

2D and 3D modeling of phase separation for ternary system related to the formation of porous polymeric membranes

Aoran WU¹, Jean-Pierre MERICQ¹, Cyril CHEVARIN¹, H. MANZANA EZ⁴, Patrick GUENOUN², Charaf-eddine MERZOUGUI², Florent MALLOGGI², Hervé HENRY³, Abderraouf BOUNJAD³ et Denis BOUYER¹

1. IEM (Institut Européen des Membranes), UMR5635, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, Montpellier, France
2. Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LIONS, 91191 Gif-sur-Yvette, France
3. Laboratoire de PMC (Physique de la Matière Condensée) École polytechnique – X, Paris, France
4. CEA-LETI, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

ABSTRACT

The majority of polymer membranes are fabricated through phase separation (PS) processes within polymer/solvent systems. Thermodynamic demixing results in the formation of two distinct phases: a rich polymer phase, which solidifies to form the final membrane structure, and a lean polymer phase, which generates the pores following solvent extraction.

A critical challenge in this process is the precise control of the morphogenesis mechanisms, which significantly impact the final membrane architecture and, consequently, its functional properties, including permeability and selectivity.

The kinetics of phase separation firstly depends on the region in the phase diagram. In the metastable region, the phase separation is governed by nucleation and growth mechanism. In the instable region (spinodal region), the dynamics of phase separation is spontaneous and is driven by spinodal decomposition. In this case, the Cahn-Hilliard equation is used to describe the phase separation dynamics. This equation describes the relaxation dynamics of order parameters driven by the local minimization of the Ginzburg-Landau free energy functional^[1]. However, for other mechanisms, such as nucleation and growth, alternative theoretical descriptions may be required.

In this study, we conducted simulations of phase separation in both Temperature Induced Phase Separation (TIPS) binary (polymer/solvent) and Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS) in ternary (polymer/solvent/non-solvent) systems using 2D and 3D models. The thermodynamic potential was characterized by the Flory-Huggins-De Gennes theory^[2]. By systematically varying the initial concentrations and the depth of thermal quenching in the polymer solution, we analyzed the influence of these factors on the phase separation dynamics.

The simulation results were further examined using Fourier transform analysis to extract quantitative data on the growth laws governing the formation of microstructures. This work elucidates the impact of processing conditions and operational parameters on the morphology of polymer membranes, as well as on the kinetics of phase separation, providing insights that are crucial for optimizing membrane design and performance.

Modélisation 2D et 3D de la séparation de phases pour un système ternaire dans le cadre de la formation de membranes polymères poreuses

Aoran WU¹, Jean-Pierre MERICQ¹, Cyril CHEVARIN¹, H. MANZANAREZ⁴, Patrick GUENOUN², Charaf-eddine MERZOUGUI², Florent MALLOGGI², Hervé HENRY³, Abderraouf BOUNJAD³ et Denis BOUYER¹

1. IEM (Institut Européen des Membranes), UMR5635, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, Montpellier, France
2. CEA Saclay, DSM-IRAMIS, UMR 3299 (CEA-CNRS), LIONS, Paris, France
3. Laboratoire de PMC (Physique de la Matière Condensée) École polytechnique – X, Paris, France
4. CEA-LETI, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

RESUME

Une grande majorité des membranes polymères sont préparées via des procédés de séparation de phases (PS) des systèmes polymère/solvant. La stratification thermodynamique entraîne la formation de deux phases : une phase riche en polymère (membrane finale après durcissement) et une phase pauvre en polymère (pores après extraction par solvant). Un défi majeur concerne la maîtrise et le contrôle du mécanisme de formation (morphogénèse), qui affecte grandement la structure finale de la membrane et donc ses propriétés fonctionnelles de perméabilité et de sélectivité. La dynamique de séparation de phase dépend de la région du diagramme de phase dans laquelle se trouve le système. Dans la région métastable, des phénomènes de nucléation/croissance ont lieu alors que dans la zone instable, la dynamique de séparation de phase est opérée par décomposition spinodale, décrite par l'équation de Cahn-Hilliard. Cette équation décrit les dynamiques de relaxation des paramètres d'ordre guidées par la minimisation locale de la fonctionnelle de l'énergie libre de Ginzburg-Landau^[1]. Cependant, pour d'autres mécanismes, tels que la nucléation et la croissance, des descriptions théoriques alternatives peuvent être nécessaires.

