perméat, ce qui entraîne une forte dépendance du flux et du rejet sur les paramètres de solubilité et les diffusivités. En revanche, le modèle capillaire suppose un mécanisme de transport de type tamisage où le flux et le rejet dépendent fortement de la viscosité du solvant et de la taille du soluté. Une étude comparative récente sur la capacité des différents modèles à décrire les propriétés

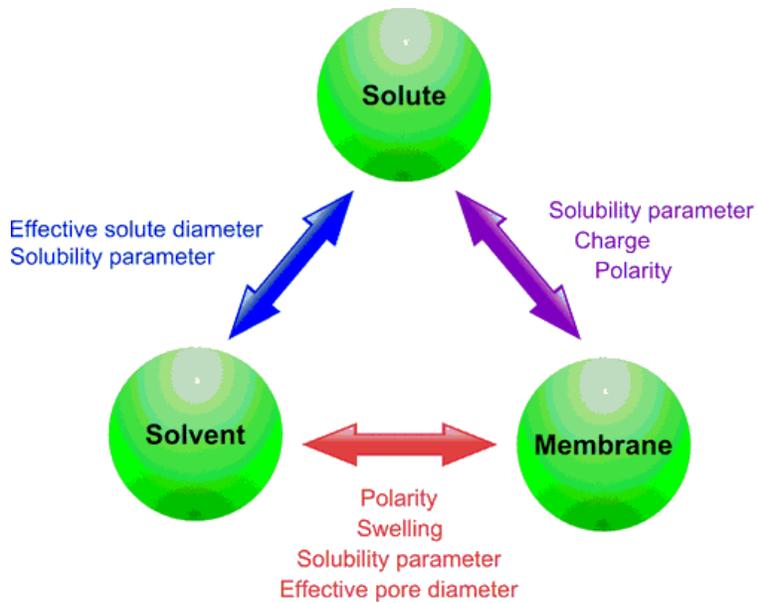


FIGURE 1.3 – Interactions soluté-solvant-membrane affectant les performances globales de la séparation (Marchetti et al., 2014).

de transport de différentes membranes d’OSN suggère que les modèles de type solution-diffusion (traditionnellement utilisés pour décrire le transport dans la séparation des gaz ou l’osmose inverse) donnaient une meilleure description de la perméation à travers les membranes en polymère vitreux à chaînes flexibles que les modèles capillaires (cette classe de modèles est couramment utilisée en ultrafiltration et nanofiltration en phase aqueuse). D’autre part, les modèles capillaires se sont avérés donner une meilleure description de la perméation à travers les membranes en PIM vitreux à chaînes rigides que les modèles de type solution-diffusion (Marchetti and Livingston, 2015).

(Zeidler et al., 2013) ont constaté que le paramètre de solubilité de Hildebrand de la membrane, du solvant et du soluté (qui peut être déterminé à partir d’une méthode de contribution de groupe) est un outil polyvalent et facilement accessible pour prédire qualitativement les performances de séparation d’une membrane dense en PDMS. En effet, (Schmidt et al., 2013)

qui ont étudié les flux de différents solvants à travers les membranes en PI, ont observé un flux de toluène plus important que le n-hexane, indiquant que la perméation n'était pas dominée par la viscosité (puisque le toluène a une viscosité plus élevée que le n-hexane) mais par la plus grande affinité entre le toluène et les membranes en PI (le paramètre de solubilité du toluène étant plus proche de celui des membranes en PI que le paramètre de solubilité du n-hexane). Cependant, le flux de perméation du 2-propanol ne s'est pas avéré être corrélé aux paramètres de solubilité du solvant puisque la perméance était inférieure à celle du toluène bien que le 2-propanol ait une affinité significativement plus élevée pour la membrane.

Les polyimides (PI) présentent généralement une bonne stabilité chimique, mais leur résistance est limitée dans certains solvants comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide (DMAc) et le N,N-diméthylformamide (DMF) (Farahani et al., 2018). Diverses diamines ont été utilisées pour induire des réactions de réticulation et améliorer la résistance chimique des polymères dans des environnements agressifs. (See-Toh et al., 2008) ont montré que la réticulation chimique des membranes en P84 par le 1,6-hexanediamine (HDA) améliore la stabilité chimique des membranes, permettant un fonctionnement prolongé dans des solvants agressifs tels que le DMF. (Vanherck et al., 2010) ont développé une méthode particulièrement efficace pour réticuler la membrane en P84 avec le para-xylylenediamine comme agent de réticulation. (Qiao and Chung, 2006) ont étudié les effets de la réticulation sur les membranes denses et asymétriques en P84 avec deux agents de réticulation, à savoir la p-xylylenediamine et l'éthylenediamine (EDA) pour la déshydratation par pervaporation de l'isopropanol. Ils ont trouvé qu'avec les deux agents, une augmentation du degré de réticulation entraîne une augmentation du facteur de séparation mais avec un flux inférieur pour la déshydratation par pervaporation de l'isopropanol.

Comme mentionné ci-dessus, des progrès substantiels ont été réalisés

récemment dans la synthèse de membranes polymères résistantes aux solvants adaptées aux applications OSN, avec de grands avantages tels qu'une excellente aptitude au traitement et un bon rapport coût-efficacité. Cependant, il est bien connu qu'un compromis entre perméabilité et sélectivité existe avec les membranes en polymères, c'est-à-dire que l'amélioration de la perméabilité se fait toujours au détriment de la sélectivité, et vice versa. Une stratégie intéressante pour surmonter ce compromis sélectivité/perméabilité repose sur l'introduction de voies de transport moléculaire supplémentaires dans les polymères «à faible flux» afin d'augmenter la perméance membranaire tout en maintenant un rejet de soluté élevé. Ainsi, le concept de membranes à matrice mixte (MMM) où des entités inorganiques sont incorporées dans des matrices polymères a été proposé pour combiner de manière synergique les avantages de ces matériaux. Ces entités inorganiques peuvent être des zéolites (Gevers et al., 2005) (Li et al., 2014), des réseaux métallo-organiques (MOF) (Yehia et al., 2004) (Van Goethem et al., 2016), des oxydes de graphène (Salehian and Chung, 2017) ou des nanotubes de carbone (Choi et al., 2006) (Farahani et al., 2017).

1.3.4 Les PIMs dans l'OSN

Les polymères à microporosité intrinsèque (PIM) présentent également un intérêt pour les applications d'OSN (Figure 1.4) en raison de leurs stabilités thermiques et chimiques élevées et de leur porosité élevée. Les PIM sont préparés à partir d'unités bicycliques ou spirocycliques pontées qui existent dans le squelette du polymère (Abdulhamid and Szekely, 2022). La présence de cycles carbonés fusionnés améliore la rigidité du squelette du polymère, ce qui limite les degrés de liberté des chaînes de polymère en empêchant la rotation des liaisons le long du squelette du polymère (Abdulhamid et al., 2019). En conséquence, un grand nombre de pores sont générés avec un volume libre élevé, ce qui conduit à une surface de Brunauer–Emmett–Teller

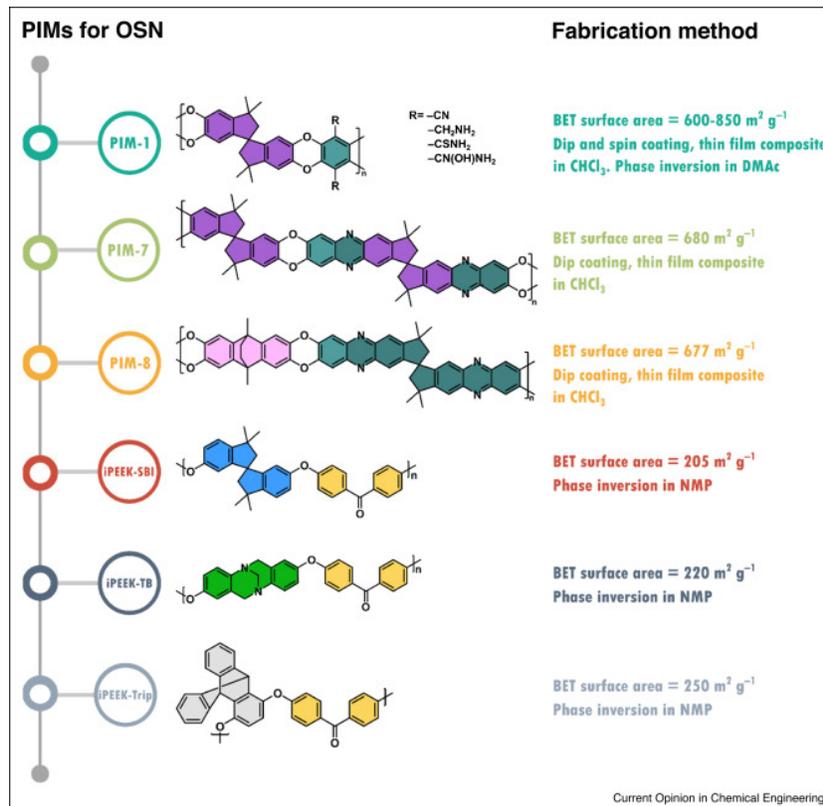


FIGURE 1.4 – Différents PIMs utilisés pour la préparation de membrane d'OSN, ainsi que leur surface BET et leur technique de préparation. (Abdulhamid and Szekely, 2022).

(BET) élevée de 730–860 m^2/g (Budd et al., 2004) (McKeown et al., 2007) (Ghanem et al., 2008). La porosité et le volume libre des PIM peuvent être facilement adaptés en modifiant la structure coudée ou en introduisant des groupes fonctionnels dans le squelette principal (Abdulhamid et al., 2021a) (Usman et al., 2019). Sur la base de leur connectivité structurelle, les PIM ont été classés en polymères linéaires, en échelle ou en réseau (Figure 1.5) (Usman et al., 2019). Les PIMs en échelle tels que le PIM-1 et le PIM-7 contiennent deux liaisons entre les unités de répétition qui sont très rigides et limitées à la rotation (Usman et al., 2019). La plupart des PIMs linéaires et en échelle sont des polymères transformables en solution préparés par une réaction de polycondensation. Par conséquent, ils peuvent être directement utilisés pour la fabrication de membranes (Usman et al., 2019). Cependant, les PIM en réseau sont des polymères réticulés insolubles et qui ont moins de polyvalence dans la fabrication des membranes (O’Byryan et al., 2017). Les PIM en échelle, tels que le PIM-1, présentent une rigidité plus élevée que les polymères linéaires (comme le polyacétylène), ce qui se traduit par une porosité et une surface BET plus élevées (Figure 1.4). Le PIM-1 a été exploré comme candidat potentiel pour les membranes OSN, soit non modifié (Tsarkov et al., 2012) (Gorgojo et al., 2014) (Anokhina et al., 2015) (Cook et al., 2018), modifié (Gao et al., 2018) (Zhou et al., 2019) (Li et al., 2020) (Jin et al., 2021), ou mélangé à d’autres polymères (Ignacz et al., 2018) (McGuinness et al., 2019) (Zhou et al., 2022) (Li et al., 2022).

(Tsarkov et al., 2012) ont étudié l’effet de la nature du soluté sur les performances de rétention des matériaux membranaires à base de différents types de polymères vitreux à haute perméabilité (PTMSP, PMP et PIM-1) à des pressions transmembranaires de 10, 20 et 30 bar. Ils ont montré que le PIM-1 a une affinité extrêmement élevée pour tous les colorants testés, ce qui pourrait être attribué à une combinaison d’interactions spécifiques avec des groupes fonctionnels du polymère et une fraction de volume libre élevée. (Gorgojo et al., 2014) ont fabriqué des membranes en PIM-1 ultrafin et ont

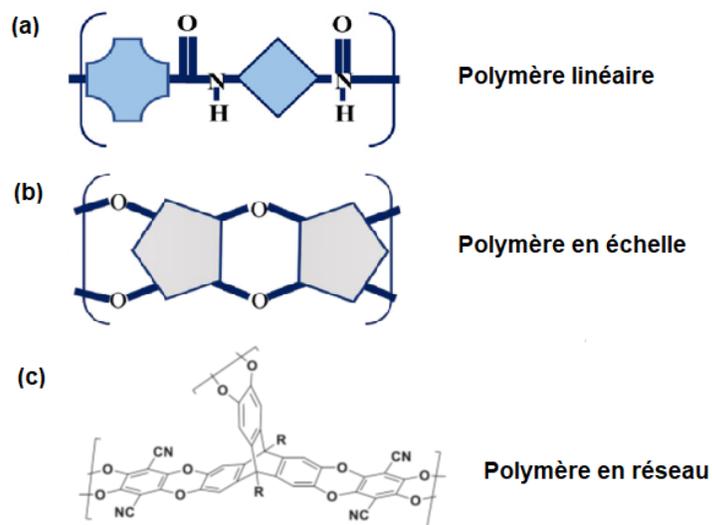


FIGURE 1.5 – Représentation schématique montrant la différence entre : (a) un polymère linéaire contenant deux sites actifs avec une seule liaison dans chaque site, (b) un polymère en échelle contenant deux sites actifs avec deux liaisons dans chaque site, (c) un polymère en réseau contenant plus que deux sites actifs (Usman et al., 2019).

réussi à l'appliquer en nanofiltration de solvants organiques, avec un rejet de hexaphénylbenzène (HPB) d'environ 90 % dans l'heptane. Une valeur de perméance maximale pour l'heptane de $18 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ a été atteinte avec une membrane en PIM-1 de 140 nm d'épaisseur, soit une perméance 90 fois supérieure à la référence commerciale Starmem240 (une membrane OSN à base de polyimide). Cette membrane a montré aussi une réponse mécanique robuste à des pressions de nanofiltration d'environ 10 bar. (Anokhina et al., 2015) ont utilisé le PIM-1 comme membrane de nanofiltration de solvant organique pour la récupération et le recyclage de l'éthanol et du toluène. La réticulation du PIM-1 a permis d'augmenter la rétention d'un soluté neutre (Oil Red O) de 35 % à 63 %, avec une réduction du transport du toluène d'un facteur 2,5 environ (Figure 1.6). Les PIM-7 et PIM-8 ont également été

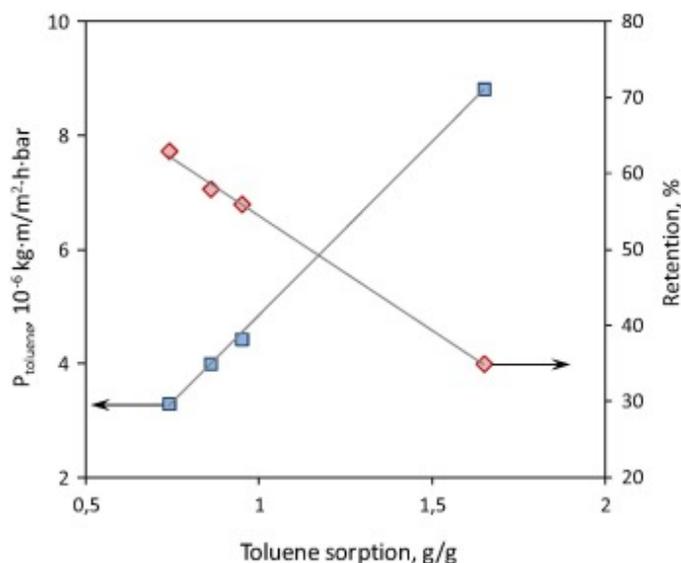


FIGURE 1.6 – Coefficient de perméabilité du toluène et rétention d’Oil Red O en fonction du degré de réticulation exprimé par la sorption de toluène dans PIM-1 (un degré de réticulation plus élevé signifie une sorption de toluène plus faible) (Anokhina et al., 2015).

étudiés en tant que matériaux potentiels pour l’OSN (Cook et al., 2018). Il a été constaté que le PIM-8 a une sélectivité plus élevée pour la séparation des alcanes C_{16} linéaires et ramifiés, par rapport au PIM-1 et PIM-7. (Yushkin et al., 2018) on étudié l’interaction du PIM-1 avec un certain nombre de solvants non polaires BTX (benzène, toluène et xylènes) ainsi qu’avec des solvants polaires. Les valeurs de sorption et de degré de gonflement ont été corrélées avec succès avec le paramètre de solubilité de Hansen. Il a été démontré que les solvants non polaires BTX ont une plus grande affinité pour le PIM-1 que les extraits polaires. Les coefficients de perméabilité des solvants non polaires à travers les membranes PIM-1 se sont avérés 1,5 à 5,5 fois plus élevés que ceux des extraits polaires.

(Gao et al., 2018) ont développée une série de membranes OSN en enduisant par centrifugation une couche de thioamide-PIM1 (TPIM) et un PIM-

1 sur un substrat en P84 réticulé, suivi d'une réticulation supplémentaire par le chlorure de trimésyle (TMC). La modification par le TMC diminue non seulement le volume libre des membranes, mais améliore également leur stabilité dans les solvants agressifs. En conséquence, la nouvelle membrane développée a montré un meilleur rejet que le TPIM avec une perméance à l'éthanol légèrement inférieure. (Zhou et al., 2019) ont développé une série de membranes OSN (APAN-x-y@PIM-z) en enduisant du PIM sur une membrane d'ultrafiltration APAN puis en réalisant une réticulation interfaciale. La méthode de réticulation interfaciale produit non seulement une couche dense ultra-mince, mais améliore également la stabilité dans les solvants polaires. De ce fait, les membranes APAN-90-3@PIM-0.1 possèdent un bon rejet des colorants ($MWCO > 408 \text{ g/mol}$), un flux élevé (au moins $5.2 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ pour l'éthanol) et une excellente stabilité dans l'éthanol pendant 14 jours. (Li et al., 2020) ont développé une membrane composite (TFC) préparée par trempage d'une solution de PIM-1/chloroforme sur des membranes support en polyacrylonitrile suivi d'un procédé de recuit à la vapeur de solvant (SVA). Cette membrane affiche des performances de rejet remarquables vis-à-vis des colorants et des molécules neutres, en particulier vis-à-vis des colorants anioniques dans l'éthanol. Typiquement, la membrane TFC préparée présentait une perméance à l'éthanol de $4,3 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ avec un rejet de 93,7 % du Methyl Orange. (Jin et al., 2021) ont préparé des membranes OSN de hautes performances par revêtement d'un PIM-1 fonctionnalisé par l'amidoxime (AOPIM-1) sur un substrat en polyacrylonitrile, combiné à une activation par solvant. Sur la base des propriétés uniques d'AOPIM-1, les membranes obtenues ont montré une bonne compatibilité interfaciale et une excellente stabilité dans un solvant polaire. La méthode d'activation par solvant peut améliorer considérablement le volume libre de la couche mince d'AOPIM-1. Cette membrane présentait une perméance à l'éthanol ultra élevée ($15,5 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$) avec un bon rejet du rose Bengale ($MWCO > 800 \text{ Da}$) (Figure 1.7).

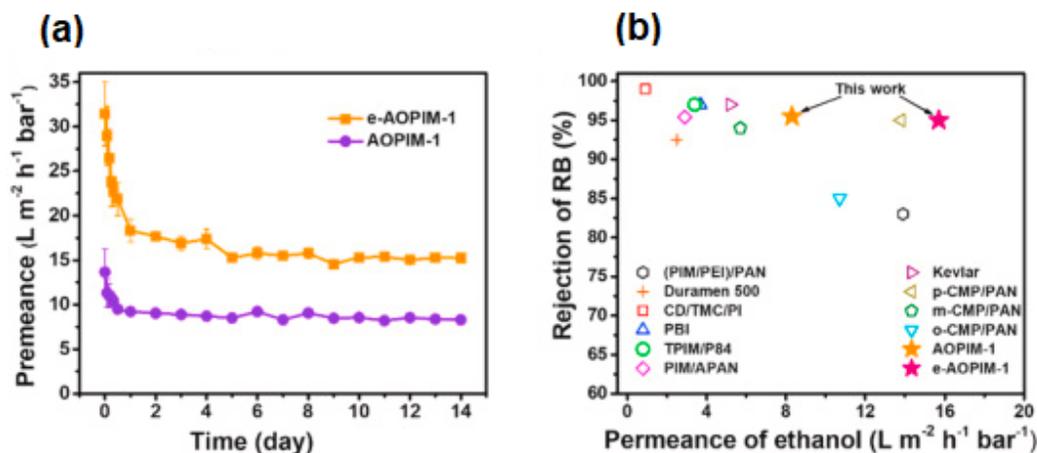


FIGURE 1.7 – Performances de nanofiltration des membranes AOPIM-1 et e-AOPIM-1 : (a) Perméance des membranes AOPIM-1 et e-AOPIM-1 dans une solution d'éthanol contenant du rose Bengale (RB) . (b) Comparaison de la perméance et du rejet des membranes obtenues avec celles de diverses membranes d'OSN (Jin et al., 2021).

(Ignacz et al., 2018) ont incorporé le PIM-1 dans les membranes OSN pour améliorer la porosité en raison du volume libre fractionnaire élevé présent dans sa structure. Par exemple, des membranes de polybenzimidazole (PBI) contenant 4 à 12 % en masse de PIM-1 ont été fabriquées par inversion de phase suivie de la réduction du nitrile du PIM-1 en amine. La membrane obtenue a été traitée par stabilisation ionique pour augmenter sa stabilité dans les solvants organiques. La teneur en PIM-1 peut être modifiée pour affiner le seuil de coupure (MWCO) entre 190 et 650 $gmol^{-1}$ (Ignacz et al., 2018). À mesure que la teneur en PIM-1 augmentait de 0 à 12% en poids, la perméance du méthyltétrahydrofurane augmentait de 0,37 à 2,4 $Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ (Ignacz et al., 2018). (McGuinness et al., 2019) ont créé une membrane en réseaux d'oxydes métalliques entrelacés dans un polymère PIM-1 par infiltration en phase vapeur. Contrairement aux membranes polymères vierges, cette membrane hybride organique-inorganique résiste fortement au gonflement et à la

dissolution dans des environnements de solvants agressifs. Avec cette stabilité chimique supplémentaire, les membranes PIM-1 hybrides surpassent non seulement les membranes PIM-1 vierges pour les séparations chimiques dans des environnements standards, mais offrent également des performances constantes dans des environnements qui autrement gonfleraient ou même dissolveraient complètement le polymère vierge. Cette membrane peut même être appliquée pour l'osmose inverse de solvant organique, ce qui est difficile à réaliser en utilisant le PIM-1 vierge. (Zhou et al., 2022) ont rapporté les performances de deux types de membranes OSN en incorporant des particules de polymères hyperréticulés (HCP) dans un polymère vitreux à volume libre élevé (PIM-EA-TB) et un polymère caoutchouteux standard (PDMS). Les particules poreuses de HCP ont facilité le transport des molécules d'alcool et amélioré les perméances à l'alcool. Les deux membranes ont acquis de meilleures performances OSN dans les alcools avec une charge de 5 % en poids de HCP. (Li et al., 2022) ont fabriqué une membrane OSN composite à couche mince ayant une structure en PIM par polymérisation interfaciale sur la surface d'une membrane en polyimide. Cette procédure confère à la couche mince en polyamide de la membrane OSN fabriquée un volume libre et une porosité élevés. Cette membrane a atteint une perméance à l'éthanol de $59,3 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ et un rejet de la rhodamine B (RDB, 479 Da) de 99,05 % dans les conditions de préparation optimales (Figure 1.8). La membrane a montré une perméabilité plus élevée aux solvants polaires tels que l'acétate d'éthyle, le méthanol et le diméthylformamide (DMF). La perméance de la membrane n'a pas beaucoup diminué après 5 jours de filtration, indiquant que la membrane préparée a une excellente résistance aux solvants et offre un vaste potentiel d'application dans les solvants polaires et agressifs.

Les exemples cités ci-dessus tirés de la littérature récente mettent en évidence les limites des modèles théoriques existants en termes de compréhension fondamentale des mécanismes moléculaires impliqués dans l'OSN et la nécessité de développer de nouvelles approches permettant la rationalisation des phénomènes

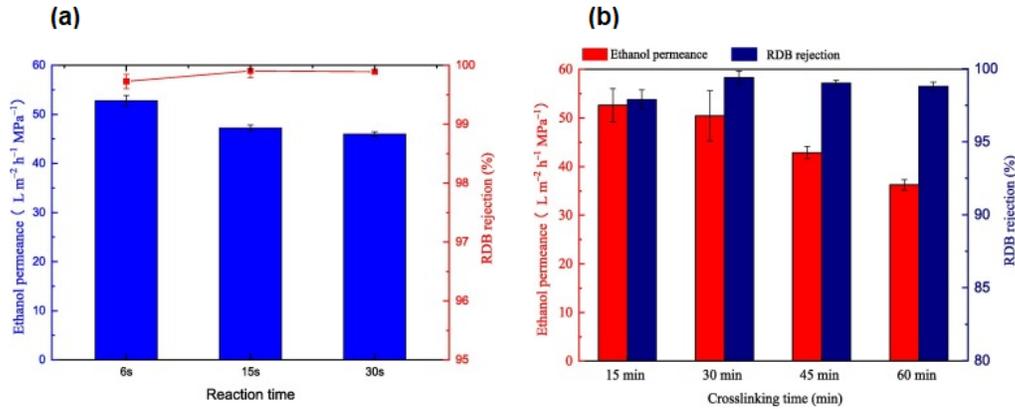


FIGURE 1.8 – Effet du (a) temps de polymérisation interfaciale et (b) temps de réticulation à 60 °C sur les performances de séparation de la membrane fabriquée par (Li et al., 2022).

physiques sous-jacents. En effet, en raison du manque de compréhension des mécanismes moléculaires contrôlant les performances de la membrane dans l’OSN, les décisions concernant la sélection d’un système membrane/solvant (ou mélange de solvants) approprié pour une application donnée sont actuellement prises sur la base de critères coûteux et chronophages. des expériences de criblage, ralentissant ainsi considérablement le développement de nouvelles applications OSN et compromettant la durabilité globale du processus.

1.3.5 Modélisation moléculaire des membranes d’OSN

Afin d’aller plus loin dans la compréhension de l’OSN, il est important de garder à l’esprit que les séparations par les membranes en polymère dans l’OSN se produisent à l’intérieur d’éléments de volume libre qui ne dépassent pas quelques angströms. Par conséquent, la modélisation des membranes OSN à l’échelle moléculaire est hautement souhaitable afin de rationaliser les observations expérimentales et de mieux comprendre les mécanismes

moléculaires régissant la perméation des solvants et des solutés. Avec l'énorme progrès de la puissance de calcul, la simulation moléculaire est devenue de plus en plus un outil robuste en science et ingénierie des matériaux. En effet, la simulation à l'échelle moléculaire peut fournir des images microscopiques autrement inaccessibles expérimentalement ou difficiles à obtenir, et ainsi élucider la physique sous-jacente. Les connaissances moléculaires tirées de la simulation peuvent également aider à la caractérisation et à la conception rationnelle de nouveaux matériaux pour des applications émergentes.

Ces dernières années, les simulations moléculaires ont été de plus en plus utilisées pour étudier le transport de solvants et de solutés à travers des milieux poreux tels que les nanopores de silice (Argyris et al., 2010) (Zhu et al., 2012), les zéolites (Wei et al., 2018), les membrane à base de graphène (Akbari et al., 2018) (Nie et al., 2021) et les nanotubes de carbone (Ghoufi et al., 2016). (Ding et al., 2015) ont publié une étude sur le transport d'eau induit par la pression à travers des membranes en polyamide par des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD). (Abdulhamid et al., 2021b) ont étudié les effets stéréochimiques de l'agent de réticulation sur la stabilité et la performance des membranes réticulées et ont utiliser la simulation moléculaire pour calculer la variations du volume libre fractionnaire. Cependant, le développement de modèles de membranes polymères progresse encore lentement en raison de la structure très complexe des membranes polymères et du coût de calcul élevé des simulations moléculaires. À ce jour, seuls quelques groupes de recherche à travers le monde ont rapporté des simulations moléculaires de membranes polymères en milieu organique.