Dans cet article, nous avons simulé la séparation de phase induite par modification de la température (TIPS) dans les systèmes binaire (polymère/solvant) et la séparation de phases induite par un non-solvant (NIPS) dans des systèmes ternaire (polymère/solvant/non-solvant) via des modèles 2D et 3D. Le potentiel thermodynamique est décrit par la théorie de Flory-Huggins-De Gennes^[2]. En comparant différentes concentrations initiales et différentes profondeurs de trempe thermique de la solution de polymère, nous pouvons comprendre l'impact de ces facteurs sur le processus de séparation de phases. Les résultats de la simulation sont analysés après transformation de Fourier pour obtenir des résultats quantitatifs sur le modèle de croissance.

Ce travail met en évidence l'impact des conditions opératoires et des procédés sur la morphologie des membranes ainsi que sur la cinétique.

Introduction

Les procédés membranaires sont utilisés dans de très nombreux domaines d'application (traitement des eaux, industries agroalimentaires, industries pharmaceutiques) et sont toujours un marché en pleine expansion. La plupart des membranes commerciales utilisés sont des membranes à base de polymère, notamment en raison de leur grande flexibilité de mise en forme et mise en œuvre ainsi que leur coût de fabrication plus réduit. Parmi les divers procédés utilisés pour l'élaboration de membranes, la séparation de phase est particulièrement présente en raison de sa polyvalence et de son efficacité^[3-4]. Cette méthode^[5-6] consiste à initier une séparation de phase dans une solution polymère-solvant (plus des additifs éventuels) initialement homogène soit par une modification de la température (Temperature Induced Phase Separation ou TIPS) ou par l'intrusion d'un non-solvant liquide ou vapeur (Non-Solvent Induced Phase Separation ou NIPS). Cette séparation de phase induite peut être solide-liquide ou liquide-liquide. La phase riche en polymère va se solidifier (via différents phénomènes) tandis que la phase pauvre en polymère sera éliminée. Les structures des membranes obtenues vont fortement dépendre de la formulation initiale de la solution polymère-solvant mais également des conditions opératoires et du procédé de séparation de phase. Par exemple, la méthode NIPS avec un non-solvant en phase liquide conduira généralement à une membrane poreuse avec une morphologie asymétrique^[7], comprenant typiquement une fine couche « dense » en surface soutenue par une sous-couche poreuse.

Malgré l'utilisation répandue de la méthode de séparation de phase, le processus de fabrication continue à être guidé industriellement par des approches empiriques de type essai-erreur afin d'obtenir la membrane de morphologie désirée en fixant les conditions expérimentales d'élaboration. Bien que cette approche permette d'obtenir les membranes adaptées aux applications voulues, efficaces, elle reste souvent longue et parfois imprévisible en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration des membranes (phénomènes et équilibres thermodynamiques, phénomènes de transfert de matière et de chaleur interne ou externe, hydrodynamique phénomènes de solidification). Le développement d'une démarche de modélisation de l'élaboration des membranes et de prédiction des membranes obtenues constituerait une grande avancée dans le domaine.

Cet article se concentre donc sur le développement des modèles de séparation de phase pour des systèmes binaire et ternaire, en 2D et en 3D. Le modèle de Flory-Huggins est utilisé pour décrire le comportement thermodynamique des systèmes polymère/solvant dans un procédé TIPS et polymère solvant/non-solvant dans un procédé NIPS. L'équation de Cahn-Hilliard est utilisée et sera décrite plus loin dans l'article, pour modéliser la dynamique de démixtion thermodynamique. Pour le procédé de séparation de phase par immersion (procédé NIPS), le transfert de matière à l'interface des deux milieux (système polymère et bain de non-solvant), sera pris en compte dans le modèle.

Cette approche de modélisation vise en premier lieu à améliorer la compréhension de phénomènes (particulièrement complexes) à l'origine de la formation des membranes polymère par séparation de phase. *In fine* ce modèle vise à prédire la dynamique de séparation de phase et la morphologie finale des membranes en fonctions des paramètres opératoires (température de trempe, composition du bain de coagulation, compositions initiales du système polymère).

Dans une première partie, la modélisation en 2D de la séparation de phase d'un système binaire sera présentée afin de décrire proprement la méthodologie de modélisation et d'analyse (notamment via la transformée de Fourier, FFT). L'influence de la composition initiale du système polymère sera présentée. La modélisation d'un système ternaire polymère/solvant/non-solvant sera ensuite abordée, en étudiant également l'influence de la composition initiale sur la dynamique de séparation de phase. Enfin, un exemple de modélisation en 3D sera présenté, à des fins de perspectives.

Théorie

L'équation de Cahn-Hilliard^[1], également connue comme la version conservative de l'équation de Ginzburg-Landau dépendante du temps, est une équation de diffusion modifiée qui permet de suivre l'évolution de la phase ϕ en fonction du temps. C'est une équation aux dérivées partielles du quatrième ordre, utilisée pour modéliser la dynamique de séparation de phases dans un système binaire ou ternaire.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla(M(\phi)\nabla\mu(\phi)) = \nabla \cdot \left(M(\phi)\nabla \left(\frac{\delta \mathcal{F}_{GL}}{\delta \phi} \right) \right) \quad (1)$$

Où ϕ représente le paramètre d'ordre, c'est-à-dire la phase (valeur comprise entre -1, cas du solvant pur et +1, cas du polymère pur). ϕ est également souvent utilisée comme notation pour représenter la fraction volumique du polymère après changement de variable. $\mu(\phi)$ représente le potentiel chimique du système, qui est défini comme la dérivée fonctionnelle $\frac{\delta \mathcal{F}_{GL}}{\delta \phi}$, l'énergie associée à une petite variation de la fraction volumique ϕ ^[1]. $M(\phi)$ représente la mobilité du système qui dépend de la fraction volumique ϕ et du coefficient de diffusion mutuel par l'Eq.(2), f décrit généralement la densité d'énergie libre de mélange.

$$M(\phi) = D_m k_B T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$\mathcal{F}_{GL} = \int_V \left(F_{FH} + \frac{C(\phi)}{2} |\nabla \phi|^2 \right) dV \quad (3)$$

F_{FH} est l'énergie libre de mélange par site de réseau pour les solutions polymères décrites par la théorie de Flory-Huggins. Le deuxième terme de l'Eq.(3) est souvent appelé terme de pénalité, car il vise à prendre en compte la contrainte apportée par la création d'une interface sur l'énergie libre (le coût énergétique d'une interface diffuse entre les deux phases résultant de la séparation de phase). La dépendance de la concentration de $C(\phi)$ est négligée fréquemment dans la littérature^[24,25]. Dans ce travail, nous adopterons également l'approximation de Debye^[26], R_G représente le rayon de giration du polymère

$$C = k_B T \chi \frac{R_G^2}{3} \quad (4)$$

Dans cet article, nous avons utilisée comme modélisation du terme d'énergie libre les équations proposées par Flory-Huggins^[8-9] pour des systèmes binaire et ternaire, exprimées comme suit :

- *Système binaire*

$$F_{FH} = \frac{\phi_1}{N} \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

Où ϕ_1 est la fraction volumique du polymère, ϕ_2 est la fraction volumique du solvant, N est le degré de polymérisation du polymère et est χ le paramètre d'interaction qui dépend de la température T . Le paramètre d'interaction (ici polymère/solvant) rend compte de la non-idéalité du mélange et représente donc le terme enthalpique, quand le terme $\frac{\phi}{N} \ln \phi$ représente le terme entropique.