(Ma et al., 2021) ont mené des simulations de dynamique moléculaire pour améliorer la compréhension du mécanisme de l'encrassement des membranes en polyacrylonitrile (PAN) par le dextrane dans l'eau, le formamide et l'éthanol. Cette étude a montré que la tendance à l'adsorption était plus importante dans l'eau, suivie de l'éthanol puis du formamide. Ceci est en

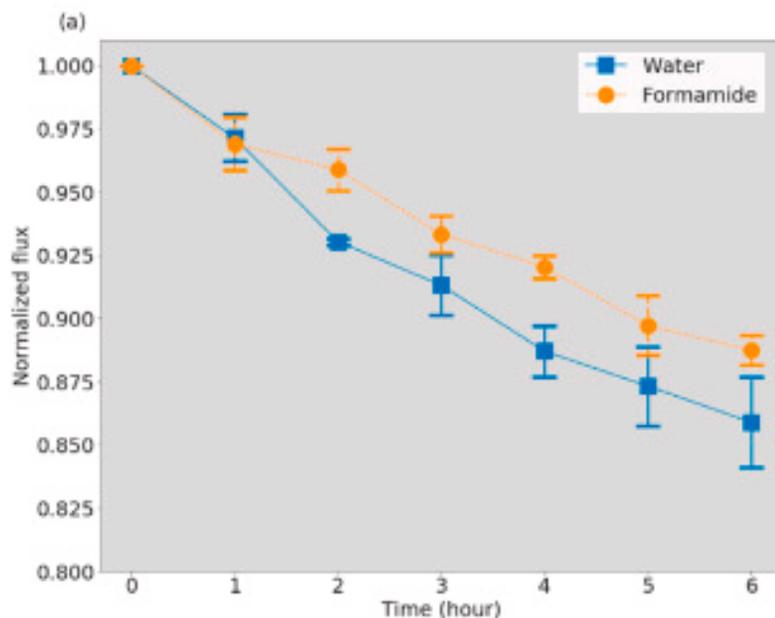


FIGURE 1.9 – Évolution du flux de l'eau et du formamide contenant du dextrane dans une membrane en polyacrylonitrile au cours du temps (Ma et al., 2021).

accord avec des données expérimentales révélant une baisse de flux plus importante pour l'eau par rapport au formamide (Figure 1.9). Ceci démontre l'influence significative du solvant sur l'encrassement de la membrane. La solvatisation du dextrane et de la membrane par l'eau est différente de celle par d'autres solvants polaires et similaires, ce qui a des implications importantes dans l'encrassement de la membrane. La concurrence entre les interactions solvant-dextrane, solvant-membrane et dextrane-membrane semble régir l'encrassement de la membrane, ce qui indique que base de connaissances sur l'encrassement des membranes en milieu aqueux peut ne pas être directement applicable à la filtration des solvants organiques.

(Liu et al., 2018) ont étudié l'effet de la taille des pores sur la perméation des solvants (eau et méthanol) dans une membrane en polybenzimidazole

(PBI) par simulation moléculaire. Cinq membranes modèles en PBI ont été construites et prétraitées par du méthanol, avec la taille moyenne des pores allant de 3,53 à 6,38 Å. Lorsque la taille moyenne des pores augmente, les gros pores sont plus chargés et connectés dans la membrane. Il est révélé que la perméation du méthanol est régie par la présence et l'interconnectivité de grands pores. Pour la membrane avec une taille moyenne des pores de 6,38 Å, la perméation de l'eau est plus rapide que celle du méthanol mais ralentie ultérieurement en raison de la compression de la membrane. Cette étude met en évidence le rôle crucial de la taille des pores, ainsi que du prétraitement, dans la perméation des solvants.

Une étude de simulation moléculaire est rapportée par (Liu and Jiang, 2019) pour étudier un nouveau type de membranes microporeuses pour l'OSN : un polymère à base de benzimidazole réticulé (BILP-4) et ses dérivés (PILP-1 et PILP-3). Les trois membranes s'avèrent posséder une stabilité considérable dans les solvants organiques (méthanol, éthanol et acétonitrile). Les tailles moyennes des pores des membranes gonflées montrent une relation linéaire avec les degrés de gonflement. Curieusement, le méthanol, l'éthanol et l'acétonitrile présentent un comportement de perméation nettement différent à travers les trois membranes. Plus précisément, la perméation du méthanol est uniquement régie par la taille des pores, alors que la taille des pores et l'interaction membrane-solvant jouent un rôle dans la perméation de l'éthanol. Pour l'acétonitrile, la perméation est principalement déterminée par l'interaction membrane-solvant.

Une autre publication par la même équipe (Liu et al., 2020) rapporte une étude de simulation moléculaire des membranes en polymères microporeux conjugués (CMPs) pour la perméation des solvants et la purification des biocarburants (représentés par des mélanges éthanol/eau). Les perméabilités de quatre solvants (méthanol, éthanol, acétonitrile et acétone) sont prédites et correspondent bien aux données expérimentales disponibles. Pour la séparation

éthanol/eau, le flux d'éthanol augmente avec l'augmentation de la composition d'éthanol dans le mélange, tandis que le flux d'eau reste presque constant.

(Wei et al., 2021) ont développé une membrane composite à base de polymère de microporosité intrinsèque (PIM-1) et de cages organiques poreuses (POCs) par simulation moléculaire et ont étudié leur gonflement dans l'eau, l'acétone et l'acétonitrile. Ces membranes présentent le plus grand gonflement dans le méthanol, suivi de l'acétonitrile et de l'eau. Ils ont montré que les groupes périphériques sur les POCs ont différentes interactions avec le polymère et le solvant pendant le gonflement, ce qui joue un rôle important dans la détermination des structures des membranes gonflées. De plus, les POCs fournissent une voie supplémentaire pour le transport des solvants. Une majorité de molécules d'eau peuvent résider dans les POCs pendant moins de 400 ps, tandis que les molécules de méthanol et d'acétonitrile résident pendant environ 1000 et 2000 ps. Le temps de séjour du solvant dépend non seulement de l'interaction solvant-POC, mais également de la taille et de la forme du solvant.

(Xu and Jiang, 2018) ont proposé une méthodologie pour caractériser la membranes en PIM-1 en étudiant son degré de gonflement dans quatre solvants organiques (méthanol, acétonitrile, éthanol et acétone) ayant une forte affinité pour le PIM-1 hydrophobe. Ils ont montré que le gonflement est attribué à la sorption simultanée du solvant et à la dilatation membranaire induite par le solvant. Les degrés de gonflement obtenus dans cette étude (Figure 1.10) suivent la tendance expérimentale. De plus, ils présentent de bonnes relations avec le paramètre de solubilité de Hildebrand et l'énergie d'interaction polymère-solvant. Le problème majeur rencontré dans cette étude est le temps très élevé pour que le degré de gonflement atteigne l'équilibre (jusqu'à 600 ns pour l'éthanol), ce qui nécessite 36 jours de simulation sur un processeur Intel E5-2670v3 à 24 cœurs. Pour résoudre ce problème, (Liu

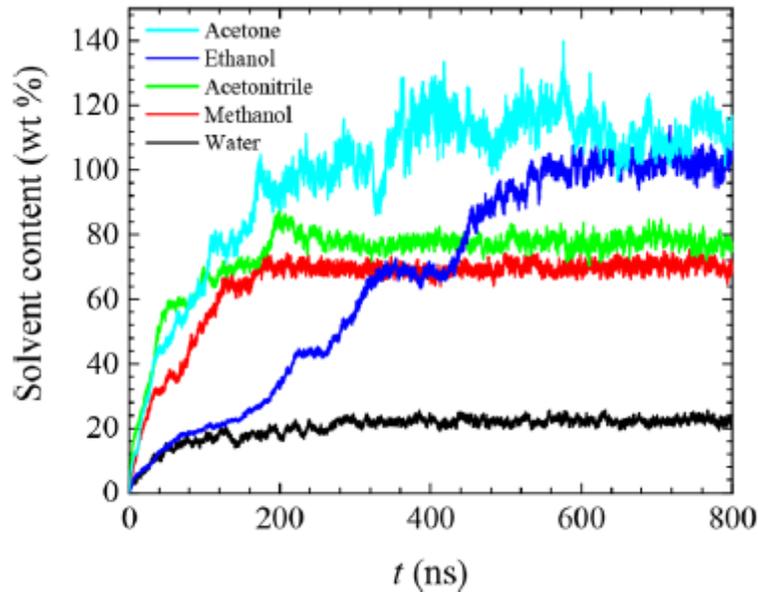


FIGURE 1.10 – Évolution du degré de gonflement dans la couche interne du PIM-1 dans différents solvants (Xu and Jiang, 2018).

et al., 2019) ont développé un protocole qui a considérablement réduit le temps du processus de gonflement par un facteur d'environ 6.

(Xin and Yin, 2020) ont étudié les facteurs qui affectent la perméation des molécules de solvant à travers une membrane en P84 et l'interaction entre l'eau et le solvant de déparaffinage (butanone) en combinant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la dynamique moléculaire (MD) et des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC). Ils ont trouvé par le calcul de la fonction de distribution radiale (RDF) une forte interaction entre l'eau et le butanone qui réduit la vitesse de pénétration du solvant de déparaffinage à travers la membrane, ce qui explique les résultats expérimentaux. Les mêmes auteurs ont publié une autre étude (Xin and Yin, 2021) comparant les performances de récupération du solvant de déparaffinage entre une membrane en P84 et une autre en PDMS

à l'aide d'expériences et de simulations moléculaires. À notre connaissance, ces deux publications sont les seuls qui se sont intéressées à l'étude de la nanofiltration des solvants organiques sur des membrane en P84 par simulation moléculaire.

Cette thèse a été financée par l'agence nationale de la recherche (ANR) à travers le programme MANIAC (ANR 18 CE07 0028). Elle vise à contribuer à un développement plus rapide de nouvelles applications et membranes d'OSN en supprimant les obstacles créés par la compréhension fondamentale limitée des séparations membranaires dans les milieux non aqueux. On s'attend à ce qu'elle fournisse une compréhension approfondie de l'OSN qui sera encore plus bénéfique pour limiter l'étape chronophage et énergivore de sélection essai par essai des systèmes membrane/solvant(s) pour une séparation donnée.

Dans ce mémoire, nous résumerons les travaux menés durant ces trois années de thèse. Nous commencerons dans le deuxième chapitre par des généralités sur les fondement théoriques de la dynamique moléculaire et la caractérisation numérique. Dans le troisième chapitre, nous aborderons les méthodes numériques pour générer les différentes structures chimiques des solvants et des membranes. Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats de notre étude sur les mélanges de solvants confinés dans une membrane en PIM-1. Dans le cinquième chapitre, nous montrerons une comparaison entre une membrane en PIM-1 et une autre en P84 lorsqu'elles sont mises en contact avec différents solvants organiques. Enfin, nous concluons avec un résumé de nos différents résultats.

CHAPITRE

2

GÉNÉRALITÉS

2.1 Dynamique moléculaire

Une des grandes préoccupations des chimistes est de comprendre le fonctionnement et le comportement des atomes et des molécules. L'étude de la structure au niveau atomique est extrêmement utile et génère généralement des informations substantielles pour arriver à cette fin. Cependant, les atomes sont en mouvement constant, et la fonction moléculaire et les interactions intermoléculaires dépendent de la dynamique des molécules impliquées. Notre souhait est de voir ces atomes et molécules en action et de voir leurs réactions à des perturbations externes. Expérimentalement, il est extrêmement difficile d'atteindre cet objectif. D'où l'alternative intéressante qui consiste à tra-

vailler avec une simulation informatique au niveau atomique des molécules (Hollingsworth and Dror, 2018).

Les simulations de dynamique moléculaire (MD) prédisent comment chaque atome, seul ou dans un système moléculaire, se déplacera dans le temps sur la base d'un modèle général de la physique régissant les interactions interatomiques. Ainsi, elles peuvent être utilisées pour répondre à des questions spécifiques sur les propriétés d'un système d'atomes, souvent plus facilement que des expériences sur le système réel (Karplus and McCammon, 2002).

Dans les prochaines sections, nous nous intéressons aux modèles physiques qui contrôlent les simulations de dynamique moléculaire.

2.1.1 Équations du mouvement

Le but principal des simulations de dynamique moléculaire est de déterminer les trajectoires des atomes, c'est-à-dire déterminer la position et la vitesse d'un atome à chaque pas de temps. Cela consiste à résoudre les équations classiques du mouvement :

$$\vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad \vec{r}_i^0, \vec{v}_i^0 \quad (2.1)$$

Avec \vec{a}_i l'accélération de l'atome i , \vec{r}_i sa position à l'instant t et \vec{r}_i^0, \vec{v}_i^0 sont respectivement la position initiale et la vitesse initiale de l'atome i . On expliquera dans une prochaine section le choix de ces paramètres initiaux.

La méthode standard qui permet de résoudre une équation différentielle ordinaire comme l'équation 2.1 est la méthode des différences finies. Elle consiste à résoudre l'équation pas à pas par la discrétisation des opérateurs de dérivation ayant comme condition la convergence du schéma numérique obtenu lorsque la distance entre les pas diminue. Il existe plusieurs algorithmes

qui permettent de résoudre les équations différentielles par la méthode des différences finies. Parmi ces algorithmes, on trouve celui de Verlet (Verlet, 1967). Il consiste à déterminer la position r d'un atome à l'instant $(t + dt)$ à partir de sa position et son accélération à l'instant t ainsi que sa position à l'instant $(t - dt)$ en se basant sur le théorème de Taylor :

$$r(t + dt) = 2r(t) - r(t - dt) + dt^2 a(t) \quad (2.2)$$

Le terme de la vitesse n'apparaît pas dans cette équation mais il peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$v(t) = \frac{r(t + dt) - r(t - dt)}{2dt} \quad (2.3)$$

On remarque que $v(t)$ est inversement proportionnelle à dt . Ce qui induit des erreurs importantes lorsque dt tend vers les petites valeurs. En plus, Cette méthode nous oblige à déterminer deux positions initiales afin de pouvoir calculer les autres positions. Pour remonter ce problème, il a été proposé (Swope et al., 1982) un algorithme équivalent à celui de Verlet qui propose de calculer les positions r et les vitesses v à l'instant $(t + dt)$ à partir des positions, vitesses et accélérations à l'instant t :

$$r(t + dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2 \quad (2.4a)$$

$$v(t + dt) = v(t) + \frac{1}{2}dt[a(t) + a(t + dt)] \quad (2.4b)$$

Pour déterminer l'accélération d'un système d'atomes, on applique la deuxième loi de Newton avec les coordonnées cartésiennes. On obtient :

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.5)$$

Avec m_i la masse de l'atome i , et \vec{F}_i la somme des forces agissant sur cet atome. Cette somme des forces peut être calculée à partir de l'énergie to-

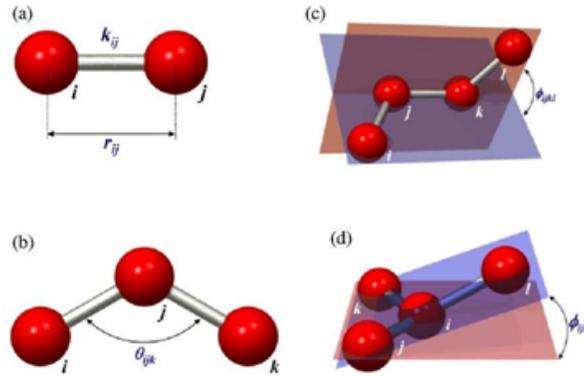


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de (a) l'énergie d'élongation, (b) l'énergie de déformation angulaire, (c) l'énergie de torsion et (d) l'énergie de déformation hors plan (Kouza, 2013)

tale de l'atome. Cette énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et potentielle de l'atome. Comme on travaille à l'échelle atomique, l'énergie cinétique peut être négligée par rapport à l'énergie potentielle. On obtient donc l'équation qui nous permet de calculer la somme des forces agissantes sur un atome :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U_p \quad (2.6)$$

Les atomes dans un système moléculaire avec des liaisons covalentes sont soumis à deux types d'interactions : les interactions intramoléculaires et les interactions intermoléculaires. Les interactions intramoléculaires sont responsables de maintenir les atomes dans une molécule et de maintenir la forme de cette molécule. Elles dépendent des liaisons covalentes qui existent au sein d'une molécule. Parmi ces interactions on trouve : l'énergie d'élongation, l'énergie de déformation angulaire, l'énergie de torsion et l'énergie de déformation hors du plan (Voir Fig 2.1). Les interactions intermoléculaires sont les énergies attractives et répulsives qui ne dépendent pas des liaisons covalentes. Ces énergies sont l'énergie de Van Der Waals et l'énergie électrostatique. L'énergie

potentielle totale d'un atome peut être exprimée ainsi :

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{liaison}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{impropre}} + U_{VDW} + U_{\text{Electrostatique}}$$

Pour calculer l'ensemble de ces énergies, on a recours aux fonctions et paramètres empiriques fournis par les champs de force.

2.1.2 Champs de force

En principe, tous les termes de l'énergie potentielle vus précédemment peuvent être calculés à partir des simulations quantiques. Malheureusement, l'énorme obstacle de cette approche est le coût de calcul extrêmement élevé (Monticelli and Tieleman, 2013). Ainsi, la plupart des simulations pratiques utilisent un ensemble de fonctions empiriques pour représenter l'énergie potentielle, ajustant un grand nombre de paramètres pour optimiser l'accord avec les données expérimentales et avec les calculs quantiques (Ponder and Case, 2003). L'ensemble de ces fonctions et paramètres sont appelés champ forces. Il est important de rappeler que ces fonctions et paramètres sont empiriques et leur champ d'application sur un ou plusieurs types d'atomes ou de molécules doit être testé et validé. Par conséquent, la fiabilité des simulations de dynamique moléculaire repose largement sur le bon choix du champ de force.

Polymère à microporosité intrinsèque (PIM)

Le polymère à microporosité intrinsèque PIM-1 a été synthétisé en faisant réagir des équivalents molaires de 5,5',6,6'-tétrahydroxy-3,3,3',3'-tétraméthyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI) et de 2,3,5, 6-tétrafluorotéréphtalonitrile (TFTPN) avec un excès de K_2CO_3 (voir Figure 2.2). Pour la simulation du PIM-1 on a choisi d'utiliser un modèle à atomes unifiés (UA) avec le champ de force

TABLE 2.1 – Types d’atome du PIM-1

Type d’atome (particule)	Composition atomique	Masse (g/mol)
CS0	C	12.011
CA0	C	12.011
CL0	C	12.011
CH0	C	12.011
CA1	CH	13.0189
CH2	CH ₂	14.0268
CH3	CH ₃	15.0348
OA0	O	15.9994
NL0	N	14.00674

TraPPE (Martin and Siepmann, 1998) pour les interactions intermoléculaires et le champ de force GAFF (Wang et al., 2004) pour les interactions intramoléculaires. Cette combinaison de deux champs de force a été testée et validée pour la PIM-1 (Hart et al., 2013). Dans le prochain chapitre on présentera les résultats de caractérisations qui valident le choix de ces champs de force.

Types d’atomes : Lorsqu’on choisit un champ de force, la première des choses à faire est d’attribuer un type d’atome pour chaque particule du système, en considérant l’hypothèse que les particules de même type ont la même énergie potentielle. Une particule peut contenir un atome ou plus selon le modèle imposé par le champ de force. Dans le Tableau 2.1 et la Figure 2.2 nous présentons les types d’atomes considérés pour le modèle de PIM-1 proposé par (Hart et al., 2013).

Interactions intramoléculaires (GAFF) : Les termes d’élongation de liaison (Eq 2.7a) et de déformation angulaire (Eq 2.7b) dans le champ de force GAFF sont évalués avec une fonction harmonique simple et le terme de torsion (Eq 2.7c) est évalué avec une fonction cosinus. Ce champ de force

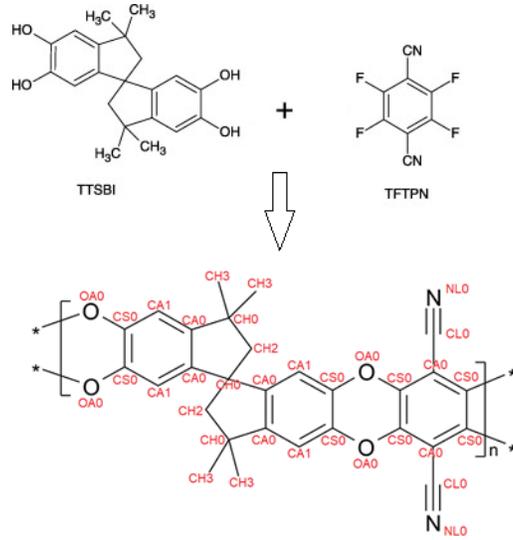


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du motif de répétition du PIM-1 sous le modèle à atomes unifiés (UA) avec les différents types d’atomes

considère que le potentiel de déformation hors plan est nulle.

$$U_{\text{liaison}} = \sum_{\text{liaisons}} k_r (r - r_0)^2 \quad (2.7a)$$

$$U_{\text{angles}} = \sum_{\text{Angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.7b)$$

$$U_{\text{torsion}} = \sum_{\text{torsion}} K [1 + d \cos(n\phi)] \quad (2.7c)$$

k_r, k_θ, K sont des constantes de raideur, r_0, θ_0 sont respectivement la longueur de liaison et l’angle à l’équilibre. r, θ, ϕ sont respectivement la longueur de liaison, l’angle et l’angle de dièdre instantanés. d et n sont des paramètres empiriques. Les valeurs des différents paramètres sont regroupées dans l’annexe.

Les interactions Intermoléculaires (TraPPE) : Les interactions de Van Der Waals sont calculées avec le potentiel de Lennard-Jones de type 12/6 (Équation 2.8). Généralement, pour les interactions à courte portée comme celles de Van Der Waals, on doit appliquer un rayon limite dans lequel ces interactions sont calculées. Au-delà de ce rayon, elles sont considérées négligeables pour éviter des calculs très coûteux. Ce rayon limite s'appelle le Cutoff. Dans toutes les simulations élaborées pendant la thèse, on a considéré un Cutoff égal à 15 Å.

$$U_{VDW} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

σ est le diamètre de collision, appelée aussi le rayon de Van Der Waals et ϵ est l'énergie de dispersion. Ces paramètres, attribués à chaque type de particule, sont utilisés pour calculer l'interaction de Van Der Waal entre deux particules de même type. Pour calculer ces interactions entre deux types différents de particule, on utilise la règle de Lorentz-Berthelot pour déterminer les paramètres mixtes :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.9a)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.9b)$$

Dans le Tableau 2.2 on présente les valeurs des paramètres de Lennard-Jones utilisés pour la simulation du PIM-1.

Comme les simulations sont faites dans les conditions périodiques, nous avons adopté la sommation d'Ewald pour estimer les interactions électrostatiques à longue portée (Équation 2.10) . La sommation d'Ewald est déduite de la formule sommatoire de Poisson en remplaçant la sommation des interactions dans l'espace réel par son équivalent dans l'espace de Fourier.

TABLE 2.2 – Paramètres de Lennard-Jones pour le PIM-1

Type d'atome (particule)	$\sigma(\text{\AA})$	ϵ (Kcal/mol)
CS0	3.7	0.059616
CA0	3.88	0.041731
CL0	3.55	0.119232
CH0	6.4	0.000994
CA1	3.695	0.100354
CH2	3.95	0.091411
CH3	3.75	0.194746
OA0	2.6	0.139104
NL0	2.95	0.119232

$$\begin{aligned}
 U_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |r_{ij} + n|)}{|r_{ij} + n|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{k \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4\kappa^2}\right) \cos(k \cdot r_{ij}) \right) \\
 - \frac{\kappa}{\pi^{0.5}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i r_i \right|
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

Où q_i et q_j sont les charges partielles des particules i et j . n est le vecteur de la position périodique. L est la longueur de la boîte de simulation et κ est le vecteur réciproque avec $\kappa = 2\pi n/L^2$.

Les charges partielles q_i et q_j sont obtenues à partir des simulations ab initio réalisées par (Larsen et al., 2011a).

Polyimide P84

Pour ce type de polymère, nous avons choisi d'utiliser le champ de force COMPASS. C'est le premier champ de force qui a été paramétré et validé à l'aide de simulations quantiques des surfaces d'énergies suivi par une mise à échelle par des paramètres dérivés ajustés à l'aide de données expérimentales.

Par conséquent, ce champ de force permet une prédiction précise et simultanée des propriétés structurales, conformationnelles, vibrationnelles et thermo-physiques pour une large gamme de molécules organiques (Sun, 1998). Ce choix est justifié par une étude récente (Sun et al., 2016) qui a pu adapter ce champ de force aux polymères qui se trouvent dans les bases de données populaires. La caractérisation structurale qui sera présentée dans le prochain chapitre a montré la validité de ce choix.

TABLE 2.3 – Types d’atomes du polyimide P84

Type d’atome	Masse (g/mol)
C1	12.011
C2	12.011
C3	12.011
H	1.00797
O	15.9994
N	14.00674

Types d’atome : Le champ de force COMPASS se base sur le modèle All-atoms (AA), c’est-à-dire que chaque particule représente un seul atome. Dans la Figure 2.3 et le Tableau 2.3, nous présentons les différents types d’atomes considérés dans nos simulations.

Les interactions intramoléculaires : Dans le champ de force COMPASS, comme dans tous les champs de force de type Class II, le potentiel d’élongation est représenté par une fonction harmonique à 3 termes.

$$U_{\text{liaison}} = K_2 (r - r_0)^2 + K_3 (r - r_0)^3 + K_4 (r - r_0)^4 \quad (2.11)$$

Pour l’énergie potentiel angulaire, on additionne à la fonction harmonique à 3 termes E_a deux autres fonctions : E_{bb} est le terme croisé entre deux liaisons avec un atome commun (atome j), E_{ba} représente le couplage entre

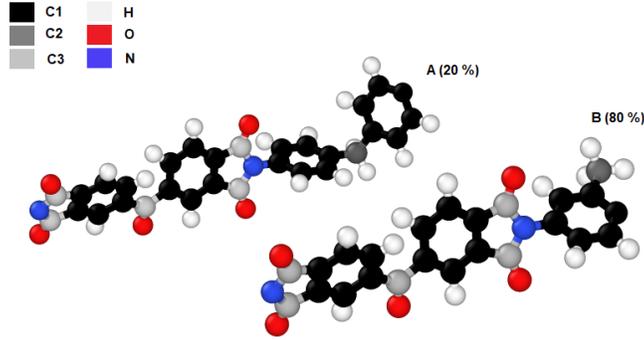


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du motif de répétition des copolymères A et B du polyimide P84 par le modèle All-atoms (AA) avec les différents types d’atomes.

une liaison et un angle dont la liaison est l’une des arêtes et E_{aa} fait référence à deux angles ayant une liaison commune.

$$U_{angles} = E_a + E_{bb} + E_{ba} + E_{aa} \quad (2.12a)$$

$$E_a = K_2 (\theta - \theta_0)^2 + K_3 (\theta - \theta_0)^3 + K_4 (\theta - \theta_0)^4 \quad (2.12b)$$

$$E_{bb} = M (r_{ij} - r_1) (r_{jk} - r_2) \quad (2.12c)$$

$$E_{ba} = N_1 (r_{ij} - r_1) (\theta - \theta_0) + N_2 (r_{jk} - r_2) (\theta - \theta_0) \quad (2.12d)$$

$$E_{aa} = (\theta_{ijk} - \theta_1) (\theta_{ljk} - \theta_2) \quad (2.12e)$$

M, N_1, N_2 sont des constantes de raideur. r_{ij} et r_{jk} sont les longueurs instantanées des liaisons entre les atomes i et j et entre les atomes j et k respectivement. r_1 et r_2 sont les longueurs à l’équilibre des liaisons entre les atomes i et j et entre les atomes j et k respectivement. θ_{ijk} et θ_{jkl} sont les angles instantanés formés par les atomes i, j et k et entre les atomes j, k et l respectivement. θ_1 et θ_2 sont respectivement les angles à l’équilibre formés par les atomes i, j et k et entre les atomes j, k et l .

Pour le potentiel des torsions, des termes sont ajoutés à la fonction cosinus à trois termes E_t : E_{bt} représente les interactions entre une liaison (ij) et un

angle torsion tournant autour de la liaison. E_{at} renvoie au terme croisé d'un angle et d'une torsion.

$$U_{\text{torsion}} = E_t + E_{bt} + E_{at} \quad (2.13a)$$

$$E_t = \sum_{n=1}^3 K_n (1 - \cos(n\phi - \phi_n)) \quad (2.13b)$$

$$E_{bt} = (r_{ij} - r_1) (K_{bt11} \cos \phi + K_{bt12} \cos 2\phi + K_{bt13} \cos 3\phi) + \quad (2.13c)$$

$$(r_{jk} - r_2) (K_{bt21} \cos \phi + K_{bt22} \cos 2\phi + K_{bt23} \cos 3\phi) +$$

$$(r_{kl} - r_3) (K_{bt31} \cos \phi + K_{bt32} \cos 2\phi + K_{bt33} \cos 3\phi)$$

$$E_{at} = (\theta_{ijk} - \theta_1) (K_{at11} \cos \phi + K_{at12} \cos 2\phi + K_{at13} \cos 3\phi) + \quad (2.13d)$$

$$(\theta_{jkl} - \theta_2) (K_{at21} \cos \phi + K_{at22} \cos 2\phi + K_{at23} \cos 3\phi)$$

K_{bt} et K_{at} sont des constantes de raideur des liaisons et des angles respectivement. Le potentiel de déformation hors plan est représenté par une fonction harmonique simple :

$$U_{\text{impropre}} = K_\chi (\chi - \chi_0) \quad (2.14)$$

K_χ est une constante de raideur. χ et χ_0 sont respectivement les angles hors plan instantanées et à l'équilibre. Les termes ajoutés servent à prédire les fréquences vibrationnelles et les variations structurelles associées aux changements conformationnels (Sun, 1998).