- *Système ternaire*

$$F_{FH} = \frac{\phi_1}{N} \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \phi_3 \ln \phi_3 + g_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{13} \phi_1 \phi_3 + \chi_{23} \phi_2 \phi_3 \quad (6)$$

Où ϕ_1 est la fraction volumique du polymère, ϕ_2 la fraction volumique du solvant, ϕ_3 la fraction volumique de non-solvant, et g_{12} , χ_{13} , χ_{23} sont respectivement les paramètres d'interaction polymère/solvant, polymère/non-solvant et solvant/non-solvant.

Le système d'équations aux dérivées partielles a été résolu numériquement à l'aide du code de calcul COMSOL Multiphysics 6.2, Un maillage mobile structuré a été utilisé avec 256*256 mailles et il a été affiné jusqu'à ce qu'aucun changement dans le résultat numérique ne soit observé. Le serveur temporel a utilisé un pas de temps variable (géré automatiquement par le code de calcul) pour optimiser la résolution numérique. Les images résultant de la simulation ont été analysées par Transformée de Fourier (FFT) à l'aide du logiciel Matlab et d'Image J^[22].

Dans l'espace fréquentiel, après Transformée de Fourier, le nombre d'onde $k_{max}(t)$ est représentatif de la périodicité du système et il permet de déterminer la longueur caractéristique des domaines monophasique au temps t .

$$L_c = \frac{2\pi}{k_{max}} \sim t^\alpha \quad (7)$$

En suivant l'évolution de L_c en fonction du temps, il est alors possible de déterminer une loi de croissance de la forme $L_c \sim t^\alpha$. La valeur de l'exposant α renseigne sur le ou les phénomènes dominants dans la séparation de phase, tels que le murissement d'Ostwald^[10-11], la diffusion ou la convection. Ces phénomènes représentent des processus physiques sous-jacents qui influencent la loi de croissance.

Adimensionnalisation

L'équation de Cahn-Hilliard a été adimensionnalisée en prenant la méthodologie décrite ici :

$$t' = \frac{t}{t_0}; \nabla' = \frac{\nabla}{\nabla_0}; C' = \frac{C}{C_0}; f' = \frac{f}{f_0}; L' = \frac{L}{L_0}; M' = \frac{M}{M_0}$$

Où t' , L' , M_0 sont des grandeurs sans dimension.

Après adimensionnalisation, l'équation devient :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t'} = \nabla' \left[M' \nabla' \left(\frac{\partial f'}{\partial \phi} - C' \nabla'^2 \phi \right) \right] \quad (8)$$

La longueur de référence est prise égale au rayon de giration R_G . Par ailleurs, les deux autres grandeurs prises comme références sont : $D_0 = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Coefficient de diffusion dans la solution polymère); $f_0 = k_B T$.

Les autres paramètres adimensionnalisés sont définis par : $M_0 = \frac{D_0}{k_B T}$, $t_0 = \frac{L_0^2}{D_0} = \frac{R_G^2}{D_0}$, $\nabla_0 = \frac{1}{R_G}$, $C_0 = k_B T R_G^2$

Résultats et discussions

Système binaire polymère / solvant

Des simulations ont d'abord été lancées pour un système binaire polymère / solvant. L'équation de Flory-Huggins a été utilisée pour modéliser le terme d'énergie libre et un degré de polymérisation élevé a été choisi ($N = 150$). Le diagramme de phase a également été modélisé par une méthode de minimisation^[9] (la méthodologie complète sort du cadre de cet article). Cinq simulations ont été lancées en choisissant des points

de départ différents (Figure 1). Le paramètre χ dépend de la température^[23] et le choix de différents points alignés verticalement avec le point critique (valeurs différentes de χ) permet ainsi d'étudier l'influence de différentes trempes de températures. Pour un paramètre χ fixé, trois compositions initiales ont été sélectionnées pour couvrir une gamme représentative de fractions volumiques proches du point critique et étudier l'effet de ces variations de compositions sur les mécanismes de séparation de phase dans la zone diphasique.