Les interactions intermoléculaires : Le potentiel de Lennard-Jones utilisé pour calculer les interactions de Van Der Waals est de type 9/6 dans le champ de force COMPASS. Les différents paramètres de Lennard-Jones attribués à chaque type d'atome sont présentés dans le Tableau 2.4

$$U_{VDW} = \epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.15)$$

TABLE 2.4 – Paramètres de Lennard-Jones pour le polyimide P84

Type d'atome (particule)	$\sigma(\text{Å})$	ϵ (Kcal/mol)
C1	3.915	0.068
C2	3.854	0.062
C3	3.9	0.064
H	2.878	0.023
O	3.43	0.192
N	3.72	0.15

Pour calculer les paramètres de Lennard-Jones pour les interactions entre atomes de différents types, on utilise la règle de Waldman-Hagler (Waldman and Hagler, 1993).

$$\sigma_{ij} = \left[\frac{1}{2} (\sigma_i^6 + \sigma_j^6) \right]^{\frac{1}{6}} \quad (2.16a)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{2\sqrt{\epsilon_i\epsilon_j}\sigma_i^3\sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \quad (2.16b)$$

Les valeurs des charges partielles pour calculer les interactions électrostatiques par la sommation d'Ewald sont fournies par (Sun et al., 2016) à partir de simulations ab initio.

Solvants organiques

Nous avons choisi d'utiliser le champ de force OPLS-AA pour les solvants organiques vu qu'il a été conçu spécialement pour les molécules organiques en phase condensée (Cornell et al., 1995). Ce champ de force s'est avéré très efficace pour prédire les propriétés thermodynamiques à l'état liquide (Kaminski et al., 2001).

TABLE 2.5 – Types d’atomes des solvants organiques

Méthanol		Ethanol		Acétone		Toluène	
Type	M (g/mol)	Type	M (g/mol)	Type	M (g/mol)	Type	M (g/mol)
C	12.011	C	12.011	C1	12.011	C1	12.011
HC	1.00797	HC	1.00797	C2	12.011	C2	12.011
HO	1.00797	HO	1.00797	H	1.00797	H1	1.00797
O	15.9994	O	15.9994	O	15.9994	H2	1.00797

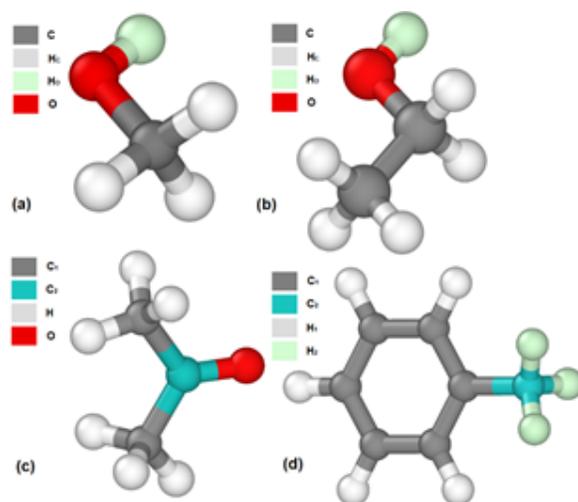


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du (a) méthanol, (b) éthanol, (c) acétone et (d) toluène en modèle All-atoms (AA).

Types d’atome : Comme son nom l’indique, le champ de force OPLS-AA est basé sur le modèle All-atoms (AA). Dans le Tableau 2.5, nous présentons les différents types d’atomes pour le méthanol, l’éthanol, l’acétone et le toluène. Une représentation schématique de ces atomes est donnée sur la Figure 2.4.

Les interactions intramoléculaires : Les potentiels d’interactions angulaires et d’élongations sont exprimés par des fonctions harmoniques simples comme pour le cas du champ de force GAFF (voir équations 2.7a et 2.7b).

Tandis que le potentiel de torsions est exprimé par une fonction proposée par les développeurs de ce champ de force (Eq 2.17).

$$U_{\text{torsion}} = \frac{1}{2}[K_1[1 + \cos(\phi)] + K_2[1 - \cos(2\phi)] + K_3[1 + \cos(3\phi)] + K_4[1 - \cos(4\phi)]] \quad (2.17)$$

Les interactions intermoléculaires : A l'aide des simulations quantiques, le champ de force OPLS-AA nous a fourni les charges partielles à utiliser dans les sommations d'Ewald (Eq 2.10). Pour les interactions de Van Der Waals, ce champ de force utilise le potentiel de Lennard-Jones de type 12/6 (Eq 2.8) avec la règle de Lorentz-Berthelot pour les paramètres mixtes (Eq 2.9). Les paramètres de champ de forces pour les solvants organiques sont regroupés dans l'annexe.

2.1.3 Ensembles statistiques

Les simulations de dynamique moléculaire nous fournissent des informations sur les trajectoires des atomes au cours du temps. Cependant, ces trajectoires restent des données microscopiques. Elles ne nous donnent aucune information sur les grandeurs thermodynamiques du système. Un système à l'échelle macroscopique, peut être défini thermodynamiquement par un nombre limité de grandeurs telles que le nombre des particules, la température et la pression à partir desquelles on peut calculer toutes les autres grandeurs. Il est évident que les simulations de quelques milliers d'atomes dans un volume de l'ordre de quelques nanomètres cube au cours de quelques nanosecondes est largement insuffisant pour prédire les propriétés thermodynamiques d'un système. Afin de convertir les données microscopiques en grandeurs thermodynamiques, Josiah Willard Gibbs a proposé la notion des ensembles statistiques. Elle consiste à faire les mesures physiques à partir des

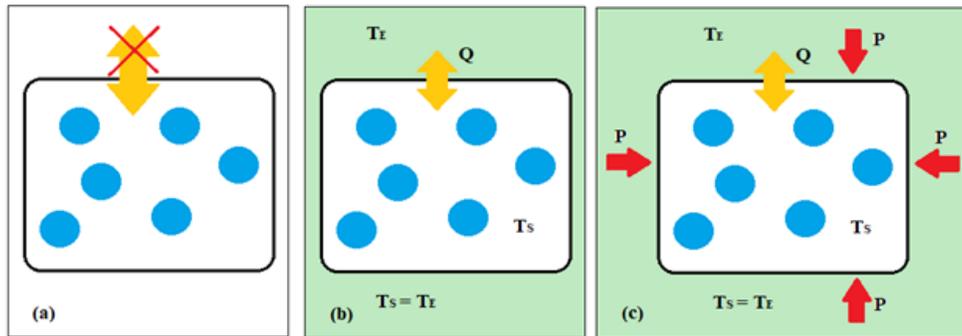


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des ensembles statistiques (a) NVE, (b) NVT et (c) NPT.

configurations les plus probables du système.

Pour un système fermé complètement isolé, son nombre de particules N , son volume V ainsi que son énergie totale E sont constants. L'ensemble statistique qui décrit cet état s'appelle l'ensemble microcanonique (NVE). Cependant, aucun système ne peut réellement être isolé. Il existe toujours des perturbations externes qui peuvent modifier son état. Par conséquent, cet ensemble est utilisé seulement pour étudier l'état possible d'un système qui a une énergie totale spécifiée.

Un autre ensemble statistique plus réaliste s'appelle l'ensemble canonique (NVT) où la température est fixée en autorisant le transfert de l'énergie totale avec l'environnement du système. On considère dans ce cas que cet environnement de température T_E est assez grand de sorte que l'énergie émise par le système ne modifie pas sa température. Par conséquent, le système prend la température de son environnement à l'équilibre. Cependant, l'environnement entourant le système n'applique sur lui aucune pression mécanique. Ainsi, le volume du système reste constant, ce qui rend cet ensemble moins concret par rapport aux conditions réelles.

Pour appliquer l'ensemble NVT sur les équations de mouvement, Shuichi

Nosé a proposé une méthode qui a été améliorée ensuite par William Hoover (Hoover, 1985). Cette méthode dite thermostat de Nosé-Hoover consiste à ajouter un terme de frottement à la somme des forces appliquées sur les particules.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i} U_p - m v_i \chi \quad (2.18)$$

v_i est la vitesse de la particule i et χ est le coefficient de frottement qui est déterminé par la résolution de l'équation différentielle (Eq 2.19).

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T}{T_{ext}} - 1 \right) \quad (2.19)$$

τ_T est une constante de temps spécifiée pour les fluctuations de température. T est la température instantanée du système et T_{ext} est la température de l'environnement.

Parmi les ensembles statistiques les plus réalistes et les plus utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire, on trouve l'ensemble isotherme-isobare (NPT). On considère dans cet ensemble un système d'une température fixe imposé par un environnement qui l'entoure, cet environnement applique aux par ailleurs sur le système une pression mécanique constante. Cet ensemble est proche des conditions réelles puisque plusieurs expériences en chimie sont faites à température et pression constantes.

William Hoover a développé une méthode dite barostat de Hoover pour appliquer les simulations moléculaires dans l'ensemble NPT (Hoover, 1985). Elle consiste à ajouter un autre terme de frottement aux équations de mouvement pour maintenir une pression constante sur le système.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i} U_p - m v_i (\chi + \eta) \quad (2.20)$$

χ et ν sont respectivement les coefficients de frottement du thermostat et barostat. Ils sont déterminés par la résolution du système d'équations différentielles

suivant (Eq [2.21](#))

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T - T_{ext}) + \frac{1}{Q} (W\eta^2 - k_B T_{ext}) \quad (2.21a)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{3}{W} V (P - P_{ext}) - \chi\eta \quad (2.21b)$$

$$\frac{dV}{dt} = 3\eta V \quad (2.21c)$$

$Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ est la masse effective du thermostat et $W = N_f k_B T_{ext} \tau_P^2$ est la masse effective du barostat, N_f est le nombre des degrés de liberté, k_B est la constante de Boltzmann, τ_P est une constante de temps spécifiée pour les fluctuations de pression, V est le volume du système, P est sa pression instantanée et P_{ext} est la pression appliquée par le barostat.

Il existe d'autres ensembles statistiques plus rarement utilisés dans les simulations de dynamique moléculaires tel que l'ensemble grand canonique (μVT), où on laisse le système ouvert (N est variable) tout en gardant le potentiel chimique constant, ou l'ensemble isoenthalpique-isobare (NPH) pour lequel on maintient l'enthalpie du système constante en laissant varier sa température.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'ensemble NPT pour la mise en équilibre des systèmes solvant-membrane. L'ensemble NVT est utilisé dans le protocole de construction des membranes (polymérisation, compression-relaxation) ainsi que pour les simulations en hors équilibre où la pression est exercée par des pistons en graphène inclus dans le système.

2.1.4 Positions et vitesses initiales

Comme nous avons vu dans la section 1.1, pour pouvoir résoudre les équations de mouvement, il faut spécifier les valeurs initiales des positions et des vitesses des particules. Ces valeurs doivent être choisies soigneusement

de sorte que le système puisse converger vers un état thermodynamique acceptable.

La méthode la plus populaire pour créer les positions initiales des particules est le grand canonique Monte Carlo (GCMC). C'est une méthode statistique qui consiste à générer les positions les plus probables en tenant en compte des critères de distance et d'énergie. Cette méthode a montré une bonne efficacité avec les gaz mais, malheureusement, elle est difficilement applicable en phase condensée. Dans notre étude, comme nous travaillons avec des liquides et des polymères, cette méthode n'est pas applicable. Nous avons, donc développé un code Python qui génère des positions initiales aléatoires en ne tenant en compte que du critère de taille. La configuration obtenue possédant généralement une énergie potentielle énorme, une minimisation d'énergie est donc appliquée pour ramener l'énergie potentielle vers une valeur acceptable.

Pour les vitesses initiales, il est indispensable de choisir des vitesses conformes à la température du système de sorte que la quantité de mouvement globale soit nulle (Eq 2.22).

$$P = \sum_{i=1}^N m_i v_i = 0 \quad (2.22)$$

Pour cela, on peut choisir les vitesses aléatoirement à partir de la distribution de Maxwell-Boltzmann suivant la densité de probabilité suivante :

$$p(v_i) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} \right) \quad (2.23)$$

2.1.5 Conditions périodiques aux limites

En général, les simulations de dynamique moléculaire sont faites sur des particules dans un volume de forme cubique, appelé boîte de simulation. Les particules se trouvant aux bords de cette boîte posent un problème. Puisque les forces agissantes sur ces particules peuvent soit :

- Les pousser à l'extérieur de la boîte, si on considère que les bords sont fictifs. Dans ce cas, on ne sera plus dans un système fermé.
- Les faire interagir avec les bords qu'on considère comme des murs rigides. Dans ce cas, des forces extérieures seront appliquées au système qui risquent de le perturber.

Pour surmonter ce problème, on peut simuler des systèmes assez grands pour minimiser cet effet, puisque, l'impact des particules se trouvant aux limites du système diminue lorsque celui-ci grandit. C'est pour cette raison que les effets de bords sont négligeables pour les systèmes macroscopiques. Le problème de cette approche est que la simulation des grands systèmes coûtent énormément en terme de temps de calcul. La solution la plus adaptée et la plus répandue dans les simulations moléculaires est l'application des conditions périodiques aux limites.

Dans les conditions périodiques aux limites, un système infini de particules est formé simplement en répétant la boîte de simulation dans les trois dimensions de l'espace (Figure [2.6](#)). Lorsqu'une particule sort de la boîte, une de ses images entrera par la face opposée avec exactement la même vitesse et la même direction. Le nombre des particules dans la boîte de simulation sera ainsi conservé et le système peut être considéré comme n'ayant pas de bords.

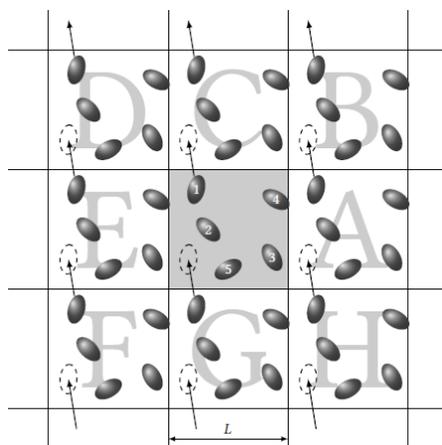


FIGURE 2.6 – Conditions périodiques aux limites d’un système à deux dimensions (Allen and Tildesley, 2012).

2.2 Analyses structurales et dynamiques

Les simulations moléculaires, contrairement aux expériences du laboratoire, nous fournissent les trajectoires et les vitesses des particules pour des conditions de pression et de température données. À partir de ces résultats, on peut calculer plusieurs propriétés structurales et dynamiques qui nous permettent de comprendre et d’interpréter les phénomènes physico-chimiques qui peuvent avoir lieu à l’échelle microscopique. On peut également valider les champs de force utilisés en comparant les résultats des simulations avec ceux du laboratoire. Dans cette section, on présentera les différentes méthodes de caractérisation et d’analyses des données qui nous ont permis d’interpréter et de valoriser les résultats de nos simulations. Ces caractérisations et analyses sont obtenues à partir de codes python développés pendant la thèse.

2.2.1 Densité

La caractérisation la plus simple et basique en dynamique moléculaire est la mesure de densité. Elle sert, généralement, à valider les champs de force choisis pour les simulations comme c'est le cas de notre thèse. Elle consiste à calculer la masse des particules dans un volume où la répartition de ces particules est homogène (Eq 2.24).

$$\rho_{sim} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{V} \quad (2.24)$$

Dans le cas des solvants organiques, on peut comparer directement la mesure expérimentale de la densité avec la mesure de la simulation. Par contre, dans le cas des polymères, l'expérience nous donne le volume squelettique. Ainsi, la densité simulée diffère de la densité squelettique mesurée expérimentalement par le volume des pores par unité de masse (Eq 2.25) selon (Larsen et al., 2011b).

$$\frac{1}{\rho_{sim}} = \frac{1}{\rho_{exp}} + \frac{v_{pores}}{m} \quad (2.25)$$

Le volume totale des pores v_{pores} est obtenu par l'intégration de la courbe de la distribution de taille des pores.

2.2.2 Distribution de taille des pores

Étant donné que les matériaux poreux amorphes tels que les polymères, contrairement aux matériaux cristallins, ne contiennent pas de pores uniformes et discrets avec des limites évidentes que l'on pourrait qualifier de pores individuels, on est contraint d'assimiler les fractions de vide dans ces matériaux à des pores sphériques de tailles différentes afin de pouvoir étudier la porosité de ces matériaux. La caractérisation du nombre ou de la fraction de ces pores sphériques en fonction de leurs diamètres est ce qu'on appelle la

distribution de taille des pores (PSD). La détermination de PSD est importante puisqu'elle nous permet de comprendre les mécanismes de transport dans les membranes et d'étudier leur gonflement. La PSD peut nous servir aussi à valider le champ de force utilisé pour la simulation en comparant les mesures expérimentales avec celles du modèle simulé.

Expérimentalement, la caractérisation de la PSD peut se faire suivant plusieurs méthodes (Nakao, 1994), parmi lesquelles on trouve :

- Les méthodes microscopiques.
- Pression de bulle et transport de gaz.
- Porosimétrie au mercure
- Équilibre liquide-vapeur (méthode BJH)
- Équilibre gaz-liquide (permporométrie)
- Équilibre liquide-solide (thermoporométrie et cryoporométrie)

En simulation, plusieurs approches ont été développées pour déterminer la PSD d'une configuration de particules. (Do et al., 2008) ont conçu un code pour calculer la PSD à base de géométrie computationnelle. (Sarkisov and Harrison, 2011) ont proposé une autre approche basée sur les simulations de Monte Carlo. Dans notre cas, nous nous sommes appuyés sur la méthode la plus récente développée par (Pinheiro et al., 2013) et basée sur la décomposition de Voronoï (Boots et al., 2009). Cette méthode implémenté dans un code open source appelé Zeo++ consiste à échantillonner un nombre spécifié de points aléatoires, puis à déterminer la plus grande sphère qui encapsule le point échantillonné sans chevaucher aucun atome de la structure (Figure 2.7). Enfin, elle génère un histogramme présentant le nombre de points échantillonnées associées aux diamètres de ces sphères. Plus le nombre de points échantillonnées est grand, plus l'histogramme est précis et plus le temps de calcul est grand. Le nombre optimal des points choisi dans les cas de nos polymères est de 500000 points. Pour augmenter la précision de l'histogramme, il est recommandé aussi de faire cet échantillonnage sur plusieurs configurations générées par une simulation dans l'ensemble NVT.

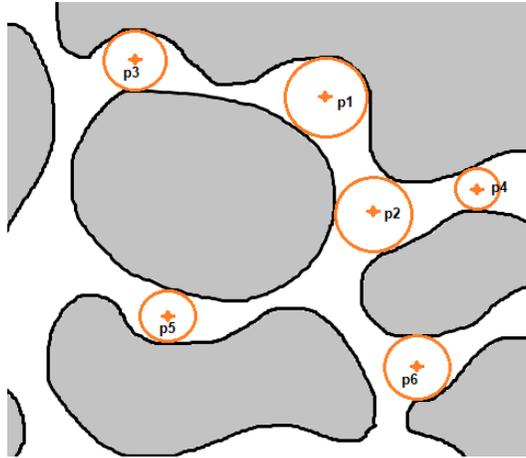


FIGURE 2.7 – Échantillonnage de six points encapsulées par des sphères dans un milieu poreux (Pinheiro et al., 2013).

2.2.3 Surface spécifique accessible

L'une des caractéristiques les plus importantes des matériaux poreux est la surface spécifique. Elle est définie comme la surface totale d'un matériau par unité de masse. Elle est liée directement à la performance de ces matériaux dans les applications d'adsorption physique ou chimique. Dans notre travail, on ne s'intéresse pas à l'adsorption des espèces chimiques par la membrane. Néanmoins, on utilisera cette propriété pour valider les champs de force utilisés en comparant les mesures expérimentales rapportées dans la littérature avec nos simulations.

Expérimentalement, la méthode la plus populaire pour déterminer la surface spécifique est la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al., 1938), appliquée sur les isothermes d'adsorption du diazote à 77 K. Suivant cette approche, on considère la formation d'une monocouche de diazote sur la surface solide. Sachant la taille de la molécule de diazote, on peut déterminer la surface spécifique. Il existe d'autres méthodes plus coûteuses basées sur l'imagerie microscopique (Kim et al., 1995) (Jullien et al., 2005).

En simulation, plusieurs approches ont été développées pour mesurer la surface spécifique. La plupart de ces approches se basent sur l'intégration de Monte Carlo où on prend en considération le critère énergétique (Willems et al., 2012). Un problème récurrent de ces méthodes est de conduire généralement à la surestimation de la surface spécifique à cause des "poches" inaccessibles non détectées. Par conséquent, une condition supplémentaire doit être prise en considération pour détecter et exclure ces "poches" inaccessibles. (Theisen et al., 2010) proposent une technique basée sur l'analyse visuelle de représentations abstraites des matériaux poreux : les hiéroglyphes chimiques, qui mettent en évidence les régions accessibles d'un matériau. (Haranczyk and Sethian, 2010) ont avancé une méthode qui implique une technique de propagation frontale par grillage exécutée pour segmenter les canaux et les poches inaccessibles d'un matériau. Dans ce cas, chaque point de la grille contient des informations indiquant si une particule sphérique peut résider dans l'élément de volume correspondant, qui est déterminée à l'aide du critère géométrique et énergétique. L'inconvénient de ces deux approches est qu'elles sont coûteuses en temps et en processeurs, d'où la nécessité d'une méthode rapide pour déterminer l'accessibilité des pores et exploiter les informations résultantes dans le calcul de la surface spécifique accessible. La décomposition de Veronoï vu précédemment semble être la meilleure solution, puisqu'elle fournit les caractéristiques géométriques de base d'un matériau poreux et de son espace vide ainsi que les informations sur l'accessibilité des pores (Willems et al., 2012).

2.2.4 Degré de gonflement

Le gonflement est défini comme une pénétration d'un solvant dans un polymère provoquant un changement brusque de volume (Gugliuzza and Drioli, 2007). Cet événement se produit lorsqu'il existe des forces (osmotiques, viscoélastiques, pression extérieur ...etc) et il s'arrête lorsque ces forces

atteignent l'équilibre. La pénétration des liquides entraîne des modifications des propriétés mécaniques du matériau gonflé et peut créer une surpression lorsqu'elle se produit dans des espaces confinés, ce qui entraîne diverses déformations du matériau gonflé (Sienkiewicz et al., 2017) (changement de PSD, de surface spécifique ...etc).

Le degré de gonflement, appelé aussi le taux de remplissage (filling rate) ou la prise de masse (mass uptake), est un outil qui permet de suivre l'équilibre du système solvant/polymère au cours du temps. Il est calculé en divisant la masse du solvant par celle du polymère dans une région interne de ce polymère (Équation 2.26). L'apparition d'un palier du degré de gonflement à partir d'un certain temps indique l'atteinte de l'équilibre solvant/polymère. Le gonflement donne des informations importantes sur la résistance et la perméabilité du matériau par rapport au solvant. un grand degré de gonflement indique généralement une grande perméabilité du solvant mais aussi une faible résistance par rapport au solvant.

$$SD(t) = \frac{m_{\text{solvant}}(t)}{m_{\text{polymere}}} \times 100\% \quad (2.26)$$

2.2.5 Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène (HBs) sont les interactions faibles les plus importantes rencontrées dans les phases solide, liquide et gazeuse. La liaison hydrogène peut être définie comme une interaction attractive entre deux fragments moléculaires dans lesquels au moins l'un d'eux contient un atome d'hydrogène qui joue un rôle fondamental. Les HB classiques correspondent à celles formées par deux hétéroatomes, A et B, avec un atome d'hydrogène lié à l'un d'eux (A–H...B) (Alkorta et al., 1998). Un atome de la paire (le donneur), généralement un atome de fluor, d'azote ou d'oxygène, est lié de manière covalente à un atome d'hydrogène (HF, —NH ou —OH), dont il

partage inégalement les électrons. Sa grande affinité électronique fait que l'hydrogène prend une légère charge positive. L'autre atome de la paire, également typiquement F, N ou O, a une paire d'électrons non partagée, ce qui lui donne une légère charge négative (Britannica, 2019).

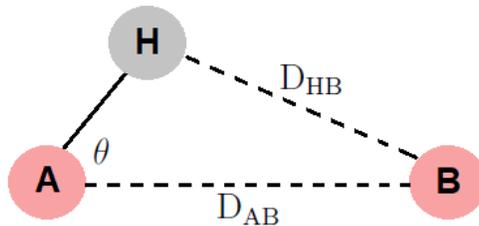


FIGURE 2.8 – Représentation schématique d'une liaison hydrogène classique (A-H...B).

Selon la définition géométrique classique de la liaison hydrogène proposée par (Padró et al., 1997) dans les simulations de dynamique moléculaire, les trois conditions suivantes doivent être satisfaites :

- La distance entre les atomes A et B des deux molécules doit être inférieure à une certaine valeur seuil ($D_{AB} \leq 3.5 \text{ \AA}$).
- La distance entre l'atome B de la molécule acceptrice et l'hydrogène de la molécule donneuse doit être inférieure à une certaine valeur seuil ($D_{HB} \leq 2.5 \text{ \AA}$).
- L'angle de liaison entre la droite AB et la droite AH de la molécule donneuse doit être inférieur à une certaine valeur seuil ($\theta \leq 30^\circ$).

2.2.6 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, $g(r)$, compte parmi les outils les plus utiles pour décrire la structure d'un système à l'échelle moléculaire. Cette fonction donne la probabilité de trouver une particule à la distance r d'une

autre particule. La fonction quantifie la structure moyenne du système et fournit des liens directs vers de nombreuses quantités importantes, telles que l'équation d'état du viriel, l'excès d'énergie interne et le coefficient de diffusion (Hansen and McDonald, 2013).

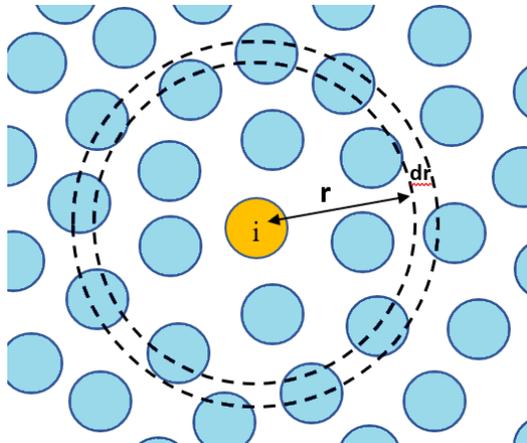


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la méthode de calcul de la fonction de distribution radiale.

Afin de calculer la fonction de distribution radiale entre les atomes de type i et les atomes de type j , pour chaque valeur de r , on construit une coque sphérique de rayon r et de largeur dr centrée sur l'atome i (Figure 2.9). Puis on calcule le nombre de particules j se trouvant dans cette coque sphérique. Ce nombre est, enfin normalisé par la densité totale des particules multiplié par le volume de la coque sphérique, qui peut être exprimée comme $4\pi r^2 dr$ (Équation 2.27).

$$g_{ij}(r) = \frac{N(r, dr)V}{4\pi r^2 dr N_i N_j} \quad (2.27)$$

La représentation graphique de $g(r)$ en fonction de r montre des pics qui correspondent aux couches de solvation autour de la particule i (Figure 2.10). Lorsque r augmente, $g(r)$ tend vers 1. Ce qui rends difficile d'étudier

les interactions à long portée par la fonction de distribution radiale. Cette fonction est, donc, propre à l'étude des interactions à courte portée.

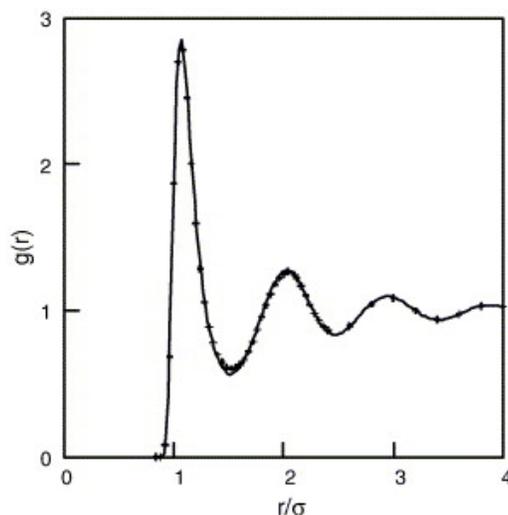


FIGURE 2.10 – Exemple d'un histogramme généré par la fonction de distribution radiale (Bamdad et al., 2006).

Dans notre travail, nous utilisons la fonction de distribution radiale pour étudier les interactions solvant-solvant et solvant-membrane afin de comprendre les différentes structures entre la phase bulk et la phase confinée.

2.2.7 Clusters de liquides

L'analyse des clusters de liquides est une autre méthode de caractérisation structurale qui permet d'étudier la microporosité et le volume libre d'une membrane à travers l'organisation des molécules du solvant au sein de cette membrane. Elle consiste à quantifier les regroupements de molécules de liquide (clusters). Il existe plusieurs critères pour considérer si un ensemble de molécules forme un cluster. Le plus rigoureux et coûteux considère que des molécules sont en clusters s'il existe une énergie d'interaction entre elles. Un

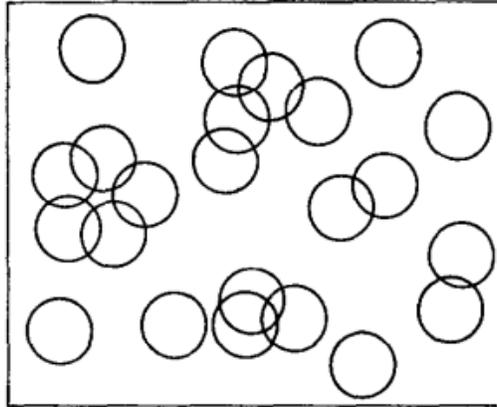


FIGURE 2.11 – Exemple de clusters où les molécules de liquide sont représentées par des cercles (Stillinger Jr, 1963).

critère moins coûteux proposé par (Stoddard, 1978) prend en considération seulement un critère de distance entre molécules qui doit être inférieure ou égale à 3.5 \AA . Les clusters peuvent être sous différentes tailles : dimères, trimères, tétramères, pentamères ...etc (Figure 2.11).