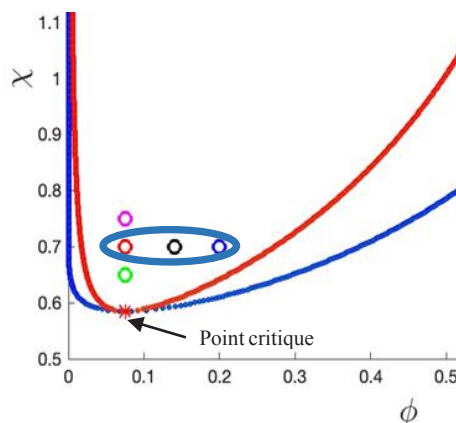


Figure 1. Diagramme de phase du système binaire ($N=150$) ; en rouge la courbe spinodale, en bleu la courbe binodale. Trois points de compositions différentes : $\phi_p = 0.075$ (rouge), $\phi_p = 0.14$ (noir) et $\phi_p = 0.2$ (bleu)

Dans cet article, seuls seront présentés les résultats obtenus pour $\chi = 0.7$ et trois compositions différentes. La Figure 2 représente les images obtenues pour des temps croissants.

Pour une fraction volumique en polymère initiale faible (dans Figure 1 la partie à gauche du point critique sur le diagramme de phase), une phase dispersée constituée de polymère se développe dans une phase continue de solvant. Pour $\phi = 0.14$, la séparation de phase est caractéristique d'une décomposition spinodale et fait apparaître des phases bicontinues approchées. Enfin, pour $\phi = 0.2$, une inversion de percolation est clairement observée avec la formation d'une phase dispersée constituée de solvant (sous forme de gouttelettes) dans une phase continue de polymère. Ce résultat n'est pas en contradiction avec la décomposition spinodale. En effet, dès lors que la fraction volumique des deux phases devient très différente, la phase dont la fraction volumique est la plus faible est minoritaire et induit la formation de structures discrète dans une phase continue. La séparation de phase reste spontanée et pilotée par les phénomènes diffusionnels (en l'absence de couplage avec l'hydrodynamique).

Les images ont été analysées par transformée de Fourier 2D (Figure 3). Les résultats montrent que les mécanismes de séparation de phase diffèrent selon la composition initiale choisie ($\phi_p = 0.075$; $\phi_p = 0.14$; $\phi_p = 0.2$). Les résultats nous montrent que la croissance des domaines suit une loi caractéristique de type $L_c \sim t^{1/3}$, propre au mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Ce mécanisme traduit un phénomène diffusif qui se distingue fondamentalement du mécanisme de nucléation-croissance. Dans le mûrissement d'Ostwald, les petites structures disparaissent progressivement au profit des plus grandes sous l'effet de la diffusion des molécules de phase dispersée entre les domaines, ce qui conduit à une croissance lente des domaines riches en polymère. Ce processus est thermodynamiquement dirigé par la minimisation de l'énergie interfaciale, et sa cinétique suit la loi $L_c \sim t^{1/3}$, caractéristique d'un transport limité par diffusion moléculaire^[12].

Ces observations sont cohérentes avec les théories existantes sur le coarsening, et met en évidence l'impact de la composition initiale sur la dynamique de démixtion liquide/liquide.