CHAPITRE

3

MÉTHODES ET PROTOCOLES DE SIMULATION

Dans ce chapitre nous aborderons les différents protocoles de construction numérique des modèles de solvants et de membranes en polymère à partir des unités de répétition vues dans le chapitre précédent, ainsi que les protocoles de mise en équilibre et de simulation hors équilibre des systèmes solvant-membrane.

3.1 Protocoles de construction

3.1.1 Solvants et unités de répétition

Les solvants et les unités de répétition sont construits numériquement en se servant du logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012). Il nous permet de construire des molécules simples en générant les positions des atomes et les liaisons entre elles par des champs de force basiques. Ensuite, nous avons utilisé le logiciel VMD (Humphrey et al., 1996) pour générer la topologie des molécules (angles, dièdres et impropres). Enfin, le code Moltemplate (Jewett et al., 2021) nous a permis d’assigner les paramètres de champ de force OPLS-AA aux solvants et ceux du champ de force COMPASS aux deux unités de répétition du P84. Les paramètres de champs de force pour l’unité de répétition du PIM-1 ont été repris de l’étude (Abbott et al., 2013).

3.1.2 PIM-1

Plusieurs études ont adopté le logiciel Material studios pour la construction des chaines du PIM-1 à partir de ses unités de répétition (Gonciaruk et al., 2015) (Wu et al., 2016) (Sekizkardes et al., 2021), cela par le biais des modules "Amorphous cell" et "Polymer Builder" intégrés dans le logiciel. D’autres études utilisent Polymatic (Abbott et al., 2013). Ce logiciel, développé en Perl et Python, permet de générer des chaines de polymères à partir des unités de répétition. Cela en appliquant des boucles où à chaque étape, des liaisons entre les sites actifs des monomères OA0 et CS0 (Figure 2.2) sont créées sur critère de distance de 3 Å et des équilibrations dans l’ensemble NVT ou NPT sont appliquées (Figure 3.1).

Dans notre cas, nous avons utilisé Polymatic pour la construction des polymères. Pour la membrane 3D en PIM-1 qui sera étudiée dans le chapitre

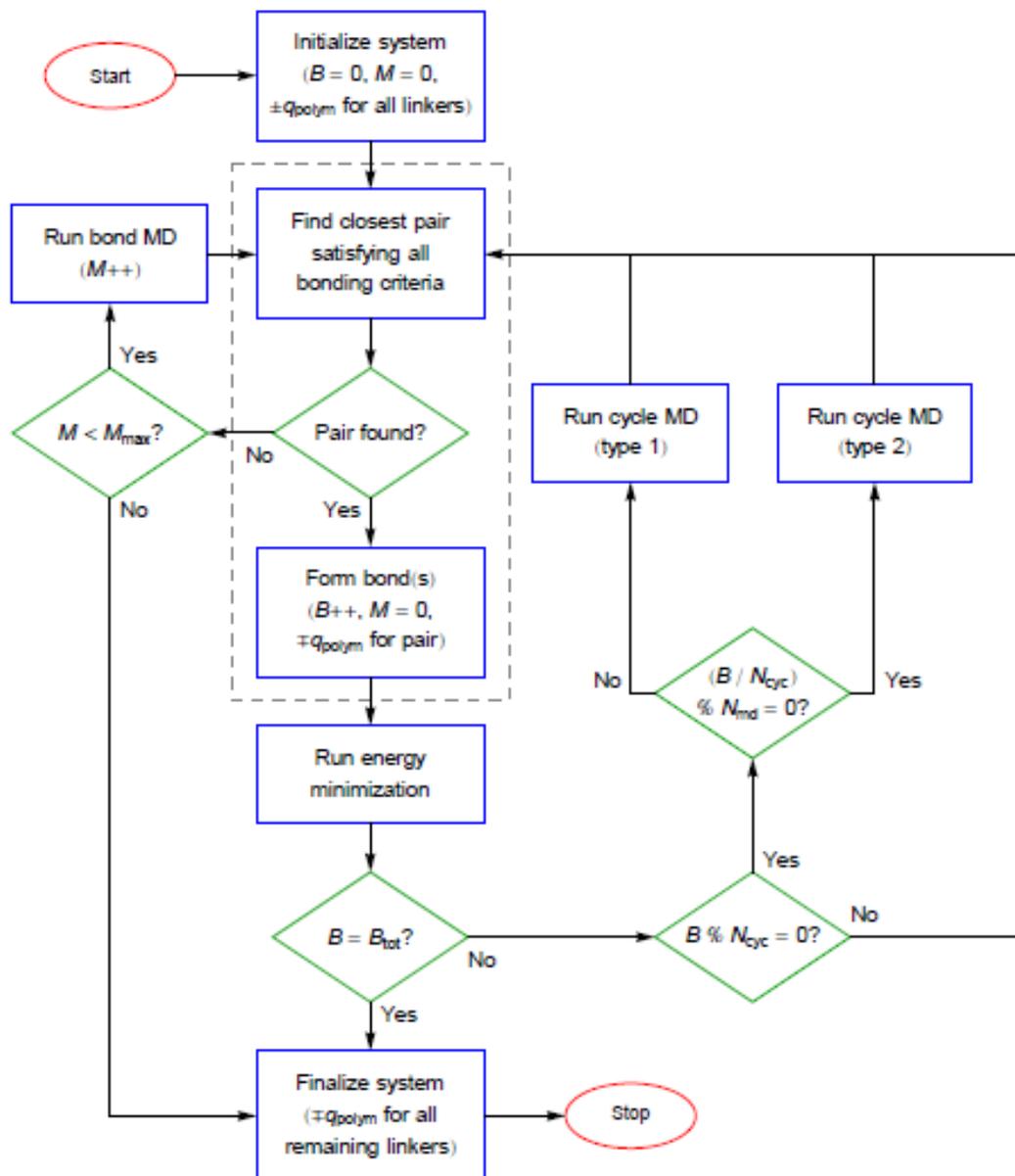


FIGURE 3.1 – Organigramme de l’algorithme de polymérisation simulée sur Polymatic (Abbott et al., 2013).

3, nous avons inséré aléatoirement 230 unités de répétition dans une boîte de simulation ($40 \times 40 \times 80 \text{ \AA}$) par un code développé dans cette étude sur Python qui prend en compte uniquement le critère de distance pour éviter la superposition des atomes. Puis nous avons appliqué une minimisation d'énergie pour amener le système vers un état énergétique optimal. Ensuite, nous avons appliqué une simulation moléculaire dans l'ensemble NPT ($T = 300 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$) pour réduire la densité du système. Cela permet d'une part, de faire la polymérisation dans des conditions de pression et de température proches des conditions expérimentales, et d'autre part, de rapprocher les sites actifs pour favoriser la création des liaisons. Ensuite, nous démarrons la polymérisation sur Polymatic. Des équilibrations dans l'ensemble NVT à haute température sont parfois appliquées afin d'accélérer le mouvement des atomes, ce qui permet de libérer d'avantages de sites actifs. Une fois que toutes les liaisons possibles sont formées, nous avons procédé au lavage de la membrane brute, c'est à dire, à l'élimination des chaînes dont la taille est inférieure à 10 unités de répétition. Au final, nous avons obtenu une membrane dont la distribution de taille des chaînes est présentée sur la Figure [3.2](#).

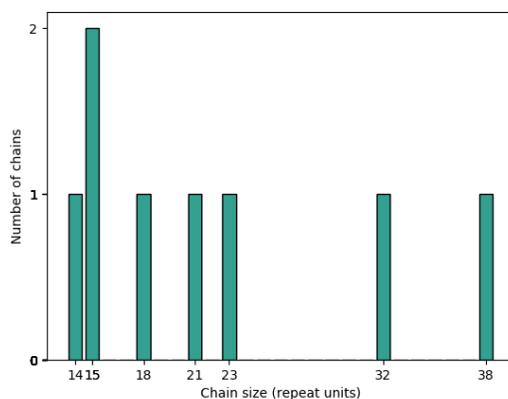


FIGURE 3.2 – Distribution de taille des chaînes de la membrane 3D en PIM-1.

La densité de la membrane créée est souvent inférieure à la densité expérimentale du polymère. Afin de ramener la densité du polymère simulé à sa valeur expérimentale, (Hofmann et al., 2000) ont proposé un protocole de compression progressive dans l'ensemble NPT suivant l'axe z jusqu'à 50 kbar à haute température. Cette compression est ensuite suivie d'une détente à 1 bar et 300 K. (Karayiannis et al., 2002) ont ajouté à ce protocole des étapes de relaxations progressives afin d'éviter les fortes contraintes provoquées par les sauts des hautes pressions (> 10 kbar). (Larsen et al., 2011a) ont développé un protocole générique en 21 étapes basé sur celui de (Karayiannis et al., 2002) qui consiste à comprimer progressivement le système jusqu'à une pression maximale P_{max} (Figure 3.3), puis à décompresser progressivement jusqu'à 1 bar. Dans notre étude, nous avons appliqué ce protocole avec cinq P_{max} : 10, 20, 30, 40 et 50 kbar, l'objectif étant de déterminer la pression P_{max} à partir de laquelle la densité finale reste la même et d'utiliser ensuite cette pression pour les autres constructions de PIM-1. Les densités finales obtenues sont présentées en fonction de ces pressions maximales sur la Figure 3.4.

step	slow decompression conditions	duration (ps)
1	NVT 600 K	50
2	NVT 300 K	50
3	NPT $0.02P_{max}$ bar, 300 K	50
4, 5	NVT 600 K, NVT 300 K	50, 100
6	NPT $0.6P_{max}$ bar, 300 K	50
7, 8	NVT 600 K, NVT 300 K	50, 100
9	NPT P_{max} bar, 300 K	50
10, 11	NVT 600 K, NVT 300 K	50, 100
12	NPT $0.5P_{max}$ bar, 300 K	5
13, 14	NVT 600 K, NVT 300 K	5, 10
15	NPT $0.1P_{max}$ bar, 300 K	5
16, 17	NVT 600 K, NVT 300 K	5, 10
18	NPT $0.01P_{max}$ bar, 300 K	5
19, 20	NVT 600 K, NVT 300 K	5, 10
21	NPT 1 bar, 300 K	800

FIGURE 3.3 – 21 étapes du protocole de compression/relaxation (Larsen et al., 2011a).

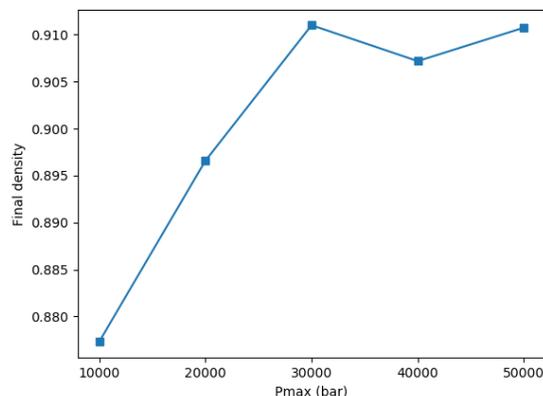


FIGURE 3.4 – Densité finale du PIM-1 en fonction de la pression maximale P_{max} appliquée dans le protocole de 21 étapes.

Dans le cas de la membrane 2D qui sera abordé dans le quatrième chapitre, nous avons suivi le même protocole, mais, on prenant en compte ces deux détails :

- Avant de démarrer la polymérisation sur Polymatic, il faut reconstruire les unités de répétition sur les bords de la boîte de simulation suivant l'axe z , puis élargir la boîte suivant cet axe.
- Nous avons appliqué le protocole de compression-relaxation à 21 étapes dans l'ensemble NVT en utilisant deux murs de graphène qui vont servir de pistons au lieu de l'ensemble NPT (Figure 3.5).

3.1.3 P84

Il y a un nombre très limité d'études qui se sont intéressées à la simulation moléculaire de la membrane en P84. (Xin and Yin, 2020), (Xin and Yin, 2021) et (Xu et al., 2022) se sont servi des modules "Amorphous cell" et "Forcite" dans le logiciel Material Studios pour générer les chaînes du polymère. À notre connaissance, aucune étude n'a utilisé Polymatic pour la construction d'une membrane en P84.

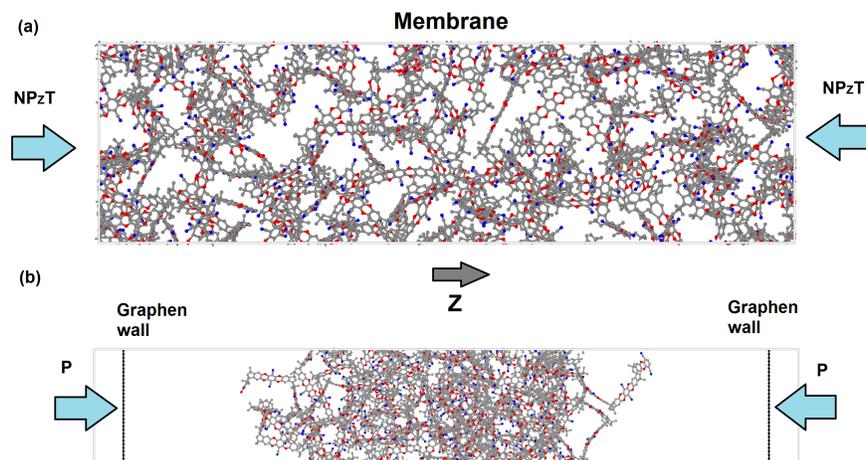


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de (a) la membrane 3D et (b) la membrane 2D en PIM-1 sur lesquelles le protocole de compression relaxation est appliqué.

Le polyimide P84 est un mélange de 80 % de dianhydride 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique et de méthylphénylènediamine (A) et de 20 % de méthylène diamine (B) (Tin et al., 2004). Le code Polymatic n'est pas adapté à faire plusieurs polymérisations simultanément. Par conséquent, nous avons développé un protocole (Figure 3.6) qui consiste à :

- Commencer par insérer aléatoirement les unités de répétition du copolymère minoritaire dans le mélange (A) puis appliquer une équilibration NPT au système.
- Reconstruire les unités de répétition qui ont franchi les deux bords de la boîte de simulation suivant z , puis élargir la boîte.
- Démarrer la polymérisation en formant des liaisons entre les atomes C1 et N se trouvant aux extrémités des unités de répétition (Figure 2.3) avec un critère de distance de 3 Å, puis éliminer les chaînes de taille inférieure à 10 unités de répétition.

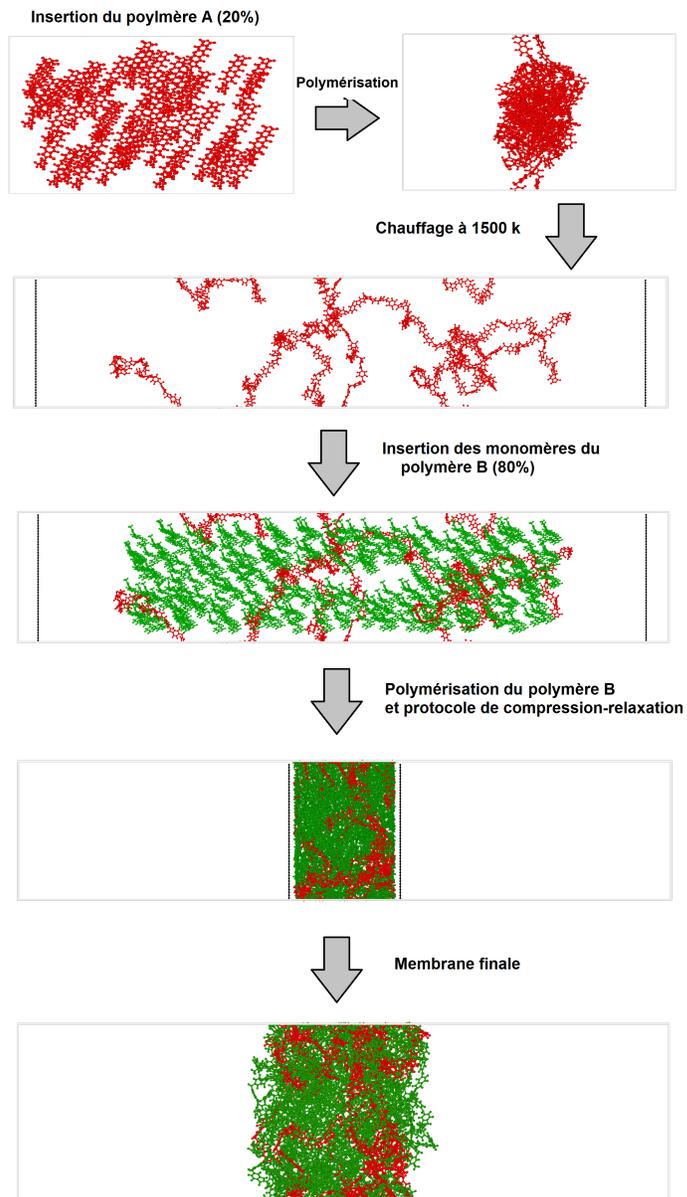


FIGURE 3.6 – Étapes de construction de la membrane 2D en P84.

- Chauffer à très haute température (1500 K) les chaînes de polymère pour réduire leur densité afin de laisser la place pour l'insertion des unités de répétition du copolymère B.
- Insérer aléatoirement des unités de répétition du copolymère B avec un critère de distance.
- Démarrer la polymérisation du copolymère B sous haute pression (5 kbar) appliquée par les murs de graphène puis éliminer les chaînes de taille inférieure à 10 unités de répétition.
- Appliquer sur la membrane le protocole de compression-relaxation à 21 étapes vu précédemment (Figure 3.3).

3.1.4 Murs de graphène

On utilise les murs de graphène afin d'imposer une pression extérieure sur les atomes du système, comme pour le protocole de compression-relaxation, mais aussi pour pousser le solvant dans la membrane (Chapitre 4). Les murs de graphène sont générés par le logiciel VMD (Humphrey et al., 1996) sous forme d'une monocouche d'atomes de carbone dans le plan XY. Seuls les paramètres d'interactions intramoléculaires sont définis car ces murs sont considérés comme un système rigide. Notre logiciel de simulation moléculaire ne nous donne pas la possibilité d'imposer une pression sur une surface donnée. À la place, il nous permet d'appliquer des forces extérieures individuelles sur les atomes des murs. Sachant la surface qu'occupe chaque atome du mur et sachant la pression qu'on souhaite lui imposer, on peut en déduire la force à appliquer sur chacun des atomes constituant le mur.

3.2 Validation des modèles

La comparaison entre les caractérisations expérimentales et la caractérisation des modèles simulés est une étape importante pour vérifier la validité des modèles. Dans cette section, nous présenterons quelques valeurs expérimentales issues de la littérature qui ont permis de valider nos modèles de simulation.

3.2.1 Solvants organiques

Pour les solvants organiques, nous avons comparé les densités expérimentales avec celles d'un bulk de solvant équilibré dans l'ensemble NPT à 300 K et 1 bar. Il est à noter que le champ de force utilisé pour ces solvants a déjà été largement utilisé et a montré sa validité (Kaminski and Jorgensen, 1996) (Zuillaga et al., 2013). Les densités expérimentales et les densités mesurées dans notre étude du méthanol, d'éthanol, d'acétone et de toluène sont présentées dans le Tableau 3.1. Ces résultats montrent une bonne cohérence entre les mesures expérimentales et de simulation, ce qui valide nos modèles.

TABLE 3.1 – Comparaison entre les densités expérimentales et les densités calculées des différents solvants

Solvant	Expérimental	Notre étude
Méthanol	0.791 (Speight, 2017)	0.795
Éthanol	0.789 (Haynes et al., 2016)	0.795
Acétone	0.785 (Haynes et al., 2016)	0.788
Toluène	0.867 (Speight, 2017)	0.874

3.2.2 PIM-1

Pour le PIM-1, nous avons comparé nos résultats avec les mesures expérimentales de densité, de surface spécifique accessible et de distribution de taille de pores

rapportées dans la littérature.

Expérimentalement, (Heuchel et al., 2008) rapportent une densité squelettique comprise entre 1.061 et 1.092 g/cm^3 , tandis que (Scholes and Kanehashi, 2019) rapportent une densité de 1.114 g/cm^3 . D'autres travaux de simulation de PIM-1 ont trouvé des densités squelettiques de 1.202 g/cm^3 (Larsen et al., 2011a), de 1.031 g/cm^3 (Fang et al., 2010) et de 0.977 g/cm^3 (Shi et al., 2018). La mesure de la densité squelettique dans notre cas a donné une valeur de 1.158 g/cm^3 . Cette valeur est en accord avec les résultats expérimentaux rapportés ci-dessus.

Concernant la surface spécifique accessible, (Budd et al., 2004), (McKeown et al., 2007) et (Ghanem et al., 2008) ont rapporté des valeurs expérimentales variant entre 730 et 860 m^2/g . Quelques études de simulations des PIMs ont donné des valeurs de 435 m^2/g (Heuchel et al., 2008) et de 448.99 m^2/g (Larsen et al., 2011a). Dans notre modèle, la valeur de la surface spécifique accessible est de 729 m^2/g . et est donc en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Enfin, nous avons comparé la distribution de taille de pores de notre modèle avec une mesure expérimentale obtenue par la méthode de Horvath-Kawazoe (Horváth and Kawazoe, 1983) et rapportée par (Heuchel et al., 2008). Cette méthode est limitée car elle ne mesure que les pores de taille entre 6 et 10 Å. La Figure 3.7 montre une assez bonne cohérence entre notre résultat et la mesure expérimentale.

3.2.3 P84

Nous avons utilisé les trois caractérisations vu précédemment pour valider notre modèle de P84.

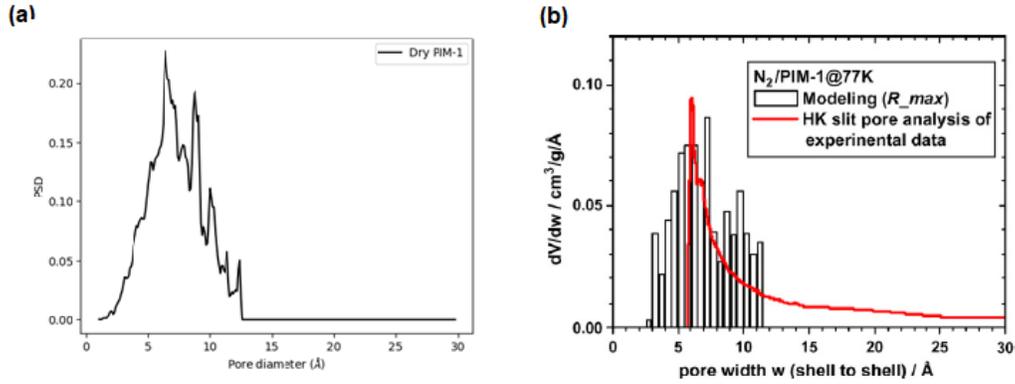


FIGURE 3.7 – Distribution de taille de pores du PIM-1 (a) obtenue dans nos simulations, (b) rapportée par (Heuchel et al., 2008).

(Tin et al., 2004), (Shen and Lua, 2012) et (Hua et al., 2014) ont rapporté des mesures expérimentales de densité de : 1.31 g/cm^3 , 1.36 g/cm^3 et 1.317 g/cm^3 respectivement. La densité de notre modèle de membrane en P84 est de 1.303 g/cm^3 . Cela montre une bonne cohérence avec les résultats expérimentaux.

Pour la surface spécifique accessible, (Favvas et al., 2008) rapportent des valeurs comprises entre 525 et $625 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans notre cas, elle est de $496 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est en assez bon accord avec les mesures expérimentales.

Enfin, (Stawikowska et al., 2013) ont déterminé la distribution de taille de pore par la méthode de microscopie électronique en transmission (TEM). La Figure 3.8 montre la comparaison entre la mesure faite par cette étude et celle de notre modèle. Elle montre un bon accord entre ces deux mesures.

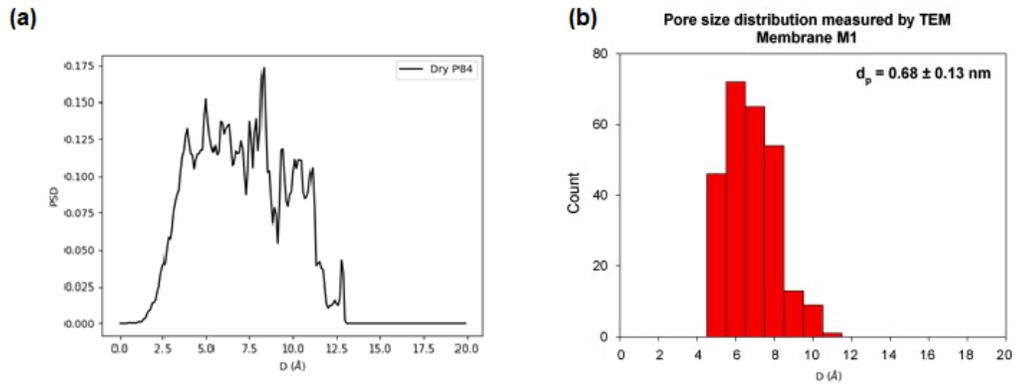


FIGURE 3.8 – Distribution de taille de pores du P84 (a) mesuré dans notre étude, (b) rapporté par (Stawikowska et al., 2013).

CHAPITRE

4

CONFINEMENT DES MÉLANGES MÉTHANOL/TOLUÈNE DANS UNE MEMBRANE EN PIM-1

Le contenu de ce chapitre est publié dans l'étude (Ouinten et al., 2022).

Le méthanol et le toluène sont souvent considérés comme les modèles les plus simples pour examiner les interactions polaires et apolaires. Ils sont

miscibles et conduisent à des mélanges non idéaux induisant une microstructure localisée (Essafri and Ghoufi, 2019). De plus, la séparation d'un mélange binaire contenant du méthanol/toluène est une tâche difficile car le toluène forme un azéotrope avec le méthanol. Un procédé économe en énergie comme l'OSN pourrait alors être très intéressant pour contourner le problème lié à l'azéotrope. En plus de cela, le méthanol est souvent utilisé pour examiner le vieillissement physique des polymères avec une microporosité intrinsèque (Swaidan et al., 2015). La compréhension des interactions PIM-1/Méthanol est alors fondamentale pour bien appréhender les mécanismes microscopiques intervenant lorsque le PIM-1 est mis en contact avec le méthanol (Almansour et al., 2021). De plus, bien que l'adsorption de vapeurs et de liquides de méthanol et de toluène à travers des films de PIM-1 ait été examinée en termes de gonflement (Ogieglo et al., 2017), le confinement du méthanol et du toluène purs a été beaucoup moins étudié (Ogieglo et al., 2016), (Liu et al., 2019), (Xu and Jiang, 2019) et le confinement des mélanges méthanol/toluène n'a jamais été étudié.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude du confinement du toluène, du méthanol et de leurs mélanges dans une membrane en PIM-1 par des simulations de dynamique moléculaire (MD) afin d'étudier les interactions intermoléculaires liquide/liquide et liquide/polymère. La structure des liquides confinés ainsi que celle de la membrane PIM-1 a également été examinée en fonction de la concentration des différents mélanges.

4.1 Mise en équilibre des systèmes liquide/membrane

Dans le chapitre précédent, nous avons donné le protocole utilisé pour générer une membrane 3D en PIM-1. Les molécules de toluène et de méthanol

TABLE 4.1 – Fractions molaires du méthanol (x_{MeOH}) et nombre de molécules du méthanol (N(MeOH)) et du toluène (N(TOL)) insérées dans le PIM-1 et nombre de molécules (N(TOL)^{ei},N(MeOH)^{ei}) et fractions molaires de méthanol (x_{MeOH}^{ei}) dans la membrane pour les simulations effectuées avec des interfaces.

x_{MeOH}	N(Tol)	N(MeOH)	N(TOL) ^{ei}	N(MeOH) ^{ei}	x_{MeOH}^{ei}
0	1200	0	-	-	-
0.1	1080	120	-	-	-
0.2	960	240	-	-	-
0.25	900	300	731	256	0.26
0.3	840	360	-	-	-
0.4	720	480	-	-	-
0.5	600	600	558	543	0.49
0.6	480	720	-	-	-
0.7	360	840	-	-	-
0.75	300	900	352	1003	0.74
0.8	240	960	-	-	-
0.9	120	1080	-	-	-
1	0	1200	-	-	-

ont été insérées aléatoirement dans la membrane générée avec un critère de distance de 2,5 Å (Figure 4.1). Toutes les simulations sont faites avec le logiciel de dynamique moléculaire Lammmps. Une minimisation d'énergie et une équilibration de 10 ns dans l'ensemble statistique NPT suivant l'axe z ont ensuite été effectuées. Treize fractions molaires ont été considérées de $x_{MeOH} = 0$ (toluène pur) à $x_{MeOH} = 1$ (méthanol pur). Le nombre total de molécules a été déterminé sur la base de la densité expérimentale du toluène pur confiné et du méthanol (Fritsch et al., 2012). Le nombre de molécules insérées ainsi que les fractions molaires correspondantes sont fournies dans le tableau 4.1. Pour s'assurer que la membrane PIM-1 était correctement remplie, des simulations supplémentaires avec des interfaces polymère/liquide explicites ont été réalisées. Pour cela, des murs de graphènes ont été utilisés comme pistons pour pousser les mélanges de liquides à pénétrer dans

la membrane en PIM-1 (Ghoufi et al., 2011). Trois fractions molaires de méthanol ($x_{MeOH}=0,25, 0,50$ et $0,75$) dans les réservoirs ont été considérées. A partir de simulations de 20 ns, les fractions molaires du méthanol dans la membrane obtenues à partir de ces simulations avec des interfaces explicites (x_{MeOH}^{ei}) ont été trouvées très proches des fractions molaires à l'extérieur de la membrane (voir tableau 4.1) et les nombres de molécules de toluène et de méthanol dans la membrane ont été trouvé en assez bon accord avec le nombre de molécules insérées dans la membrane pour les simulations réalisées sans interfaces explicites.

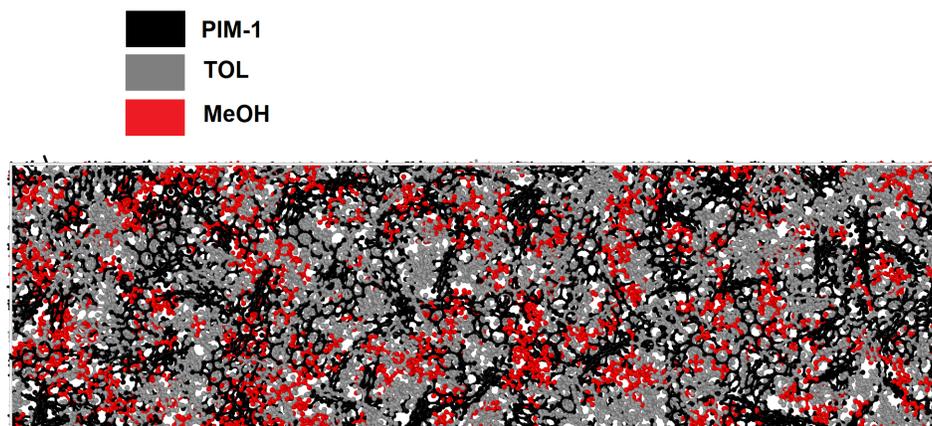


FIGURE 4.1 – Illustration d'un mélange méthanol/toluène (avec $x_{MeOH} = 0.5$) confiné dans une membrane en PIM-1.

4.2 Résultats et discussion

La Figure 4.2a montre le volume de la membrane PIM-1 en fonction de x_{MeOH} . La pénétration du toluène et du méthanol induit une modification structurale de la membrane. En effet, on observe un gonflement progressif de la membrane lorsque l'on fait varier la composition liquide de $x_{MeOH} = 1$ (méthanol pur) à $x_{MeOH} = 0$ (toluène pur) avec une décroissance linéaire de

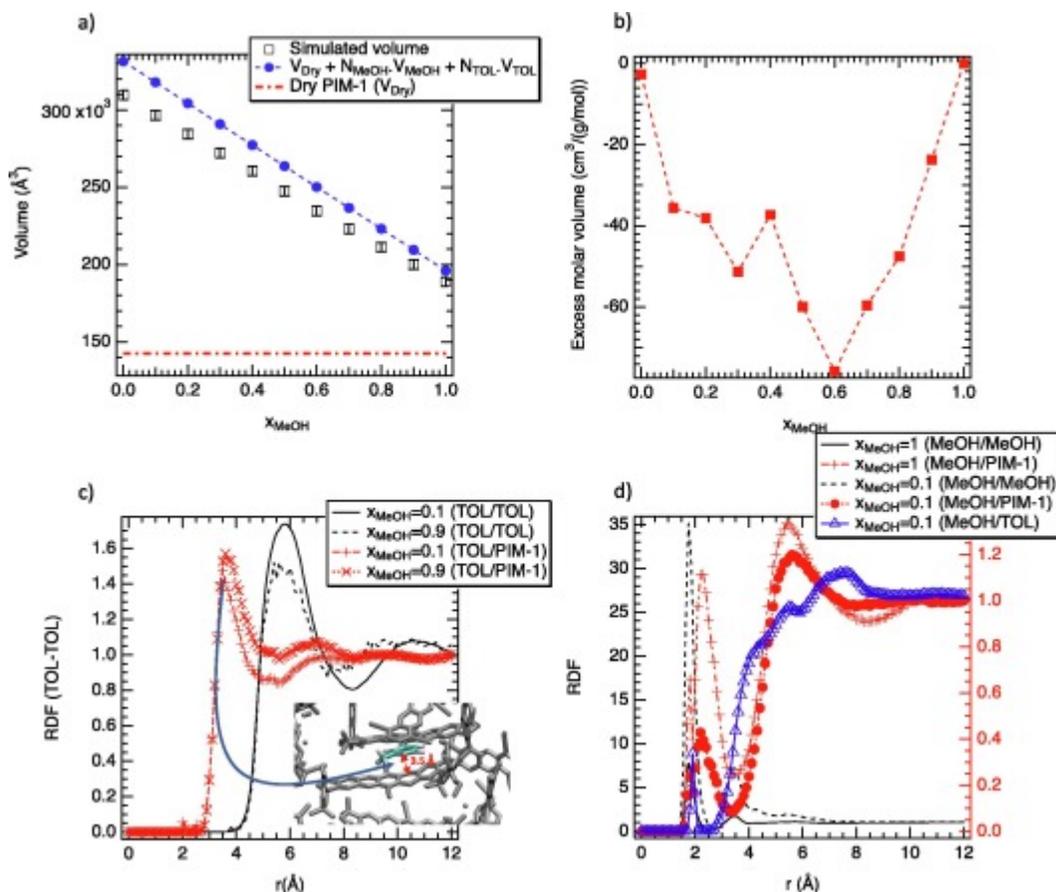


FIGURE 4.2 – a) Volume de la membrane PIM-1 à $T = 300$ K en fonction de x_{MeOH} . La ligne pointillée horizontale représente le volume de la membrane PIM-1 sèche. b) Surdensité en fonction de x_{MeOH} . c) Fonctions de distribution radiale (RDF) entre le centre de masse des molécules de toluène et entre les molécules de toluène et les cycles aromatiques PIM-1. Une illustration de la distance entre les deux cycles aromatiques est également fournie telle que la couleur grise correspond au matériau PIM-1. d) RDF entre l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle du méthanol et les cycles aromatiques PIM-1 (axe de droite) et entre l'atome d'oxygène du méthanol et l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle des autres molécules de méthanol (axe de gauche).

volume pour des valeurs croissantes de x_{MeOH} . Le volume théorique ($V_{Dry} + N(MeOH) V(MeOH) + N(TOL) V(TOL)$, avec $V(MeOH)$, $V(TOL)$, $N(MeOH)$ et $N(TOL)$ les volumes moléculaires et les nombres de molécules de méthanol et toluène) a été calculé et rapporté sur la Figure 4.2a.

Le système s'est avéré présenter un écart par rapport au comportement théorique, suggérant ainsi des effets physiques supplémentaires responsables du gonflement. Nous avons déterminé le volume molaire d'excès en fonction de la fraction molaire du méthanol :

$$V^x = \frac{x_{MeOH}M_{MeOH} + x_{TOL}M_{TOL}}{\rho^{mix}} - \left(\frac{x_{MeOH}M_{MeOH}}{\rho^{MeOH}} + \frac{x_{TOL}M_{TOL}}{\rho^{TOL}} \right) \quad (4.1)$$

Où ρ^{MeOH} et ρ^{TOL} sont la densité de méthanol et de toluène pur confinés dans PIM-1 tandis que M_{MeOH} et M_{Tol} correspondent à la masse molaire de chaque composant. ρ^{mix} représente la densité simulées du mélange méthanol/toluène.

Comme le montre la Figure 4.2b, le volume molaire en excès s'est révélé négatif, ce qui peut être attribué à des interactions spécifiques entre le toluène, le méthanol et le PIM-1 entraînant une modification du réseau de liaisons hydrogène. L'augmentation du volume de la membrane PIM-1 s'est avérée être de 103 % et 34 % lorsque la membrane était remplie de toluène pur et de méthanol pur, respectivement. Cette grande variation du gonflement de la membrane résulte (i) de la grande taille du toluène (5,7 Å) par rapport à celle du méthanol (4,0 Å) et (ii) des interactions apolaires toluène/toluène et toluène/PIM-1. En effet, les interactions apolaires augmentent la distance de séparation entre les molécules de toluène confinées et le polymère, entraînant ainsi l'augmentation du volume membranaire. Les interactions préférentielles entre les atomes de la membrane en PIM-1 et ceux des solvants a ensuite été étudiées à partir des fonctions de distribution radiale (RDF). Les RDF entre les centres de masse des cycles aromatiques des molécules de toluène

(TOL/TOL) ainsi qu'entre les centres de masse des cycles aromatiques de la membrane PIM-1 et ceux des molécules de toluène (TOL/PIM-1) ont été ainsi calculés. Comme le montre la Figure 4.2c, le premier pic de la RDF entre les molécules de toluène et de PIM-1 est situé à environ 3,5 Å. Selon la Figure 4.2c, les interactions toluène/PIM-1 sont plus favorables que les interactions toluène/toluène car le maximum du premier pic du RDF entre les cycles aromatiques de toluène a été trouvé à une distance beaucoup plus grande (environ 6 Å). Ce décalage est observé pour toute la gamme de fractions de méthanol et peut s'expliquer par l'empilement π (π -Stacking) entre les cycles aromatiques de la membrane PIM-1 formant une chaîne de cycles aromatiques et ceux des molécules de toluène confinées, comme le montre la Figure 4.2c. Il est intéressant de noter que la distance toluène-toluène du premier pic en phase bulk (6,1 Å) se retrouve au même ordre de grandeur qu'en phase confinée. Ceci suggère que la position du 1er pic n'est pas déterminée par des facteurs stériques mais plutôt par la force des interactions.

Pour être sûr que le plus faible degré de gonflement avec le méthanol qu'avec le toluène n'est pas uniquement le résultat du plus petit volume du méthanol, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire du dichlorométhane pur confiné dans un PIM-1. En effet, les molécules du dichlorométhane et du méthanol ont un diamètre moléculaire similaire (4,2 Å et 4,5 Å). Le dichlorométhane a été modélisé comme un corps rigide en utilisant le champ de force développé par (Ferrario and Evans, 1982) et en considérant le même nombre de molécules dans la membrane que dans le cas du méthanol pur. Avec le dichlorométhane, une augmentation du volume de la membrane en PIM-1 de 67 % a été trouvée intermédiaire entre le toluène et le méthanol. Ce résultat suggère que le gonflement est partiellement régi par la force des interactions entre le PIM-1 et les molécules de solvant.

Nous rapportons sur la Figure 4.2d la fonction de distribution radiale entre le groupe OH des molécules de méthanol et le centre de masse des

cycles aromatiques du toluène. Le premier pic est situé à 2,5 Å, mettant en évidence des interactions similaires à des liaisons hydrogène en intensité entre le cycle aromatique de toluène et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle du méthanol (Luzar and Chandler, 1996) (Essafri and Ghoufi, 2019). Cette interaction entre le toluène et le méthanol est probablement à l'origine de la miscibilité de ces deux liquides (Essafri and Ghoufi, 2019). Curieusement, la Figure 4.2d montre une interaction favorable similaire entre les cycles aromatiques de la membrane en PIM-1 et l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle de méthanol.

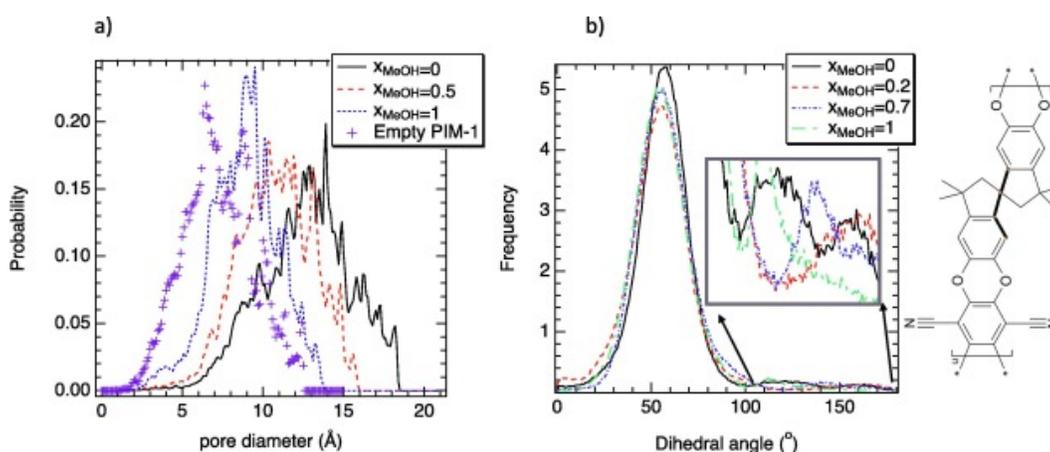


FIGURE 4.3 – a) Distribution de la taille des pores de la membrane PIM-1 avant et après gonflement par des liquides de différents x_{MeOH} . b) Distribution de l'angle dièdre du spiro-carbone torsadé en fonction de la concentration en méthanol. L'angle est illustré à travers le schéma montrant l'unité de répétition du PIM-1. Le zoom d'une partie de b) correspond à un agrandissement de la distribution dièdre entre 100° et 150°.

La Figure 4.3a montre que le gonflement entraîne un déplacement de la distribution de la taille des pores de la membrane avec une augmentation du diamètre moyen des pores de la membrane en PIM-1 solvatée de 7,1 Å pour la membrane sèche à 9,2 Å et 14 Å pour la membrane remplie respectivement de méthanol et de toluène. Pour examiner le lien entre la flexibilité de la chaîne

et le gonflement, la distribution de l'angle dièdre spiro-carbone torsadé de PIM-1 est rapportée sur la Figure 4.3b. Elle montre que la distribution des angles dièdres est similaire pour toute la gamme des fractions de méthanol, ce qui suggère une flexibilité similaire des membranes gonflées (Guiver and Lee, 2013). En effet, une distribution angulaire prédominante a été trouvée mais d'autres configurations avec une plus faible probabilité ont également été observées pour toute la gamme des fractions molaires de méthanol, ce qui suggère que la structure interne de PIM-1 n'a été que légèrement impactée malgré la diminution du volume membranaire avec l'augmentation de la fraction molaire du méthanol par rapport à la membrane remplie de toluène pur. Ce résultat met en évidence que la flexibilité du PIM-1 est faiblement impactée par la solvataion.

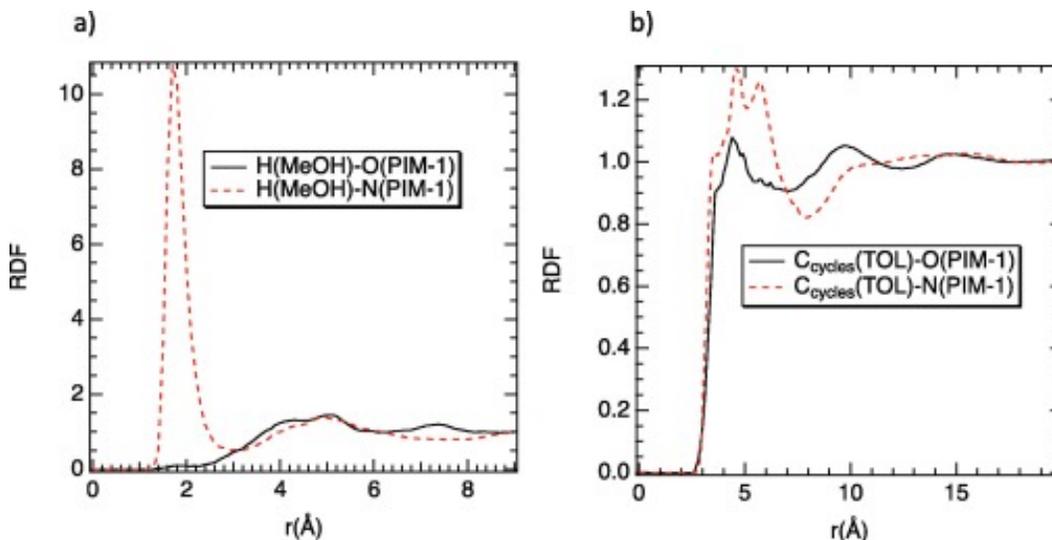


FIGURE 4.4 – a) Fonction de distribution radiale entre l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle du méthanol et les atomes d'oxygène et d'azote du PIM-1. b) Fonction de distribution radiale entre les atomes de carbone du cycle aromatique de toluène et les atomes d'oxygène et d'azote du PIM-1.

La Figure 4.4a montre la fonction de distribution radiale entre l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle de méthanol et les atomes d'oxygène et

d'azote riches en électrons de PIM-1. De manière frappante, des liaisons hydrogène sont observées entre le méthanol et les atomes d'azote du PIM-1 (pic principal du RDF situé en dessous de 2 Å) alors qu'aucune interaction favorable ne se produit avec les atomes d'oxygène du PIM-1 (probablement en raison d'un encombrement stérique avec moins d'accessibilité aux atomes d'oxygène PIM-1; voir la Figure 4.2a). Les atomes d'azote du PIM-1 sont donc des sites d'interaction préférentiels avec le méthanol. Comme attendu, la Figure 4.4b ne montre aucune interaction préférentielle entre les atomes de carbone des cycles aromatiques de toluène et les atomes d'oxygène et d'azote du PIM-1.

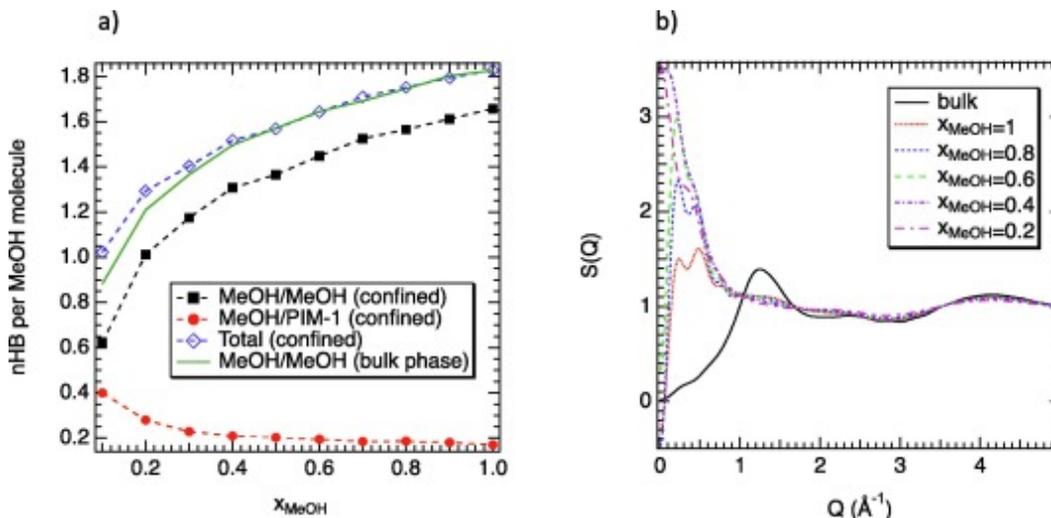


FIGURE 4.5 – a) Nombre de liaisons hydrogène (nHB) par molécule de méthanol en fonction de x_{MeOH} . b) Facteur de structure partiel ($S(Q)$) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de différentes molécules de méthanol pour différents x_{MeOH} .

Le nombre de liaisons hydrogène (nHB) par molécule de méthanol est indiqué sur la Figure 4.5a. Le nHB a été estimé en considérant les critères géométriques établis par (Luzar and Chandler, 1996). Le nHB entre les molécules de méthanol diminue avec la diminution de x_{MeOH} en raison de la

dilution. D'autre part, le nHB entre le méthanol et la membrane en PIM-1 augmente lorsque x_{MeOH} diminue car les molécules de méthanol diluées ont tendance à compenser la diminution des liaisons hydrogène méthanol/méthanol en formant de nouvelles liaisons hydrogène avec la membrane en PIM-1.

Il est intéressant de remarquer que le nHB total (c'est-à-dire résultant à la fois des interactions méthanol/méthanol et méthanol/PIM-1) dans la phase membranaire se trouve très proche du nHB entre les molécules de méthanol dans les phases bulk, quelle que soit la composition du mélange (atteignant 1,8 HB par molécule de MeOH pour $x_{MeOH} = 1,0$). Ce résultat suggère un impact limité du confinement par la membrane en PIM-1 sur la structure du méthanol à courte distance, qui résulte des pores relativement grands de la membrane en PIM-1 (voir Figure 4.3a).

D'autre part, la microporosité de PIM-1 impacte la structure à longue distance du méthanol confiné. La Figure 4.5b montre le facteur de structure partiel ($S(Q)$, avec Q le vecteur moment) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de différentes molécules de méthanol. Des détails sur les calculs de $S(Q)$ peuvent être trouvés dans cette étude (Ghoufi et al., 2011). Comme le montre la Figure 4.5b, le pic principal est décalé vers des valeurs de Q inférieures lorsque le méthanol est confiné dans la membrane en PIM-1, ce qui suggère des corrélations à longue portée entre les agrégats de méthanol dans la membrane en PIM-1. Il convient de noter que les positions des pics ne sont pas liées à la taille du cluster mais plutôt à la gamme d'interactions entre les agrégats (Ghoufi et al., 2013).

Nous rapportons sur la Figure 4.6 le nombre de clusters de méthanol (des dimères aux pentamères) dans les différents mélanges méthanol/toluène confinés. Le calcul de la taille des clusters basé sur les liaisons hydrogène a été effectué en considérant l'algorithme modifié de Stoddard (Stoddard, 1978) (voir chapitre 1) en utilisant un critère de distance tel qu'un cluster était considéré si les molécules étaient à moins de 3,5 Å l'une de l'autre. Pour

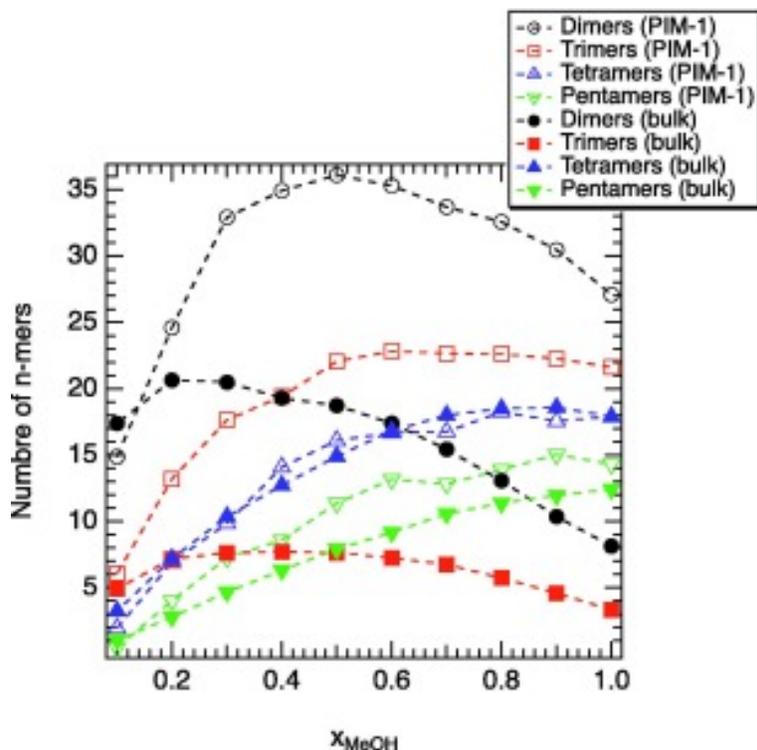


FIGURE 4.6 – Nombre de clusters de méthanol en fonction de la fraction molaire du méthanol dans la membrane en PIM-1 (symboles vides) et en phase bulk (symboles pleins).

les faibles x_{MeOH} , les dimères et les trimères ont été trouvés prédominants. Le nombre de dimères et de trimères a d'abord augmenté avec x_{MeOH} puis légèrement diminué pour x_{MeOH} supérieur à 0,5 et 0,6, respectivement. D'autre part, le nombre des plus grands clusters augmente de façon monotone avec x_{MeOH} . Globalement, ce résultat met en évidence la présence de clusters de différentes tailles induits par la microporosité de la membrane en PIM-1. La Figure 4.6 montre que le nombre des différents clusters dans le milieu confiné suit la même tendance avec la fraction molaire du méthanol que dans la phase bulk. Il convient de noter, cependant, que des clusters constitués de plus de cinq molécules n'ont pas été trouvés dans la membrane en raison de volumes libres restreints, contrairement à la phase bulk où des clusters plus

grands (hexamères, heptamères et octamères) peuvent être trouvés (Essafri and Ghoufi, 2019).

4.3 Conclusions

Dans ce chapitre, Des simulations de dynamique moléculaire de mélanges méthanol/toluène confinés dans une membrane PIM-1 de nanofiltration de solvant organique (OSN) ont été réalisées. La structure de la membrane PIM-1 a été examinée en fonction de la composition du mélange. Il a été constaté que la membrane PIM-1 gonflait davantage dans le toluène que dans le méthanol, ce qui résultait d'interactions apolaires entre le toluène et la membrane, tandis que des interactions plus favorables entre le méthanol et le PIM-1 étaient prédites.

L'étude des fonctions de distribution radiale a révélé que les atomes d'azote de PIM-1 étaient les sites d'interaction préférentiels avec les molécules de méthanol. Ce dernier présente également des interactions favorables avec les cycles aromatiques du PIM-1 via des interactions de type liaison hydrogène. Ces résultats ne peuvent pas être transférés à d'autres polymères OSN tels que le PI et le PDMS. En effet, le PIM-1 a montré une perméance élevée dans les solvants apolaires et les alcools par rapport au PI (Fritsch et al., 2012) suggérant différentes interactions moléculaires. De plus, le PI, le PIM-1 (polymères vitreux) et le PDMS (polymère caoutchouteux) sont des polymères avec une rigidité de chaîne différente, qui ont tous montré des performances différentes dans l'OSN (Marchetti et al., 2014).

Finalement, PIM-1 se caractérise par un volume libre ultra élevé contrairement au PI et au PDMS, qui présentent des structures plus denses. Pour toutes ces raisons, les interactions entre les mélanges binaires méthanol/toluène et ces trois polymères sont très probablement différentes et nécessitent des

investigations supplémentaires. Cette étude ouvre la voie à une meilleure compréhension à l'échelle microscopique des séparations membranaires en OSN.

CHAPITRE

5

CONFINEMENT DE SOLVANTS ORGANIQUES DANS DES MEMBRANES EN PIM-1 ET P84

Une partie du contenu de ce chapitre est soumise pour publication le 19/10/2022.

Parmi les membranes d'OSN, les membranes en polyimide P84 et en polydiméthylsiloxane (PDMS) présentent une bonne résistance chimique à l'acétone, au toluène et à l'hexane. Plus récemment, le polymère à micropo-

rosité intrinsèque PIM-1 a montré une perméabilité élevée dans les solvants apolaires et les alcools, par rapport aux membranes de polyimide commerciales (Fritsch et al., 2012). Dans les membranes P84 et PIM-1, les propriétés de transport sont finement contrôlées par la nanoporosité. La modélisation à l'échelle moléculaire est alors cruciale pour bien appréhender les mécanismes moléculaires tels que les liaisons hydrogène, la microstructure, la dynamique translationnelle ou les interactions entre le solvant organique et la membrane en polymère à l'origine du transport du solvant et du soluté.

Plusieurs auteurs ont étudié, par les simulations de dynamique moléculaire, le changement structurel du PIM-1 lors de sa mise en contact avec des solvants organiques (Xu and Jiang, 2018) (Liu et al., 2019) (Xu and Jiang, 2019) (Xu and Jiang, 2020). Cependant, la diffusion de solvant a été peu étudiée et sa relation avec l'absorption de solvant n'a pas été établie. De plus, les interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogène entre les solvants hydrogénés comme le méthanol et les membranes polymères ont également été peu étudiées. Plus récemment, les interactions entre la membrane PIM-1 et le toluène, le méthanol et leurs mélanges ont été étudiées à partir de simulations moléculaires en fixant le nombre de molécules confinées rapporté par l'expérience (Ouinten et al., 2022). Dans notre étude, nous avons examiné les interactions donneur-accepteur et accepteur-accepteur en calculant les fonctions de distribution radiale. Nous avons montré des interactions spécifiques entre le groupe hydroxyle du méthanol et les cycles aromatiques des molécules de toluène et des membranes PIM-1. Cependant, l'absorption de solvant à travers une membrane explicite n'a pas été examinée ainsi que le comportement dynamique du solvant. Alors que ces études ont été consacrées principalement à la membrane en PIM-1, un seul travail portant sur les interactions moléculaires entre le P84 et les solvants a été rapporté (Xin and Yin, 2020) alors qu'il s'agit de l'une des membranes d'OSN les plus utilisées.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les simulations de dynamique moléculaire

pour étudier la structure et la dynamique de trois solvants organiques aux propriétés physico-chimiques différentes (acétone, toluène et méthanol) confinés dans des membranes en P84 et PIM-1 et leurs interactions spécifiques avec ces deux matériaux membranaires.