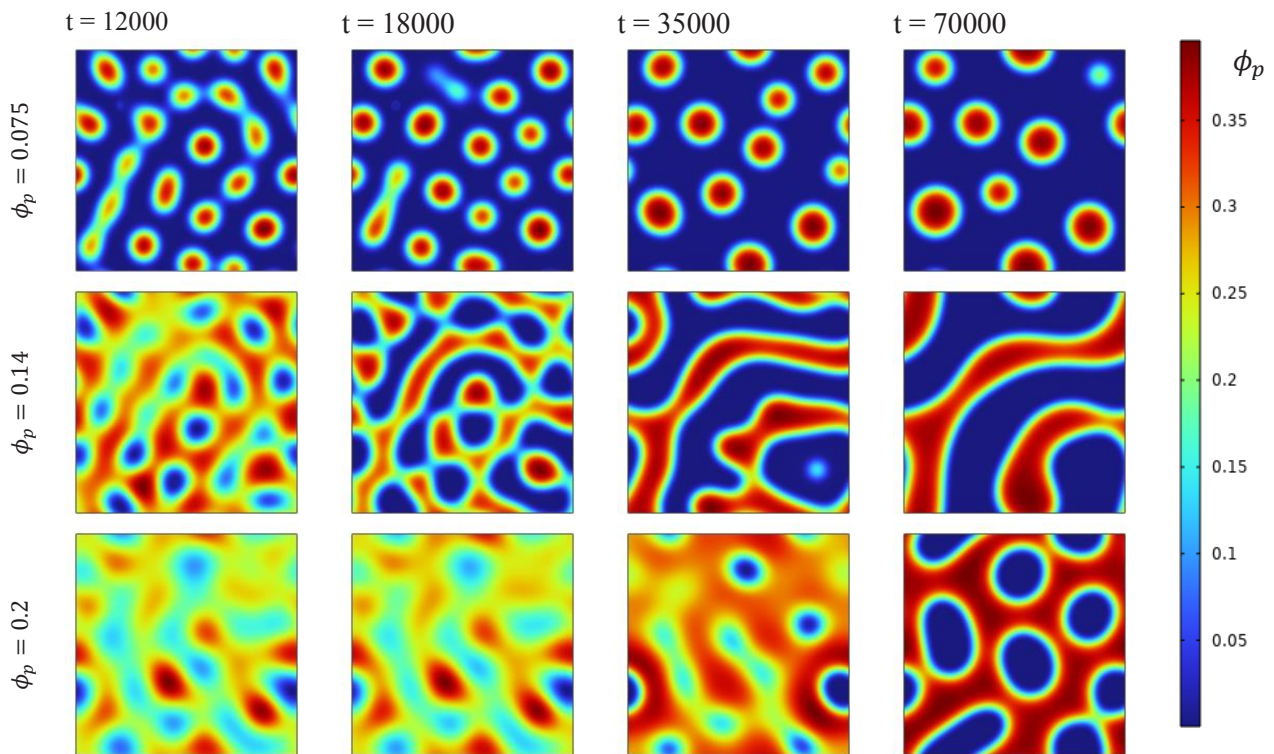
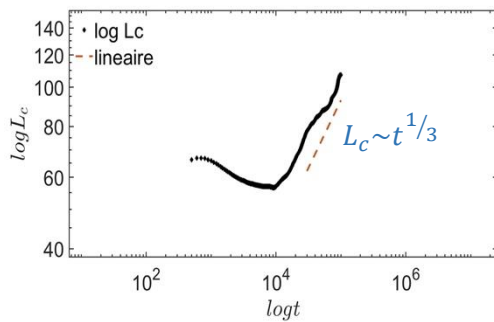
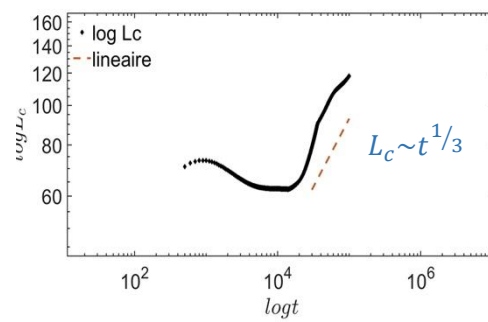