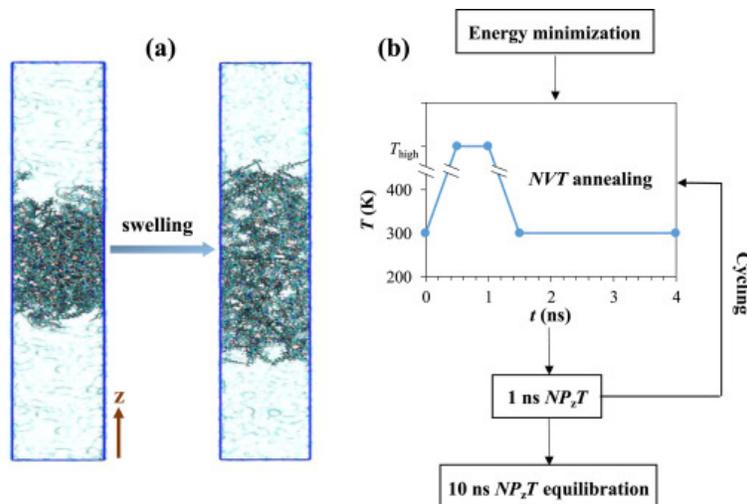


FIGURE 5.1 – Protocole proposé par (Liu et al., 2019) pour accélérer l’insertion du solvant dans la membrane.

5.1 Construction des systèmes membrane/ solvant

Dans le chapitre 2, nous avons montré le protocole utilisé pour construire les membranes en PIM-1 et P84 avec interfaces. Dans cette étude, les solvant sont introduits dans les membranes à partir de deux réservoirs se situant aux extrémités de la boîte de simulation ($60 \times 60 \times 160 \text{ \AA}$), tandis que la membrane est maintenue au centre de la boîte (Figure 5.2). Pour générer ces réservoirs, nous avons inséré aléatoirement 2000 molécules de solvant dans une boîte de simulation de $60 \times 60 \times 80 \text{ \AA}$. Ensuite, en utilisant le logiciel Lammmps, nous

avons appliqué sur le solvant l'ensemble statistique NPT ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K}$) suivant l'axe z jusqu'à l'obtention d'une densité proche de la densité expérimentale du solvant. Pour pousser le solvant dans la membrane, on utilise le protocole proposé par (Liu et al., 2019) qui consiste à appliquer sur la membrane des boucles de chauffage et de refroidissement pour accélérer l'insertion du solvant dans la membrane (Figure 5.1).

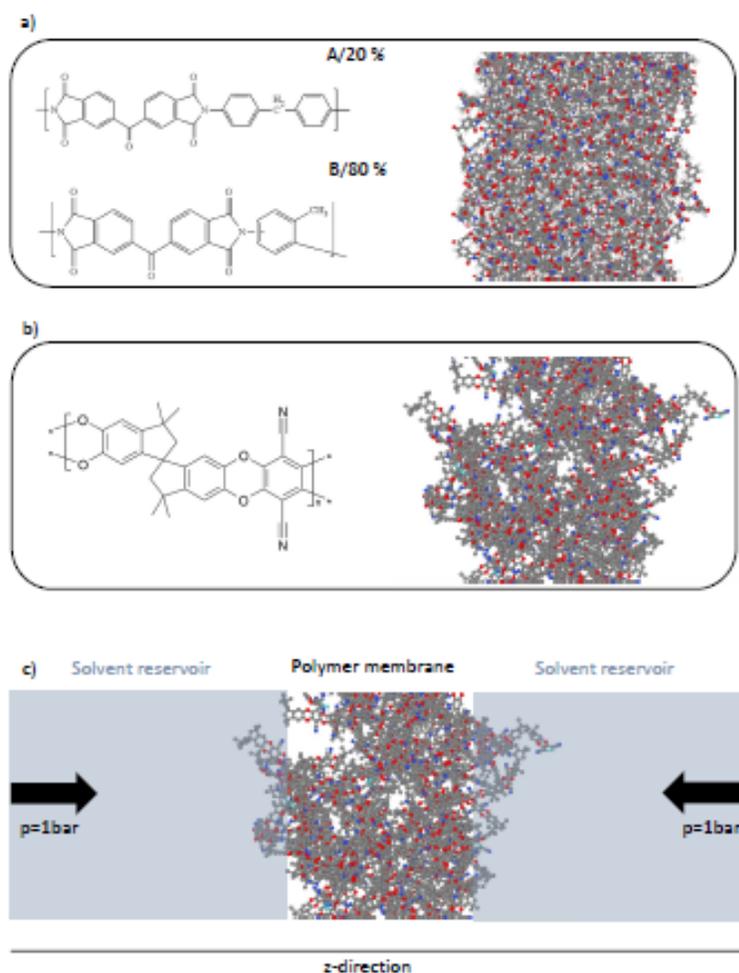


FIGURE 5.2 – Unités de répétition utilisées pour développer les modèles moléculaires de a) la membrane P84 et b) les membranes PIM-1 et leurs structures finales. c) Illustration du système solvant/membrane.

5.2 Gonflement des membranes

Nous rapportons sur la Figure 5.3a et sur la Figure 5.3b le taux de remplissage en solvant (% en masse) des membranes en P84 et PIM-1, respectivement, déterminé à partir du rapport entre la masse de solvant dans la membrane et la masse de polymère, en fonction du temps. Comme le montre la figure 2a, une sorption très limitée des trois solvants a été trouvée dans la membrane en polyimide P84, allant de 8 % en masse pour le toluène et l'acétone à 12 % pour le méthanol. La bonne reproductibilité des résultats est illustrée par les valeurs d'absorption de MeOH par la membrane P84, à savoir 11,9 %, 12,1 % et 11,9 %, obtenues à partir de trois configurations indépendantes. Inversement, comme le montre la Figure 5.3b, l'absorption de solvant par la membrane en PIM-1 a été trouvée beaucoup plus élevée que par la membrane en P84, allant de 70 à 75 % en masse pour le méthanol et le toluène à 102 % pour l'acétone. Il convient de mentionner que même pour l'absorption de masse la plus élevée, la membrane PIM-1 ne s'est pas dissoute dans le solvant comme le montrent la valeur du diamètre moyen des pores et de la distribution de tailles de pores (voir Figure 5.4a et 5.4b). Les comportements différents des deux membranes résultent principalement de contraintes stériques différentes. En effet, comme le montre la Figure 5.4, le diamètre moyen des pores (MPSD) des membranes en PIM-1 et P84 à l'état sec était de 7,4 Å et 6,2 Å respectivement. Cependant, la Figure 5.4 montre une augmentation significative du MPSD de la membrane en PIM-1 solvatée, avec une augmentation de 65 % (MPSD=12 Å), 70 % (MPSD=12,6 Å) et 55 % (MPSD=11,2 Å) lorsqu'elle est mise en contact avec le méthanol, l'acétone et le toluène respectivement. Ces résultats mettent en évidence le gonflement important de la membrane en PIM-1 dans les trois solvants contrairement à la membrane en P84 pour laquelle aucune augmentation substantielle de la MPSD n'a été observée. Les degrés de gonflement suivants (SD) de la membrane P84 ont été estimés à partir de $SD = 100 (l_w - l_d) / l_d$, où l_w et l_d

désignent respectivement l'épaisseur de la membrane à l'état humide et sec (c'est-à-dire la longueur de la membrane selon la direction z , qui a été évaluée à partir du profil de densité atomique) : $SD(\text{méthanol}) = 12\%$, $SD(\text{acétone}) = 4\%$ et $SD(\text{toluène}) = 9,4\%$.

Les différents comportements des membranes en PIM-1 et en P84 peut s'expliquer, au moins en partie, par la structure chimique des deux membranes. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 5.2b, le motif de répétition du polymère PIM-1 comporte deux parties rigides reliées par un spiro-carbone, ce qui limite l'enchevêtrement des chaînes de polymère et qui est à l'origine de la microporosité intrinsèque du PIM-1 et permet une prise de solvant importante. La structure chimique de la membrane en P84 (voir Figure 5.2a) permet un meilleur enchevêtrement des chaînes de polymère, ce qui limite leurs degrés de liberté lorsque la membrane est mise en contact avec les molécules de solvant.

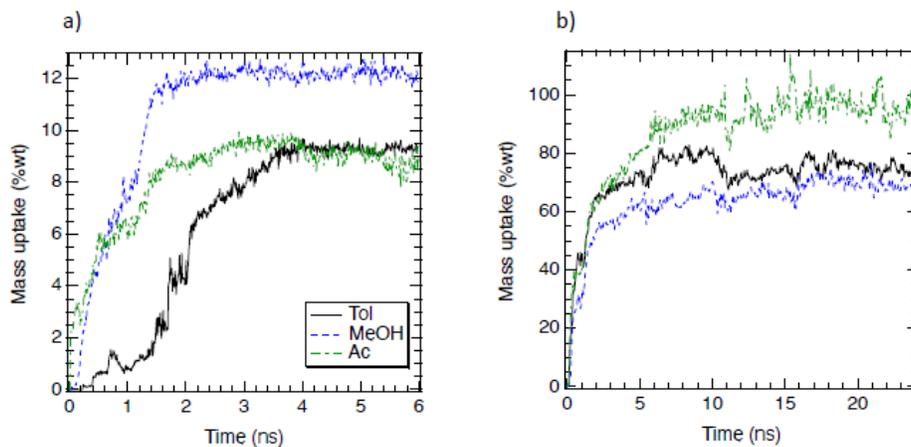


FIGURE 5.3 – Prise de masse du toluène, d'acétone et de méthanol en fonction du temps dans a) la membrane en P84 et b) la membrane en PIM-1.

Selon la Figure 5.3a, le temps de remplissage (t_f), défini comme le temps nécessaire pour observer la stabilisation temporelle de la prise de solvant, suit l'ordre Méthanol $>$ Toluène \sim Acétone ($t_{f,Tol}$ (4 ns) $>$ $t_{f,Ace}$ (3 ns) $>$

$t_{f,Tol}$ (1.7 ns)) pour la membrane en P84. Cette séquence peut être en partie corrélée aux diamètres cinétiques des molécules de solvant comme $d_{MeOH} = 3.8 \text{ \AA}$, $d_{Ace} = 4.7 \text{ \AA}$ et $d_{Tol} = 5.7 \text{ \AA}$. La taille des molécules de solvant semble être corrélée au temps de remplissage des membranes (t_f). Contrairement à la membrane en P84, aucune corrélation avec le diamètre cinétique des molécules de solvant n'a été observée avec la membrane en PIM-1 puisque t_f a été trouvé similaire pour les trois solvants.

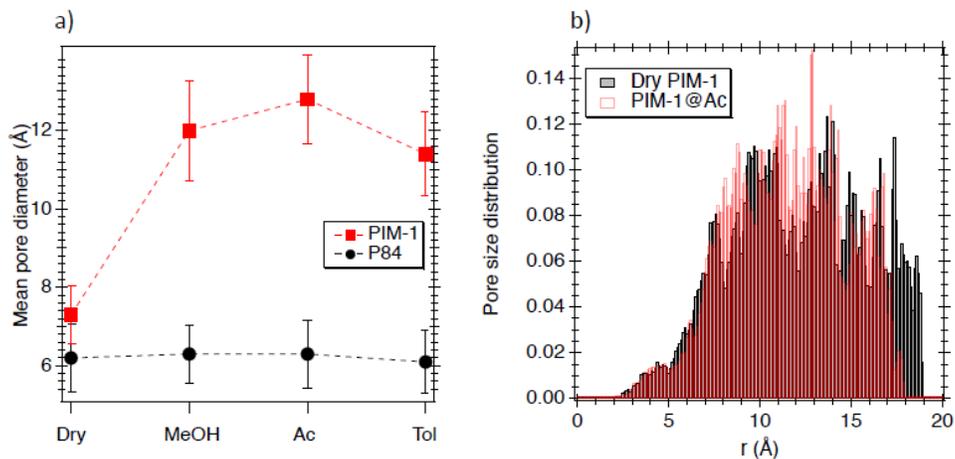


FIGURE 5.4 – Diamètre moyen des pores en fonction du solvant dans les membranes en P84 et PIM-1.

5.3 Propriétés dynamiques

La Figure 5.5a montre que la séquence des déplacements carrés moyens (MSD) dans la phase bulk est la même que celle des viscosités de solvant (η_{Ace} (0.3 mPas) < η_{MeOH} (0.51 mPas) \sim η_{Tol} (0.53 mPas)). Il est à noter que seules les molécules de solvant restées confinées dans la membrane ont été prises en compte pour les calculs MSD. Comme attendu, le MSD des trois solvants a été trouvé plus petit dans la membrane en PIM-1 (d'environ un ordre de

grandeur par rapport à la phase bulk), mais la séquence est restée la même que pour la phase bulk (voir la Figure 5.5b). En effet, le diamètre moyen des pores de la membrane en PIM-1 solvatée est relativement grande (voir Figure 5.4a), ce qui réduit fortement les effets de confinement et conduit ainsi à un comportement similaire à la phase bulk pour lequel la diffusion du solvant et la viscosité sont directement liées par l'équation de Stokes Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (5.1)$$

D est le coefficient de diffusion, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et R est le rayon hydrodynamique.

Comme on peut le voir sur la Figure 5.5c, aucun régime linéaire n'a été observé pour les solvants organiques confinés dans la membrane P84, ce qui résulte d'un degré de confinement plus élevé dans la membrane en P84. En effet, les MSD des trois solvants se sont avérés être d'environ deux ordres de grandeur plus petits dans la membrane en P84 que dans la membrane en PIM-1. De plus, contrairement à la membrane PIM-1, aucune corrélation n'a été trouvée entre les MSD des solvants confinés dans la membrane P84 et leurs viscosités. Cela indique que les solvants confinés dans la membrane P84 ne se comportent plus comme des liquides massifs, ce qui résulte du degré de confinement extrême dans la matrice P84 très dense. Dans ce cas, les MSDs devraient être fortement impactés par les interactions spécifiques solvant/membrane.

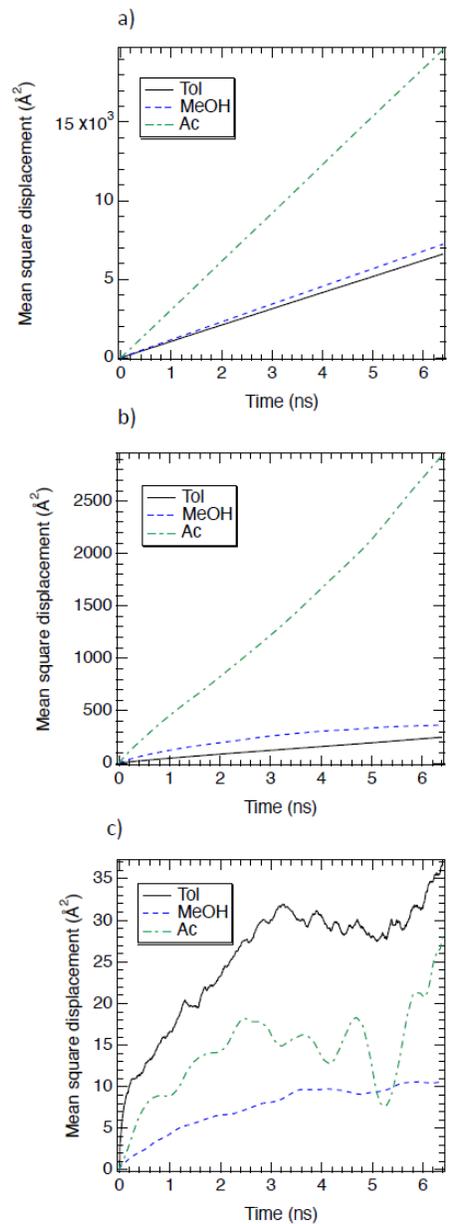


FIGURE 5.5 – Déplacements carrés moyens des molécules de toluène (Tol), d'acétone (Ac) et de méthanol (MeOH) en fonction du temps dans a) la phase bulk, b) dans la membrane en PIM-1 et c) dans la membrane en P84.

5.4 Propriétés structurales

5.4.1 Liaisons d'hydrogène

Comme mentionné précédemment, l'absorption de solvant par la membrane P84 est corrélée au diamètre cinétique des molécules de solvant. Des interactions spécifiques entre le méthanol et la membrane en P84 contribuent également à l'absorption plus élevée du méthanol par cette membrane par rapport au toluène et l'acétone. En effet, nous rapportons sur la Figure 5.2a le profil suivant z (c'est-à-dire le long de la normale à l'interface membrane/solvant, voir Figure 5.2) du nombre de liaisons hydrogène (par molécule), n_{HB} , entre les molécules de méthanol elles-mêmes et entre les molécules de méthanol et les atomes d'oxygène et d'azote de la membrane en P84.

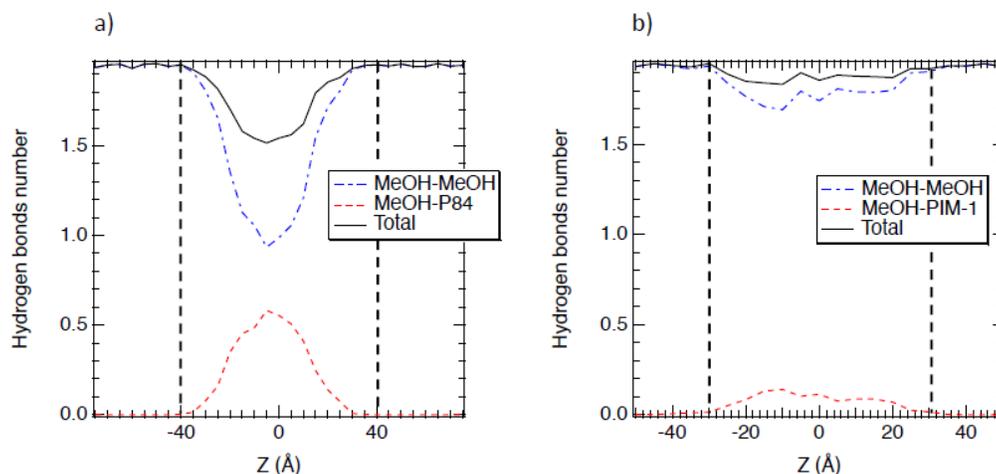


FIGURE 5.6 – Profil suivant l'axe z du nombre de liaisons hydrogène (par molécule) formées entre les molécules de méthanol elles-mêmes et entre les molécules de méthanol et a) la membrane en P84 et b) la membrane en PIM-1. Les lignes verticales en pointillés indiquent les interfaces membrane/solvant

Le nombre de liaisons hydrogène entre les molécules de méthanol diminue d'environ une liaison par molécule à l'intérieur de la membrane en raison du degré de confinement élevé dans la membrane en P84. La perte de liaisons hydrogène entre les molécules de méthanol confinées est en partie compensée par la formation de liaisons hydrogène supplémentaires entre les molécules de méthanol et les sites d'interaction de la membrane en P84 (jusqu'à 0,5 liaison par molécule de méthanol). Ces interactions favorables contribuent à l'absorption de solvant plus élevée par la membrane en P84 par rapport aux autres solvants (toluène et acétone), qui ne présentent pas une forte affinité envers le polyimide P84.

La perte des liaisons hydrogène entre les molécules du méthanol confinées dans la membrane en PIM-1 est beaucoup plus faible (seulement environ 0,2 liaison par molécule, voir voir Figure 5.6b) en raison du fort gonflement du PIM-1, ce qui conduit à des volumes libres dans le polymère suffisamment grands pour accueillir un grand nombre de molécules de méthanol qui peuvent interagir les unes avec les autres presque comme dans la phase bulk.

5.4.2 Fonctions de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale entre le centre de masse des molécules de méthanol et les atomes d'oxygène, les atomes d'azote et les cycles aromatiques de la membrane PIM-1 sont reportées sur la Figure 5.7a. Les atomes d'azote et les cycles aromatiques de la membrane PIM-1 semblent être les sites préférentiels d'interactions avec les molécules de méthanol, un pic principal du RDF situé en dessous de 2 Å ce qui indique des interactions attractives assez fortes (Ouinten et al., 2022). La fonction de distribution entre les atomes d'oxygène de la membrane en PIM-1 et les molécules de méthanol présente également un premier pic situé à la même distance mais avec une très faible amplitude, indiquant ainsi un nombre beaucoup plus faible d'in-

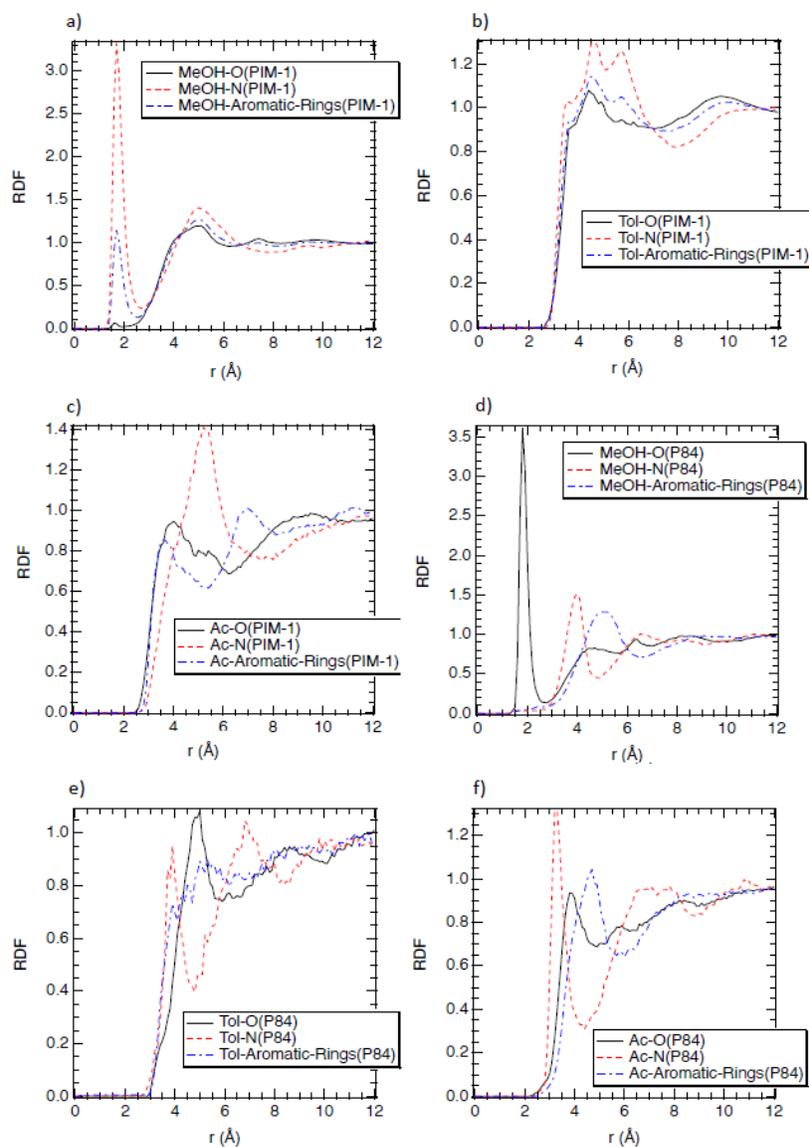


FIGURE 5.7 – Fonctions de distribution radiale (RDF) entre le centre de masse des molécules de solvant et les atomes d’oxygène, d’azote et les cycles aromatiques de la membrane en PIM-1 (figures a, b et c) et de la membrane en P84 (figures d, e et f).

teractions par paires par rapport aux interactions entre le méthanol et les atomes d'azote et de cycles aromatiques de la membrane.

La Figure 5.7b et la Figure 5.7c montrent qu'il n'y a pas d'interactions aussi fortes entre la membrane en PIM-1 et les molécules d'acétone et de toluène car le premier pic des fonctions de distribution radiale correspondants est situé au-delà de 4 Å.

Contrairement à la membrane PIM-1, les molécules de méthanol interagissent préférentiellement avec les atomes d'oxygène de la membrane en P84 (voir Figure 5.7d) tandis que les principaux pics de la fonction de distribution radiale entre le méthanol et les atomes d'azote et les cycles aromatiques se trouvaient respectivement autour de 4 Å et 5 Å. Les différents sites préférentiels d'interactions entre le méthanol et les deux membranes (les atomes d'azote et les atomes d'oxygène pour les membranes en PIM-1 et en P84 respectivement) peuvent s'expliquer par la différence d'accessibilité des atomes d'azote et d'oxygène dans les deux membranes (voir les structures chimiques dans la Figure 5.2a et la Figure 5.2b).

La Figure 5.7e montre que la fonction de distribution radiale entre les molécules de toluène et les atomes d'azote de la membrane P84 présente un premier pic situé à 3,8 Å alors que le premier pic de l'interaction Tol-O est situé plus loin (5 Å) et aucun pic n'est observé entre les molécules de toluène et les cycles aromatiques de la membrane en P84. Ainsi, par rapport aux atomes d'oxygène et aux cycles aromatiques, les atomes d'azote de la membrane en P84 sont des sites d'interaction préférentiels pour les molécules de toluène (bien que ces interactions soient beaucoup moins favorables que celles entre les molécules de méthanol et les atomes d'oxygène de la membrane en P84).

De même, la Figure 5.7f montre que les atomes d'azote de la membrane P84 sont des sites d'interaction préférentiels avec les molécules d'acétone. Finalement, on peut conclure des Figures 5.7d, 5.7e et 5.7f que l'affinité

P84/solvant suit l'ordre Méthanol > Acétone > Toluène et est inversement corrélé à la séquence des MSDs observés dans la Figure 5.5c (Toluène > Acétone > Méthanol).

5.5 Simulations hors équilibre du PIM-1 dans les solvants organiques

Après que la membrane en PIM-1 soit chargée en solvants organiques, nous avons souhaité étudier le transport de différents solvants (méthanol, éthanol, acétone, toluène) à travers la membrane sous pression. Cela nous a permis de calculer la perméabilité de la membrane vis-à-vis des solvants. Pour cela, nous avons appliqué une surpression sur le mur de graphène à gauche de la membrane tandis que la pression appliquée sur le mur de droite a été maintenue à 1 bar (voir Figure 5.8a) afin de forcer les molécules de solvant se trouvant dans le réservoir de gauche à passer à travers la membrane vers le réservoir de droite. Pour empêcher l'entraînement de la membrane par la force de poussée du solvant, nous avons appliqué une fonctionnalité sur LAMMPS qui fixe les atomes de la membrane autour de son centre de masse initial.

Avant de calculer les perméabilités relatives à chaque solvant, on a appliqué plusieurs pressions transmembranaire sur le méthanol pour vérifier si la variation de la perméabilité en fonction de la pression transmembranaire suivait bien la loi de Darcy (Équation 5.2).

$$Q = KA \frac{\Delta P}{L} \quad (5.2)$$

avec, Q le débit massique, K la perméabilité, A la surface de contact solvant-membrane, L l'épaisseur de la membrane et ΔP la pression trans-

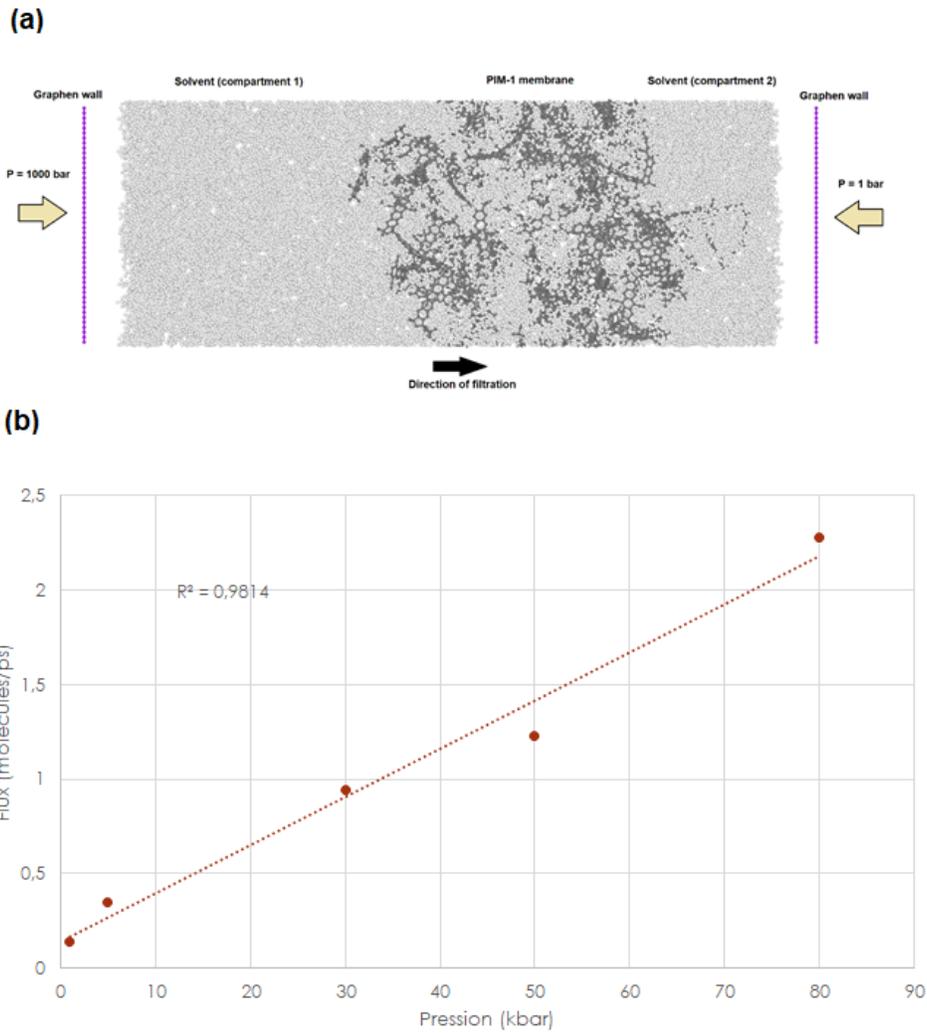


FIGURE 5.8 – (a) Représentation schématique de la simulation hors équilibre du PIM-1 dans le méthanol (b) Flux du méthanol en fonction de la pression transmembranaire.

membranaire.

D'après la loi de Darcy, le flux de solvant doit varier linéairement avec la différence de pression transmembranaire. La Figure 5.8b montre que les

TABLE 5.1 – Comparaison entre les perméabilité obtenues par simulations moléculaires et perméabilités expérimentales importées de la littérature

	Permeability (kg.µm/m ² h bar) (simulation)	Permeability (kg.µm/m ² h bar) (experimental)
MeOH	3.7	5.49 (Volkov et al 2008)
		4.16 (Zhou 2021)
EtOH	1.5	3.42 (Volkov et al 2008)
		2.0 (Zhou 2021)
		1.0 (Tsarkov et al 2012)
		2.064 (Li et al 2020)
Acetone	10.3	12.24 (Volkov et al 2008)
		9.93 (Zhou 2021)
		14.5 (Li et al 2020)
Toluene	7.8	9.282 (Li et al 2020)

débits moléculaires en fonction des pressions transmembranaire sont en bon accord avec une courbe de tendance linéaire.

Le Tableau montre une comparaison des perméabilités obtenues à partir de nos simulations avec les perméabilités expérimentales rapportées dans la littérature. On peut constater un bon accord entre les valeurs expérimentales et nos simulations.

5.6 Conclusions

Des simulations de dynamique moléculaire du toluène, de l'acétone et du méthanol au sein des membranes en PIM-1 et en P84 ont été réalisées. L'absorption des différents solvants organiques par les deux membranes de polymère a été déterminée par modélisation explicite des interfaces polymère/solvant. La membrane en PIM-1 s'est avérée gonfler fortement dans les trois solvants contrairement à la membrane en P84, qui résulte de la rigidité plus élevée du squelette du PIM-1 qui empêche l'enchevêtrement complexe des

chaînes de polymère, favorisant ainsi la formation de grands volumes libres et une plus grande absorption de solvant (jusqu'à 102 % en poids pour l'acétone). La séquence d'absorption du solvant par la membrane en PIM-1 s'est avérée corrélée avec les viscosités du solvant et leurs propriétés dynamiques de translation. Contrairement à la membrane en PIM-1, l'absorption de solvant par la membrane en polyimide P84 s'est avérée très faible (moins de 0,15 % en poids) pour les trois solvants, ce qui peut s'expliquer par le fort enchevêtrement des chaînes de polymère en raison du squelette plus flexible du polyimide P84 par rapport au PIM-1. Aucune corrélation n'a été trouvée entre la séquence d'absorption du solvant par la membrane en P84 (méthanol > toluène \sim acétone) et les viscosités du solvant ou la dynamique de translation dans la membrane.

Les déplacements carrés moyens (MSD) des différents solvants n'ont pas présenté de régime linéaire en raison du haut degré de confinement dans la matrice en P84. La séquence d'absorption du solvant par la membrane P84 était en partie corrélée au diamètre cinétique des molécules de solvant.

Les interactions polymère/solvant ont été étudiées par les fonctions de distribution radiale entre le centre de masse des solvants organiques et certains sites spécifiques des membranes en polymère. Une forte affinité du méthanol envers la membrane en P84 a été mise en évidence par la formation d'un nombre important de liaisons hydrogène entre les molécules de méthanol confinées et la membrane, ce qui a contribué à compenser en partie la perte des liaisons hydrogène entre les molécules de méthanol confinées suite au haut degré de confinement dans la membrane en P84. Il a également été montré que les sites préférentiels d'interactions avec le méthanol sont différents dans la membrane en PIM-1 (atomes d'azote) et dans la membrane en P84 (atomes d'oxygène) en raison de l'accessibilité différente de ces sites d'interaction dans les deux membranes.

Enfin, des simulations hors équilibre de la membrane en PIM-1 dans

quatre solvants organiques ont été effectuées. Les résultats montrent que la variation de la perméabilité en fonction de la pression transmembranaire suit la loi de Darcy. Ils montrent aussi un bon accord entre les perméabilités obtenues par simulations moléculaires et les perméabilités expérimentales.

CHAPITRE

6

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons étudié par simulation moléculaire le confinement de solvants organiques (Méthanol, Acétone, Toluène) et en mélanges dans des membranes en PIM-1 et en P84 souvent utilisées en nanofiltration de solvants organiques (OSN). Nous avons pu générer le P84 qui est un mélange de deux polymère par polymérisation *in silico* suivant un protocole qu'on a développé durant la thèse, tandis que les structures du PIM-1 et des solvants organiques ont été générées en s'appuyant sur des travaux précédants.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les interactions d'une mem-

brane en PIM-1 avec les mélanges méthanol/toluène de différentes proportions. Nous avons montré l'existence de sites d'interaction préférentiels dans le PIM-1 qui permettent au méthanol et au toluène de rompre le réseau d'interactions solvant/solvant pour pouvoir pénétrer dans la membrane. Nous avons remarqué aussi que les proportions méthanol/toluène des mélanges sont conservées au sein de la membrane ce qui montre l'absence d'affinité du PIM-1 envers un solvant par rapport à l'autre en raison de la taille relativement importante de son volume libre par rapport à d'autres membranes d'OSN.

Dans le cinquième chapitre, nous avons fait une étude comparative sur le gonflement des membranes en PIM-1 et en P84 dans trois solvants organiques (méthanol, acétone, toluène). Nous avons montré que la membrane en PIM-1 absorbe beaucoup plus de solvant que la membrane en P84. Cela est dû essentiellement à la rigidité du PIM-1 par rapport au P84. Nous avons montré aussi l'existence de sites préférentiels d'interaction dans la membrane en P84 avec les solvants comme dans le cas du PIM-1 et que ces sites dépendent non seulement de leur nature chimique mais aussi de leur accessibilité. Enfin les simulations hors équilibre de la membrane en PIM-1 dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le toluène ont donné des perméabilités de ces solvants qui sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Ce travail de thèse a mis en évidence le grand potentiel que les simulations moléculaires peuvent offrir aux efforts de recherche dans la nanofiltration des solvants organiques. Cependant, les simulations moléculaires rencontrent souvent plusieurs obstacles. Le plus important de ces obstacles est le temps de simulation très élevé. Ce problème est rencontré souvent avec les simulation hors équilibre des membrane dont la densité est élevé et dans l'étude des taux de rejet des solutés. Actuellement, le développement rapide des supercalculateurs et des machines quantique peut résoudre ce problème.

Plusieurs perspectives sont à envisager pour les travaux futurs, telles que :

- Evaluer l'impact des champs de force sur la structure des membranes et les propriétés microscopiques des solvants confinés. Bien que les champs de force utilisés dans ce travail soient testés et validés, il faut vérifier que l'usage d'autres champs de force ne change pas drastiquement les résultats obtenus. Des simulations de dynamique moléculaire avec des champs de force ab-initio peuvent être une bonne piste pour faire cette évaluation.
- Simuler d'autres matériaux membranaires. Comme nous avons pu le voir dans l'introduction, plusieurs matériaux membranaires se sont montrés prometteurs dans l'OSN tel que le PDMS, les matériaux mixtes (polymère/graphène, polymère/MOF, polymère/POC ...etc). Mais, à ce stade, les travaux de simulation sur ces matériaux dans les solvants organiques restent très limités.
- Simuler d'autres solvants organiques : Les solvants étudiés dans cette thèse sont parmi les solvants habituels les plus utilisés en OSN. Cependant, l'étude d'autres solvants plus complexes et qui ont souvent des impacts spécifiques sur les matériaux membranaires comme le diméthylformamide (DMF) ou le tétrahydrofurane (THF) semble être intéressant.

TABLE DES FIGURES

1.1 Comparaison entre différents procédés de séparation sur la base de leur consommation énergétique par rapport à la distillation (Abraham, 2017).	14
1.2 Représentation schématique du procédé de séparation membranaire (Vermaak et al., 2021).	15
1.3 Interactions soluté-solvant-membrane affectant les performances globales de la séparation (Marchetti et al., 2014).	22
1.4 Différents PIMs utilisés pour la préparation de membrane d'OSN, ainsi que leur surface BET et leur technique de préparation. (Abdulhamid and Szekely, 2022).	25

1.5	Représentation schématique montrant la différence entre : (a) un polymère linéaire contenant deux sites actifs avec une seule liaison dans chaque site, (b) un polymère en échelle contenant deux sites actifs avec deux liaisons dans chaque site, (c) un polymère en réseau contenant plus que deux sites actifs (Usman et al., 2019).	27
1.6	Coefficient de perméabilité du toluène et rétention d'Oil Red O en fonction du degré de réticulation exprimé par la sorption de toluène dans PIM-1 (un degré de réticulation plus élevé signifie une sorption de toluène plus faible) (Anokhina et al., 2015).	28
1.7	Performances de nanofiltration des membranes AOPIM-1 et e-AOPIM-1 : (a) Perméance des membranes AOPIM-1 et e-AOPIM-1 dans une solution d'éthanol contenant du rose Bengale (RB) . (b) Comparaison de la perméance et du rejet des membranes obtenues avec celles de diverses membranes d'OSN (Jin et al., 2021).	30
1.8	Effet du (a) temps de polymérisation interfaciale et (b) temps de réticulation à 60 °C sur les performances de séparation de la membrane fabriquée par (Li et al., 2022).	32
1.9	Évolution du flux de l'eau et du formamide contenant du dextrane dans une membrane en polyacrylonitrile au cours du temps (Ma et al., 2021).	34
1.10	Évolution du degré de gonflement dans la couche interne du PIM-1 dans différents solvants (Xu and Jiang, 2018).	37

2.1	Représentation schématique de (a) l'énergie d'élongation, (b) l'énergie de déformation angulaire, (c) l'énergie de torsion et (d) l'énergie de déformation hors plan (Kouza, 2013)	42
2.2	Représentation schématique du motif de répétition du PIM-1 sous le modèle à atomes unifiés (UA) avec les différents types d'atomes	45
2.3	Représentation schématique du motif de répétition des copolymères A et B du polyimide P84 par le modèle All-atoms (AA) avec les différents types d'atomes.	49
2.4	Représentation schématique du (a) méthanol, (b) éthanol, (c) acétone et (d) toluène en modèle All-atoms (AA).	52
2.5	Représentation schématique des ensembles statistiques (a) NVE, (b) NVT et (c) NPT.	54
2.6	Conditions périodiques aux limites d'un système à deux dimensions (Allen and Tildesley, 2012).	59
2.7	Échantillonnage de six points encapsulés par des sphères dans un milieu poreux (Pinheiro et al., 2013).	62
2.8	Représentation schématique d'une liaison hydrogène classique (A-H...B).	65
2.9	Représentation schématique de la méthode de calcul de la fonction de distribution radiale.	66
2.10	Exemple d'un histogramme généré par la fonction de distribution radiale (Bamdad et al., 2006).	67
2.11	Exemple de clusters où les molécules de liquide sont représentées par des cercles (Stillinger Jr, 1963).	68

3.1	Organigramme de l'algorithme de polymérisation simulée sur Polymatic (Abbott et al., 2013).	71
3.2	Distribution de taille des chaînes de la membrane 3D en PIM-1.	72
3.3	21 étapes du protocole de compression/relaxation (Larsen et al., 2011a).	73
3.4	Densité finale du PIM-1 en fonction de la pression maximale P_{max} appliquée dans le protocole de 21 étapes.	74
3.5	Représentation schématique de (a) la membrane 3D et (b) la membrane 2D en PIM-1 sur lesquelles le protocole de compression relaxation est appliqué.	75
3.6	Étapes de construction de la membrane 2D en P84.	76
3.7	Distribution de taille de pores du PIM-1 (a) obtenue dans nos simulations, (b) rapportée par (Heuchel et al., 2008).	80
3.8	Distribution de taille de pores du P84 (a) mesuré dans notre étude, (b) rapporté par (Stawikowska et al., 2013).	81
4.1	Illustration d'un mélange méthanol/toluène (avec $x_{MeOH} = 0.5$) confiné dans une membrane en PIM-1.	85

4.2	a) Volume de la membrane PIM-1 à $T = 300$ K en fonction de x_{MeOH} . La ligne pointillée horizontale représente le volume de la membrane PIM-1 sèche. b) Surdensité en fonction de x_{MeOH} . c) Fonctions de distribution radiale (RDF) entre le centre de masse des molécules de toluène et entre les molécules de toluène et les cycles aromatiques PIM-1. Une illustration de la distance entre les deux cycles aromatiques est également fournie telle que la couleur grise correspond au matériau PIM-1. d) RDF entre l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle du méthanol et les cycles aromatiques PIM-1 (axe de droite) et entre l'atome d'oxygène du méthanol et l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle des autres molécules de méthanol (axe de gauche).	86
4.3	a) Distribution de la taille des pores de la membrane PIM-1 avant et après gonflement par des liquides de différents x_{MeOH} . b) Distribution de l'angle dièdre du spiro-carbone torsadé en fonction de la concentration en méthanol. L'angle est illustré à travers le schéma montrant l'unité de répétition du PIM-1. Le zoom d'une partie de b) correspond à un agrandissement de la distribution dièdre entre 100° et 150° .	89
4.4	a) Fonction de distribution radiale entre l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle du méthanol et les atomes d'oxygène et d'azote du PIM-1. b) Fonction de distribution radiale entre les atomes de carbone du cycle aromatique de toluène et les atomes d'oxygène et d'azote du PIM-1.	90
4.5	a) Nombre de liaisons hydrogène (nHB) par molécule de méthanol en fonction de x_{MeOH} . b) Facteur de structure partiel (S(Q)) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de différentes molécules de méthanol pour différents x_{MeOH} .	91

4.6	Nombre de clusters de méthanol en fonction de la fraction molaire du méthanol dans la membrane en PIM-1 (symboles vides) et en phase bulk (symboles pleins).	93
5.1	Protocole proposé par (Liu et al., 2019) pour accélérer l'insertion du solvant dans la membrane.	98
5.2	Unités de répétition utilisées pour développer les modèles moléculaires de a) la membrane P84 et b) les membranes PIM-1 et leurs structures finales. c) Illustration du système solvant/membrane.	99
5.3	Prise de masse du toluène, d'acétone et de méthanol en fonction du temps dans a) la membrane en P84 et b) la membrane en PIM-1.	101
5.4	Diamètre moyen des pores en fonction du solvant dans les membranes en P84 et PIM-1.	102
5.5	Déplacements carrés moyens des molécules de toluène (Tol), d'acétone (Ac) et de méthanol (MeOH) en fonction du temps dans a) la phase bulk, b) dans la membrane en PIM-1 et c) dans la membrane en P84.	104
5.6	Profil suivant l'axe z du nombre de liaisons hydrogène (par molécule) formées entre les molécules de méthanol elles-mêmes et entre les molécules de méthanol et a) la membrane en P84 et b) la membrane en PIM-1. Les lignes verticales en pointillés indiquent les interfaces membrane/solvant	105
5.7	Fonctions de distribution radiale (RDF) entre le centre de masse des molécules de solvant et les atomes d'oxygène, d'azote et les cycles aromatiques de la membrane en PIM-1 (figures a, b et c) et de la membrane en P84 (figures d, e et f).	107

5.8	(a) Représentation schématique de la simulation hors équilibre	
	du PIM-1 dans le méthanol (b) Flux du méthanol en fonction	
	de la pression transmembranaire. 110

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Types d'atome du PIM-1	44
2.2	Paramètres de Lennard-Jones pour le PIM-1	47
2.3	Types d'atomes du polyimide P84	48
2.4	Paramètres de Lennard-Jones pour le polyimide P84	51
2.5	Types d'atomes des solvants organiques	52
3.1	Comparaison entre les densités expérimentales et les densités calculée des différents solvants	78

4.1	Fractions molaires du méthanol (x_{MeOH}) et nombre de molécules	
	du méthanol (N(MeOH)) et du toluène (N(TOL)) insérées	
	dans le PIM-1 et nombre de molécules (N(TOL) ^{ei} ,N(MeOH) ^{ei})	
	et fractions molaires de méthanol (x_{MeOH}^{ei}) dans la membrane	
	pour les simulations effectuées avec des interfaces. 84
5.1	Comparaison entre les perméabilité obtenues par simulations	
	moléculaires et perméabilités expérimentales importées de la	
	littérature 111

RÉFÉRENCES

- Abbott, L. J., Hart, K. E., and Colina, C. M. (2013). Polymatic : a generalized simulated polymerization algorithm for amorphous polymers. *Theoretical Chemistry Accounts*, 132(3) :1–19.
- Abdulhamid, M. A., Genduso, G., Ma, X., and Pinnau, I. (2021a). Synthesis and characterization of 6fda/3, 5-diamino-2, 4, 6-trimethylbenzenesulfonic acid-derived polyimide for gas separation applications. *Separation and Purification Technology*, 257 :117910.
- Abdulhamid, M. A., Hardian, R., and Szekely, G. (2021b). Waltzing around the stereochemistry of membrane crosslinkers for precise molecular sieving in organic solvents. *Journal of Membrane Science*, 638 :119724.
- Abdulhamid, M. A., Lai, H. W., Wang, Y., Jin, Z., Teo, Y. C., Ma, X., Pinnau, I., and Xia, Y. (2019). Microporous polyimides from ladder diamines synthesized by facile catalytic arene–norbornene annulation as

- high-performance membranes for gas separation. *Chemistry of Materials*, 31(5) :1767–1774.
- Abdulhamid, M. A. and Szekely, G. (2022). Organic solvent nanofiltration membranes based on polymers of intrinsic microporosity. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36 :100804.
- Abraham, M. (2017). *Encyclopedia of sustainable technologies*. Elsevier.
- Akbari, A., Meragawi, S. E., Martin, S. T., Corry, B., Shamsaei, E., Easton, C. D., Bhattacharyya, D., and Majumder, M. (2018). Solvent transport behavior of shear aligned graphene oxide membranes and implications in organic solvent nanofiltration. *ACS applied materials & interfaces*, 10(2) :2067–2074.
- Alkorta, I., Rozas, I., and Elguero, J. (1998). Non-conventional hydrogen bonds. *Chemical Society Reviews*, 27(2) :163–170.
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (2012). *Computer simulation in chemical physics*, volume 397. Springer Science & Business Media.
- Almansour, F., Alberto, M., Bhavsar, R. S., Fan, X., Budd, P. M., and Gorgojo, P. (2021). Recovery of free volume in pim-1 membranes through alcohol vapor treatment. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 15(4) :872–881.
- Anokhina, T., Yushkin, A., Budd, P., and Volkov, A. (2015). Application of pim-1 for solvent swing adsorption and solvent recovery by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 156 :683–690.
- Argyris, D., Cole, D. R., and Striolo, A. (2010). Ion-specific effects under confinement : the role of interfacial water. *Acs Nano*, 4(4) :2035–2042.

- Bamdad, M., Alavi, S., Najafi, B., and Keshavarzi, E. (2006). A new expression for radial distribution function and infinite shear modulus of lennard-jones fluids. *Chemical Physics*, 325(2-3) :554–562.
- Boots, B., Sugihara, K., Chiu, S. N., and Okabe, A. (2009). *Spatial tessellations : concepts and applications of Voronoi diagrams*. John Wiley & Sons.
- Britannica, T. (2019). hydrogen bonding. *Encyclopedia Britannica*.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2) :309–319.
- Budd, P. M., Makhseed, S. M., Ghanem, B. S., Msayib, K. J., Tattershall, C. E., and McKeown, N. B. (2004). Microporous polymeric materials. *materials today*, 7(4) :40–46.
- Castel, C. and Favre, E. (2018). Membrane separations and energy efficiency. *Journal of Membrane Science*, 548 :345–357.
- Choi, J.-H., Jegal, J., and Kim, W.-N. (2006). Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes. *Journal of membrane science*, 284(1-2) :406–415.
- Cook, M., Gaffney, P. R., Peeva, L. G., and Livingston, A. G. (2018). Roll-to-roll dip coating of three different pims for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 558 :52–63.
- Cornell, W. D., Cieplak, P., Bayly, C. I., Gould, I. R., Merz, K. M., Ferguson, D. M., Spellmeyer, D. C., Fox, T., Caldwell, J. W., and Kollman, P. A. (1995). A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 117(19) :5179–5197.

- Darvishmanesh, S., Degrève, J., and Van der Bruggen, B. (2010). Mechanisms of solute rejection in solvent resistant nanofiltration : the effect of solvent on solute rejection. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(40) :13333–13342.
- Darvishmanesh, S., Firoozpour, L., Vanneste, J., Luis, P., Degrève, J., and Van der Bruggen, B. (2011). Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry : experiments and simulation. *Green Chemistry*, 13(12) :3476–3483.
- Ding, M., Szymczyk, A., and Ghoufi, A. (2015). On the structure and rejection of ions by a polyamide membrane in pressure-driven molecular dynamics simulations. *Desalination*, 368 :76–80.
- Do, D., Herrera, L., and Do, H. (2008). A new method to determine pore size and its volume distribution of porous solids having known atomistic configuration. *Journal of colloid and Interface science*, 328(1) :110–119.
- Essafri, I. and Ghoufi, A. (2019). Microstructure of nonideal methanol binary liquid mixtures. *Physical Review E*, 99(6) :062607.
- Fang, W., Zhang, L., and Jiang, J. (2010). Polymers of intrinsic microporosity for gas permeation : a molecular simulation study. *Molecular Simulation*, 36(12) :992–1003.
- Farahani, M. H. D. A., Hua, D., and Chung, T.-S. (2017). Cross-linked mixed matrix membranes consisting of carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes and p84 polyimide for organic solvent nanofiltration (osn). *Separation and Purification Technology*, 186 :243–254.
- Farahani, M. H. D. A., Hua, D., and Chung, T.-S. (2018). Cross-linked mixed matrix membranes (mmms) consisting of amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes and p84 polyimide for organic solvent nanofil-

- tration (osn) with enhanced flux. *Journal of Membrane Science*, 548 :319–331.
- Favvas, E., Kouvelos, E., Romanos, G., Pilatos, G., Mitropoulos, A. C., and Kanellopoulos, N. (2008). Characterization of highly selective microporous carbon hollow fiber membranes prepared from a commercial co-polyimide precursor. *Journal of Porous Materials*, 15(6) :625–633.
- Ferrario, M. and Evans, M. W. (1982). Molecular dynamics computer simulation of liquid dichloromethane. i. equilibrium properties. *Chemical Physics*, 72(1-2) :141–145.
- Fritsch, D., Merten, P., Heinrich, K., Lazar, M., and Priske, M. (2012). High performance organic solvent nanofiltration membranes : Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (pims). *Journal of Membrane Science*, 401 :222–231.
- Gao, J., Japip, S., and Chung, T.-S. (2018). Organic solvent resistant membranes made from a cross-linked functionalized polymer with intrinsic microporosity (pim) containing thioamide groups. *Chemical Engineering Journal*, 353 :689–698.
- Gevers, L. E., Meyen, G., De Smet, K., Van De Velde, P., Du Prez, F., Vankelecom, I. F., and Jacobs, P. A. (2006). Physico-chemical interpretation of the srnf transport mechanism for solutes through dense silicone membranes. *Journal of membrane science*, 274(1-2) :173–182.
- Gevers, L. E., Vankelecom, I. F., and Jacobs, P. A. (2005). Zeolite filled polydimethylsiloxane (pdms) as an improved membrane for solvent-resistant nanofiltration (srnf). *Chemical communications*, (19) :2500–2502.
- Ghanem, B. S., McKeown, N. B., Budd, P. M., Selbie, J. D., and Fritsch,

- D. (2008). High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity. *Advanced Materials*, 20(14) :2766–2771.
- Ghoufi, A., Hureau, I., Morineau, D., Renou, R., and Szymczyk, A. (2013). Confinement of tert-butanol nanoclusters in hydrophilic and hydrophobic silica nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29) :15203–15212.
- Ghoufi, A., Morineau, D., Lefort, R., Hureau, I., Hennous, L., Zhu, H., Szymczyk, A., Malfreyt, P., and Maurin, G. (2011). Molecular simulations of confined liquids : An alternative to the grand canonical monte carlo simulations. *The Journal of chemical physics*, 134(7) :074104.
- Ghoufi, A., Szymczyk, A., and Malfreyt, P. (2016). Ultrafast diffusion of ionic liquids confined in carbon nanotubes. *Scientific reports*, 6(1) :1–9.
- Gonciaruk, A., Althumayri, K., Harrison, W. J., Budd, P. M., and Siperstein, F. R. (2015). Pim-1/graphene composite : A combined experimental and molecular simulation study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209 :126–134.
- Gorgojo, P., Karan, S., Wong, H. C., Jimenez-Solomon, M. F., Cabral, J. T., and Livingston, A. G. (2014). Ultrathin polymer films with intrinsic microporosity : anomalous solvent permeation and high flux membranes. *Advanced Functional Materials*, 24(30) :4729–4737.
- Gould, R. M., White, L. S., and Wildemuth, C. R. (2001). Membrane separation in solvent lube dewaxing. *Environmental progress*, 20(1) :12–16.
- Gugliuzza, A. and Drioli, E. (2007). PvdF and hyflon ad membranes : Ideal interfaces for contactor applications. *Journal of Membrane Science*, 300(1-2) :51–62.
- Guiver, M. D. and Lee, Y. M. (2013). Polymer rigidity improves microporous membranes. *Science*, 339(6117) :284–285.

- Hansen, J.-P. and McDonald, I. R. (2013). *Theory of simple liquids : with applications to soft matter*. Academic press.
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., and Hutchison, G. R. (2012). Avogadro : an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1) :1–17.
- Haranczyk, M. and Sethian, J. A. (2010). Automatic structure analysis in high-throughput characterization of porous materials. *Journal of chemical theory and computation*, 6(11) :3472–3480.
- Hart, K. E., Abbott, L. J., and Colina, C. M. (2013). Analysis of force fields and bet theory for polymers of intrinsic microporosity. *Molecular Simulation*, 39(5) :397–404.
- Haynes, W. M., Lide, D. R., and Bruno, T. J. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- Heuchel, M., Fritsch, D., Budd, P. M., McKeown, N. B., and Hofmann, D. (2008). Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (pim-1). *Journal of Membrane Science*, 318(1-2) :84–99.
- Hofmann, D., Fritz, L., Ulbrich, J., Schepers, C., and Böhning, M. (2000). Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials. *Macromolecular theory and simulations*, 9(6) :293–327.
- Hollingsworth, S. A. and Dror, R. O. (2018). Molecular dynamics simulation for all. *Neuron*, 99(6) :1129–1143.
- Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3) :1695.

- Horváth, G. and Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6) :470–475.
- Hua, D., Ong, Y. K., Wang, Y., Yang, T., and Chung, T.-S. (2014). Zif-90/p84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of membrane science*, 453 :155–167.
- Humphrey, W., Dalke, A., and Schulten, K. (1996). Vmd : visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1) :33–38.
- Ignacz, G., Fei, F., and Szekely, G. (2018). Ion-stabilized membranes for demanding environments fabricated from polybenzimidazole and its blends with polymers of intrinsic microporosity. *ACS Applied Nano Materials*, 1(11) :6349–6356.
- Jewett, A. I., Stelter, D., Lambert, J., Saladi, S. M., Roscioni, O. M., Ricci, M., Autin, L., Maritan, M., Bashusqeh, S. M., Keyes, T., et al. (2021). Moltemplate : A tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics. *Journal of molecular biology*, 433(11) :166841.
- Jimenez-Solomon, M. F., Song, Q., Jelfs, K. E., Munoz-Ibanez, M., and Livingston, A. G. (2016). Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization. *Nature materials*, 15(7) :760–767.
- Jin, Y., Song, Q., Xie, N., Zheng, W., Wang, J., Zhu, J., and Zhang, Y. (2021). Amidoxime-functionalized polymer of intrinsic microporosity (aopim-1)-based thin film composite membranes with ultrahigh permeance for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 632 :119375.
- Jullien, M., Raynal, J., Kohler, E., and Bildstein, O. (2005). Physicochemical reactivity in clay-rich materials : tools for safety assessment. *Oil & gas science and technology*, 60(1) :107–120.

- Kaminski, G. and Jorgensen, W. L. (1996). Performance of the amber94, mmff94, and opl-aa force fields for modeling organic liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(46) :18010–18013.
- Kaminski, G. A., Friesner, R. A., Tirado-Rives, J., and Jorgensen, W. L. (2001). Evaluation and reparametrization of the opl-aa force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(28) :6474–6487.
- Karayiannis, N. C., Mavrantzas, V. G., and Theodorou, D. N. (2002). A novel monte carlo scheme for the rapid equilibration of atomistic model polymer systems of precisely defined molecular architecture. *Physical review letters*, 88(10) :105503.
- Karplus, M. and McCammon, J. A. (2002). Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nature structural biology*, 9(9) :646–652.
- Keraani, A., Renouard, T., Fischmeister, C., Bruneau, C., and Rabiller-Baudry, M. (2008). Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent. *ChemSusChem : Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(11) :927–933.
- Kim, J.-W., Peacor, D. R., Tessier, D., and Elsass, F. (1995). A technique for maintaining texture and permanent expansion of smectite interlayers for tem observations. *Clays and clay minerals*, 43(1) :51–57.
- Koros, W. J. and Zhang, C. (2017). Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes. *Nature materials*, 16(3) :289–297.
- Kouza, M. (2013). Numerical simulation of folding and unfolding of proteins. *arXiv preprint arXiv :1308.2380*.
- Larsen, G. S., Lin, P., Hart, K. E., and Colina, C. M. (2011a). Molecular simulations of pim-1-like polymers of intrinsic microporosity. *Macromolecules*, 44(17) :6944–6951.

- Larsen, G. S., Lin, P., Siperstein, F. R., and Colina, C. M. (2011b). Methane adsorption in pim-1. *Adsorption*, 17(1) :21–26.
- Li, J., Zhang, M., Feng, W., Zhu, L., and Zhang, L. (2020). Pim-1 pore-filled thin film composite membranes for tunable organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 601 :117951.
- Li, S., Zhang, R., Yao, Q., Su, B., Han, L., and Gao, C. (2022). High flux thin film composite (tfc) membrane with non-planar rigid twisted structures for organic solvent nanofiltration (osn). *Separation and Purification Technology*, 286 :120496.
- Li, Y., Wee, L. H., Martens, J. A., and Vankelecom, I. F. (2014). Zif-71 as a potential filler to prepare pervaporation membranes for bio-alcohol recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26) :10034–10040.
- Lim, S. K., Goh, K., Bae, T.-H., and Wang, R. (2017). Polymer-based membranes for solvent-resistant nanofiltration : A review. *Chinese journal of chemical engineering*, 25(11) :1653–1675.
- Liu, J. and Jiang, J. (2019). Microporous benzimidazole-linked polymer and its derivatives for organic solvent nanofiltration. *Polymer*, 185 :121932.
- Liu, J., Kong, X., and Jiang, J. (2018). Solvent nanofiltration through poly-benzimidazole membranes : Unravelling the role of pore size from molecular simulations. *Journal of Membrane Science*, 564 :782–787.
- Liu, J., Wei, W., and Jiang, J. (2020). A highly rigid and conjugated microporous polymer membrane for solvent permeation and biofuel purification : A molecular simulation study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(7) :2892–2900.
- Liu, J., Xu, Q., and Jiang, J. (2019). A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 573 :639–646.

- Lively, R. P. and Sholl, D. S. (2017). From water to organics in membrane separations. *Nature materials*, 16(3) :276–279.
- Luzar, A. and Chandler, D. (1996). Effect of environment on hydrogen bond dynamics in liquid water. *Physical review letters*, 76(6) :928.
- Ma, Y., Velioglu, S., Yin, Z., Wang, R., and Chew, J. W. (2021). Molecular dynamics investigation of membrane fouling in organic solvents. *Journal of Membrane Science*, 632 :119329.
- Marchetti, P., Jimenez Solomon, M. F., Szekely, G., and Livingston, A. G. (2014). Molecular separation with organic solvent nanofiltration : a critical review. *Chemical reviews*, 114(21) :10735–10806.
- Marchetti, P. and Livingston, A. G. (2015). Predictive membrane transport models for organic solvent nanofiltration : How complex do we need to be? *Journal of Membrane Science*, 476 :530–553.
- Martin, M. G. and Siepmann, J. I. (1998). Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(14) :2569–2577.
- McGuinness, E. K., Zhang, F., Ma, Y., Lively, R. P., and Losego, M. D. (2019). Vapor phase infiltration of metal oxides into nanoporous polymers for organic solvent separation membranes. *Chemistry of Materials*, 31(15) :5509–5518.
- McKeown, N. B., Budd, P. M., and Book, D. (2007). Microporous polymers as potential hydrogen storage materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(9) :995–1002.
- Monticelli, L. and Tieleman, D. P. (2013). Force fields for classical molecular dynamics. *Biomolecular simulations*, pages 197–213.
- Moo-Young, M. (2019). *Comprehensive biotechnology*. Elsevier.

- Nakao, S.-i. (1994). Determination of pore size and pore size distribution : 3. filtration membranes. *Journal of Membrane Science*, 96(1-2) :131–165.
- Nie, L., Chuah, C. Y., Bae, T.-H., and Lee, J.-M. (2021). Graphene-based advanced membrane applications in organic solvent nanofiltration. *Advanced Functional Materials*, 31(6) :2006949.
- O’Bryan, Y., Truong, Y. B., Cattrall, R. W., Kyratzis, I. L., and Kolev, S. D. (2017). A new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (pims) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. application to the transport of thiocyanate. *Journal of Membrane Science*, 529 :55–62.
- Ogieglo, W., Ghanem, B., Ma, X., Pinnau, I., and Wessling, M. (2016). How much do ultrathin polymers with intrinsic microporosity swell in liquids? *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(39) :10403–10410.
- Ogieglo, W., Rahimi, K., Rauer, S. B., Ghanem, B., Ma, X., Pinnau, I., and Wessling, M. (2017). How do organic vapors swell ultrathin films of polymer of intrinsic microporosity pim-1? *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(29) :7210–7220.
- Quinten, M.-L., Szymczyk, A., and Ghoufi, A. (2022). Interactions between methanol/toluene binary mixtures and an organic solvent nanofiltration pim-1 membrane. *Journal of Molecular Liquids*, 357 :119146.
- Padró, J., Saiz, L., and Guardia, E. (1997). Hydrogen bonding in liquid alcohols : a computer simulation study. *Journal of Molecular Structure*, 416(1-3) :243–248.
- Pinheiro, M., Martin, R. L., Rycroft, C. H., Jones, A., Iglesia, E., and Haranczyk, M. (2013). Characterization and comparison of pore landscapes in crystalline porous materials. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 44 :208–219.

- Ponder, J. W. and Case, D. A. (2003). Force fields for protein simulations. *Advances in protein chemistry*, 66 :27–85.
- Qiao, X. and Chung, T.-S. (2006). Diamine modification of p84 polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *AIChE journal*, 52(10) :3462–3472.
- Salehian, P. and Chung, T.-S. (2017). Thermally treated ammonia functionalized graphene oxide/polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 528 :231–242.
- Sarkisov, L. and Harrison, A. (2011). Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Molecular Simulation*, 37(15) :1248–1257.
- Schmidt, P., Köse, T., and Lutze, P. (2013). Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures : Membrane rejection maps and membrane selectivity maps for conceptual process design. *Journal of membrane science*, 429 :103–120.
- Scholes, C. A. and Kanehashi, S. (2019). Polymer of intrinsic microporosity (pim-1) membranes treated with supercritical co₂. *Membranes*, 9(3) :41.
- See-Toh, Y. H., Silva, M., and Livingston, A. (2008). Controlling molecular weight cut-off curves for highly solvent stable organic solvent nanofiltration (osn) membranes. *Journal of Membrane Science*, 324(1-2) :220–232.
- Sekizkardes, A. K., Budhathoki, S., Zhu, L., Kusuma, V., Tong, Z., McNally, J. S., Steckel, J. A., Yi, S., and Hopkinson, D. (2021). Molecular design and fabrication of pim-1/polyphosphazene blend membranes with high performance for co₂/n₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 640 :119764.

- Shen, Y. and Lua, A. C. (2012). Structural and transport properties of bttda-tdi/mdi co-polyimide (p84)-silica nanocomposite membranes for gas separation. *Chemical engineering journal*, 188 :199–209.
- Shi, Q., Zhang, K., Lu, R., and Jiang, J. (2018). Water desalination and biofuel dehydration through a thin membrane of polymer of intrinsic microporosity : Atomistic simulation study. *Journal of Membrane Science*, 545 :49–56.
- Sienkiewicz, A., Krasucka, P., Charmas, B., Stefaniak, W., and Goworek, J. (2017). Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130(1) :85–93.
- Smith, R. M. (2004). Encyclopedia of separation science, ian d. wilson (editor-in-chief), edward r. adlard (managing technical editor), michael cooke, colin f. poole (eds.), elsevier, amsterdam, 2000.
- Speight, J. G. (2017). *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill Education.
- Stawikowska, J., Kim, J. F., and Livingston, A. G. (2013). Pore-flow calculations based on pore size distributions in polyimide membranes determined by a nanoprobe imaging technique. *Chemical Engineering Science*, 97 :81–95.
- Stillinger Jr, F. H. (1963). Rigorous basis of the frenkel-band theory of association equilibrium. *The Journal of Chemical Physics*, 38(7) :1486–1494.
- Stoddard, S. D. (1978). Identifying clusters in computer experiments on systems of particles. *Journal of Computational Physics*, 27(2) :291–293.
- Sun, H. (1998). Compass : an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(38) :7338–7364.

- Sun, H., Jin, Z., Yang, C., Akkermans, R. L., Robertson, S. H., Spenley, N. A., Miller, S., and Todd, S. M. (2016). Compass ii : extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *Journal of molecular modeling*, 22(2) :1–10.
- Swaidan, R., Ghanem, B., Litwiller, E., and Pinnau, I. (2015). Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in “rigid” polymers of intrinsic microporosity. *Macromolecules*, 48(18) :6553–6561.
- Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., and Wilson, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics*, 76(1) :637–649.
- Theisen, K., Smit, B., and Haranczyk, M. (2010). Chemical hieroglyphs : abstract depiction of complex void space topology of nanoporous materials. *Journal of chemical information and modeling*, 50(4) :461–469.
- Tin, P. S., Chung, T.-S., Liu, Y., and Wang, R. (2004). Separation of co₂/ch₄ through carbon molecular sieve membranes derived from p84 polyimide. *Carbon*, 42(15) :3123–3131.
- Tsarkov, S., Khotimskiy, V., Budd, P. M., Volkov, V., Kukushkina, J., and Volkov, A. (2012). Solvent nanofiltration through high permeability glassy polymers : effect of polymer and solute nature. *Journal of membrane science*, 423 :65–72.
- Usman, M., Ahmed, A., Yu, B., Peng, Q., Shen, Y., and Cong, H. (2019). A review of different synthetic approaches of amorphous intrinsic microporous polymers and their potential applications in membrane-based gases separation. *European Polymer Journal*, 120 :109262.
- Van Goethem, C., Verbeke, R., Hermans, S., Bernstein, R., and Vankelecom, I. F. (2016). Controlled positioning of mofs in interfacially polymerized

- thin-film nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42) :16368–16376.
- Vandezande, P., Gevers, L. E., and Vankelecom, I. F. (2008). Solvent resistant nanofiltration : separating on a molecular level. *Chemical Society Reviews*, 37(2) :365–405.
- Vanherck, K., Cano-Odena, A., Koeckelberghs, G., Dedroog, T., and Vankelecom, I. (2010). A simplified diamine crosslinking method for pi nanofiltration membranes. *Journal of membrane science*, 353(1-2) :135–143.
- Verlet, L. (1967). Computer” experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1) :98.
- Vermaak, L., Neomagus, H. W., and Bessarabov, D. G. (2021). Recent advances in membrane-based electrochemical hydrogen separation : a review. *Membranes*, 11(2) :127.
- Volkov, A., Yushkin, A., Kachula, Y., Khotimsky, V., and Volkov, V. (2014). Application of negative retention in organic solvent nanofiltration for solutes fractionation. *Separation and Purification Technology*, 124 :43–48.
- Waldman, M. and Hagler, A. T. (1993). New combining rules for rare gas van der waals parameters. *Journal of computational chemistry*, 14(9) :1077–1084.
- Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A., and Case, D. A. (2004). Development and testing of a general amber force field. *Journal of computational chemistry*, 25(9) :1157–1174.
- Wei, W., Gupta, K. M., Liu, J., and Jiang, J. (2018). Zeolitic imidazolate framework membranes for organic solvent nanofiltration : a molecular simulation exploration. *ACS applied materials & interfaces*, 10(39) :33135–33143.

- Wei, W., Wang, M., and Jiang, J. (2021). Molecular simulation study on molecularly mixed porous organic cage/polymer composite membranes for water desalination and solvent recovery. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10) :10378–10388.
- Willems, T. F., Rycroft, C. H., Kazi, M., Meza, J. C., and Haranczyk, M. (2012). Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1) :134–141.
- Wu, X. M., Zhang, Q. G., Soyekwo, F., Liu, Q. L., and Zhu, A. M. (2016). Per-vaporation removal of volatile organic compounds from aqueous solutions using the highly permeable pim-1 membrane. *AIChE Journal*, 62(3) :842–851.
- Xin, Y. and Yin, F. (2020). Influence of water on the recovery of lube oil dewaxing solvent using p84 polyimide membrane : A combination of experiment and molecular simulation. *ChemistrySelect*, 5(6) :2094–2102.
- Xin, Y. and Yin, F. (2021). A combined experimental and molecular simulation study of lube oil dewaxing solvent recovery using membrane. *Separation and Purification Technology*, 261 :118278.
- Xu, Q. and Jiang, J. (2018). Computational characterization of ultrathin polymer membranes in liquids. *Macromolecules*, 51(18) :7169–7177.
- Xu, Q. and Jiang, J. (2019). Effects of functionalization on the nanofiltration performance of pim-1 : Molecular simulation investigation. *Journal of Membrane Science*, 591 :117357.
- Xu, Q. and Jiang, J. (2020). Molecular simulations of liquid separations in polymer membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 28 :66–74.
- Xu, Y., Zhou, Z., Guo, Y., Liu, L., Xu, Y., Qiao, C., and Jia, Y. (2022). Carbon dioxide detection using polymer-coated fiber bragg grating based

- on volume dilation mechanism and molecular dynamics simulation. *Applied Surface Science*, 584 :152616.
- Yehia, H., Pisklak, T., Ferraris, J., Balkus, K., and Musselman, I. (2004). Methane facilitated transport using copper (ii) biphenyl dicarboxylate-triethylenediamine/poly (3-acetoxyethylthiophene) mixed matrix membranes. In *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, volume 227, pages U351–U351. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA.
- Yushkin, A., Anokhina, T., Bazhenov, S., Borisov, I., Budd, P., and Volkov, A. (2018). Sorption and nanofiltration characteristics of pim-1 material in polar and non-polar solvents. *Petroleum Chemistry*, 58(13) :1154–1158.
- Zeidler, S., Kätzel, U., and Kreis, P. (2013). Systematic investigation on the influence of solutes on the separation behavior of a pdms membrane in organic solvent nanofiltration. *Journal of membrane science*, 429 :295–303.
- Zhou, H., Akram, A., Semiao, A. J., Malpass-Evans, R., Lau, C. H., McKeown, N. B., and Zhang, W. (2022). Enhancement of performance and stability of thin-film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration using hypercrosslinked polymer additives. *Journal of Membrane Science*, 644 :120172.
- Zhou, S., Zhao, Y., Zheng, J., and Zhang, S. (2019). High-performance functionalized polymer of intrinsic microporosity (pim) composite membranes with thin and stable interconnected layer for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 591 :117347.
- Zhu, H., Ghoufi, A., Szymczyk, A., Balanec, B., and Morineau, D. (2012). Anomalous dielectric behavior of nanoconfined electrolytic solutions. *Physical review letters*, 109(10) :107801.

Zubillaga, R. A., Labastida, A., Cruz, B., Martínez, J. C., Sanchez, E., and
Alejandre, J. (2013). Surface tension of organic liquids using the opl/aa
force field. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(3) :1611–1615.

PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

Publications

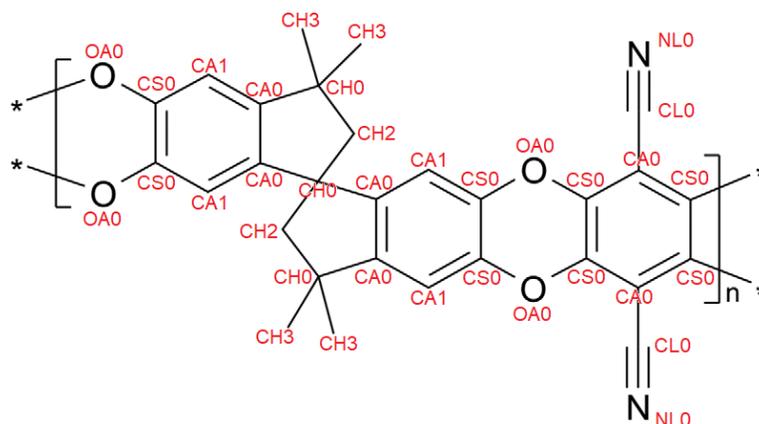
- Ouinten, M. L., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. (2022). Molecular Dynamics Simulation Study of Organic Solvents Confined in PIM-1 and P84 Polyimide Membranes. *The Journal of Physical Chemistry* (manuscrit soumis le 19/10/2022).
- Ouinten, M. L., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. (2022). Interactions between methanol/ toluene binary mixtures and an organic solvent nanofiltration PIM-1 membrane. *Journal of Molecular Liquids*, 357, 119146.
- Mansour, N. B. C., Ouinten, M. L., Soldera, A., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. (2021). Static dielectric permittivity of ionic liquids ultraconfined in carbon nanotubes. *Nano Express*, 2(1), 010036.

Conférences

- Quinten, M. L., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. "Nanofiltration of organic solvents through a PIM-1 membrane : a non-equilibrium molecular simulation study", Présentation orale, Euromembrane 2022 - Sorrento (Italie), 20 - 24 Novembre 2022.
- Quinten, M. L., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. "Organic solvents confined in P84 Polyimide and PIM-1 membranes : Molecular simulation study", Présentation orale, 8th International Conference on Organic Solvent Nanofiltration - Rennes (France), 14 - 16 Mars 2022.
- Quinten, M. L., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. "Microscopic insight into the separation properties of organic solvents through the P84 Polyimide and PIM-1 membranes", Présentation orale, Euromembrane 2021 - Copenhague (Danemark), 28 Novembre - 02 Décembre 2021.
- Quinten, M. L., Szymczyk, A., & Ghoufi, A. "Methanol-Toluene mixtures confined in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) : Molecular simulation study", Présentation poster, Journée de la Matière Condensée 2021 - Rennes (France), 24 - 27 Août 2021.

Annexe

1. Paramètres de champs de force pour les interactions liées (PIM-1)



$$U_{liaison} = \sum_{liaisons} k_r (r - r_0)^2$$

$$U_{angles} = \sum_{Angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

$$U_{torsion} = \sum_{torsion} K [1 + d \cos(n\phi)]$$

$$U_{VDW} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

a. Liaisons

Type de liaison	k_r (kcal/mol)	r_0 (Å)
CS0,OA0	372.4	1.373
CS0,CS0	478.4	1.387
CA0,CA1	478.4	1.387
CA0,CA0	478.4	1.387
CS0,CA1	478.4	1.387
CH2,CH0	303.1	1.535
CA0,CH0	323.5	1.513
CH0,CH3	303.1	1.535
LCS0,LCS0	478.4	1.387

CS0,CA0	478.4	1.387
LCS0,CA0	478.4	1.387
CA0,CL0	404.1	1.44
CL0,NL0	1014.5	1.138
CS0,LOA0	372.4	1.373

b. Angles

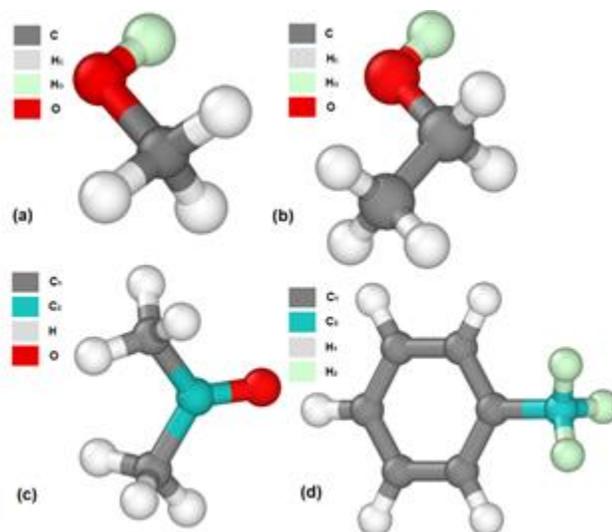
Type d'angle	k_{θ} (kcal/mol)	θ_0 (deg)
CS0,OA0,CS0	63.31	119.950000
OA0,CS0,CS0	69.79	119.200000
OA0,CS0,CA1	69.79	119.200000
CS0,CS0,CA1	67.18	119.970000
CA0,CA1,CS0	67.18	119.970000
CA1,CA0,CA0	67.18	119.970000
CA1,CA0,CH0	63.84	120.630000
CA0,CA0,CH0	63.84	120.630000
CH2,CH0,CH3	63.25	112.090000
CA0,CH0,CH3	63.21	110.630000
CH3,CH0,CH3	63.25	112.090000
CH0,CH2,CH0	63.21	110.630000
CH2,CH0,CH2	63.21	110.630000
CA0,CH0,CA0	63.21	110.630000
LCS0,LCS0,CA0	63.66	112.260000
CS0,CA0,LCS0	67.18	119.970000
CS0,CA0,CL0	67.18	119.970000
LCS0,CA0,CL0	65.86	120.000000
CA0,CS0,CS0	65.86	120.000000
CA0,CS0,OA0	67.18	119.970000
CA0,CL0,NL0	69.79	119.200000
LOA0,CS0,CS0	63.14	180.000000
LOA0,CS0,CA1	69.79	119.200000
CS0,CA0,CS0	69.79	119.200000

c. Dièdres

Type de dièdre	K (kcal/mol)	d	n
CS0,CS0,OA0,CS0	0.900	-1	2
CA1,CS0,OA0,CS0	0.900	-1	2
OA0,CS0,CS0,OA0	3.625	-1	2
OA0,CS0,CS0,CA1	3.625	-1	2
CA1,CS0,CS0,CA1	3.625	-1	2
CA0,CA0,CA1,CS0	3.625	-1	2
CH0,CA0,CA1,CS0	3.625	-1	2
CA1,CA0,CA0,CA1	3.625	-1	2
CA1,CA0,CA0,CH0	3.625	-1	2
CH0,CA0,CA0,CH0	3.625	-1	2
CS0,CS0,CA1,CA0	3.625	-1	2
OA0,CS0,CA1,CA0	3.625	-1	2
CH0,CH2,CH0,CA0	0.155	1	3
CH0,CH2,CH0,CH3	0.155	1	3
CA0,CA0,CH0,CH2	0.000	1	2
CA0,CA0,CH0,CH3	0.000	1	2
CA1,CA0,CH0,CH2	0.000	1	2
CA1,CA0,CH0,CH3	0.000	1	2
CH0,CH2,CH0,CH2	0.155	1	3
CA0,CA0,CH0,CA0	0.000	1	2
CA1,CA0,CH0,CA0	0.000	1	2
CA0,LCS0,LCS0,CA0	3.625	-1	2
CS0,CS0,CA0,LCS0	3.625	-1	2
CS0,CS0,CA0,CL0	3.625	-1	2
OA0,CS0,CA0,LCS0	3.625	-1	2
OA0,CS0,CA0,CL0	3.625	-1	2
CA0,CS0,CS0,CA0	3.625	-1	2
CA0,CS0,CS0,OA0	3.625	-1	2
LCS0,LCS0,CA0,CS0	3.625	-1	2
LCS0,LCS0,CA0,CL0	3.625	-1	2
CS0,CA0,CL0,NL0	0.000	-1	2
LCS0,CA0,CL0,NL0	0.000	-1	2
CA0,CS0,OA0,CS0	0.900	-1	2
LOA0,CS0,CS0,LOA0	3.625	-1	2

LOA0,CS0,CS0,CA1	3.625	-1	2
LOA0,CS0,CA1,CA0	3.625	-1	2
CS0,CS0,CA0,CS0	3.625	-1	2
OA0,CS0,CA0,CS0	3.625	-1	2

2. Paramètres de champs de force pour les solvants organiques :



$$U_{liaison} = \sum_{liaisons} k_r (r - r_0)^2$$

$$U_{angles} = \sum_{Angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

$$U_{torsion} = \frac{1}{2} [K_1 [1 + \cos(\phi)] + K_2 [1 - \cos(2\phi)] + K_3 [1 + \cos(3\phi)] + K_4 [1 - \cos(4\phi)]]$$

$$U_{VDW} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

a. Méthanol :

i. Liaisons

Type de liaison	k_r (kcal/mol)	r_0 (Å)
C,HC	330.6	1.0969
C,O	316.7	1.4233

HO,O	371.4	0.9730
------	-------	--------

ii. Angles

Type d'angle	k_θ (kcal/mol)	θ_0 (deg)
C,O,HO	47.38	107.26
HC,C,HC	35.00	109.5
HC,C,O	51.11	109.50

iii. Dièdres

Type de dièdre	K_1 (kcal/mol)	K_2 (kcal/mol)	K_3 (kcal/mol)	K_4 (kcal/mol)
HC,C,O,HO	0	0	0.45	0

iv. Lennard-Jones

Type d'atome	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
C	0.066	3.50
HC	0.030	2.50
HO	0.000	0.00
O	0.170	3.12

b. Éthanol

i. Liaisons

Type de liaison	k_r (kcal/mol)	r_0 (Å)
C,C	300.9	1.5375
C,HC	330.6	1.0969
C,O	316.7	1.4233
HO,O	371.4	0.9730

ii. Angles

Type d'angle	k_θ (kcal/mol)	θ_0 (deg)
C,C,HC	46.34	109.80
C,C,O	67.47	109.80

C,O,HO	47.38	107.26
HC,C,HC	39.40	107.58
HC,C,O	51.11	109.50

iii. Dièdres

Type de dièdre	K_1 (kcal/mol)	K_2 (kcal/mol)	K_3 (kcal/mol)	K_4 (kcal/mol)
C,C,O,HO	-0.356	-0.174	0.492	0
HC,C,C,HC	0	0	0.318	0
HC,C,C,O	0	0	0.468	0
HC,C,O,HO	0	0	0.45	0

iv. Lennard-Jones

Type d'atome	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
C	0.066	3.50
HC	0.030	2.50
HO	0.000	0.00
O	0.170	3.12

c. Acétone

i. Liaisons

Type de liaison	k_r (kcal/mol)	r_0 (Å)
C1,C2	326.8	1.5095
C1,O	622.9	1.2247
C2,HC	330.6	1.0969

ii. Angles

Type d'angle	k_θ (kcal/mol)	θ_0 (deg)
C1,C2,HC	46.99	110.36
C2,C1,C2	62.87	115.65
C2,C1,O	67.92	122.82
HC,C2,HC	39.40	107.58

iii. Dièdres

Type de dièdre	K_1 (kcal/mol)	K_2 (kcal/mol)	K_3 (kcal/mol)	K_4 (kcal/mol)
C2,C1,C2,HC	0	0	0.275	0

iv. Lennard-Jones

Type d'atome	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
C1	0.105	3.750
C2	0.066	3.500
HC	0.015	2.420
O	0.210	2.960

d. Toluène

i. Liaisons

Type de liaison	k_r (kcal/mol)	r_0 (Å)
C3,CA	317.0	1.51
C3,HC	340.0	1.09
CA,CA	469.0	1.4
CA,HA	367.0	1.08

ii. Angles

Type d'angle	k_θ (kcal/mol)	θ_0 (deg)
C3,CA,CA	70.0	120.0
CA,C3,HC	35.0	109.5
CA,CA,CA	63.0	120.0
CA,CA,HA	35.0	120.0
HC,C3,HC	33.0	107.8

iii. Dièdres

Type de dièdre	K_1 (kcal/mol)	K_2 (kcal/mol)	K_3 (kcal/mol)	K_4 (kcal/mol)
C3,CA,CA,CA	0	7.25	0	0
C3,CA,CA,HA	0	7.25	0	0
CA,CA,CA,CA	0	7.25	0	0

CA,CA,CA,HA	0	7.25	0	0
HA,CA,CA,HA	0	7.25	0	0

iv. Lennard-Jones

Type d'atome	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
C3	0.066	3.5
CA	0.070	3.55
HA	0.030	2.42
HC	0.030	2.5