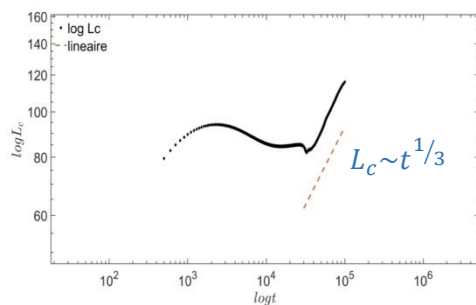
Figure 2. Simulation du système binaire avec différentes concentrations initiales aux temps de $t = 12000$, $t = 18000$, $t = 35000$, $t = 70000$; maillage 256×256



(a) $\phi_p = 0.075$



(b) $\phi_p = 0.14$



(c) $\phi_p = 0.2$

Figure 3. Evolution de la longueur caractéristique L_c en fonction du temps pour des compositions initiales croissantes, dans le cas d'un système binaire polymère/solvant

Système ternaire polymère / solvant / non-solvant

Pour le système ternaire également, il est possible de simuler le diagramme de phase, c'est-à-dire de calculer les courbes binodale (en rouge sur la Figure 4) et spinodale (en bleu sur la Figure 4). L'optimisation numérique est beaucoup plus difficile et requiert d'autres méthodes de minimisation. Elle n'est pas présentée ici.

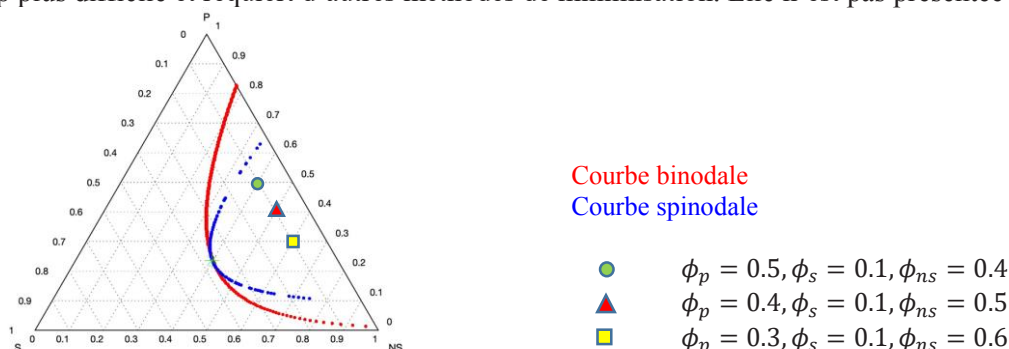


Figure 4. Diagramme de phase du système ternaire. Chaque sommet correspond respectivement au polymère pur (P), au solvant pur (S) et au non-solvant pur (NS). $N_p = 5$, $\chi_{np} = 1.6$, $\chi_{sp} = 0$, $\chi_{ns} = 0$

Pour ce système, différents points initiaux ont été testés en simulation pour des compositions initiales différentes (rond vert, triangle rouge et carré jaune sur la Figure 4). Ces points correspondent respectivement aux fractions volumiques en polymère, solvant et non-solvant suivante : $(\phi_p = 0.3, \phi_s = 0.1, \phi_{ns} = 0.6)$, $(\phi_p = 0.4, \phi_s = 0.1, \phi_{ns} = 0.5)$ et $(\phi_p = 0.5, \phi_s = 0.1, \phi_{ns} = 0.4)$. Afin de réduire le temps de calcul, les valeurs des termes de mobilité ont été considérées constantes en première approche : $M_{pp} = 5$, $M_{ss} = 10$ et $M_{sp} = 8$. Les résultats sont présentés sur la Figure 5 pour des temps croissants.

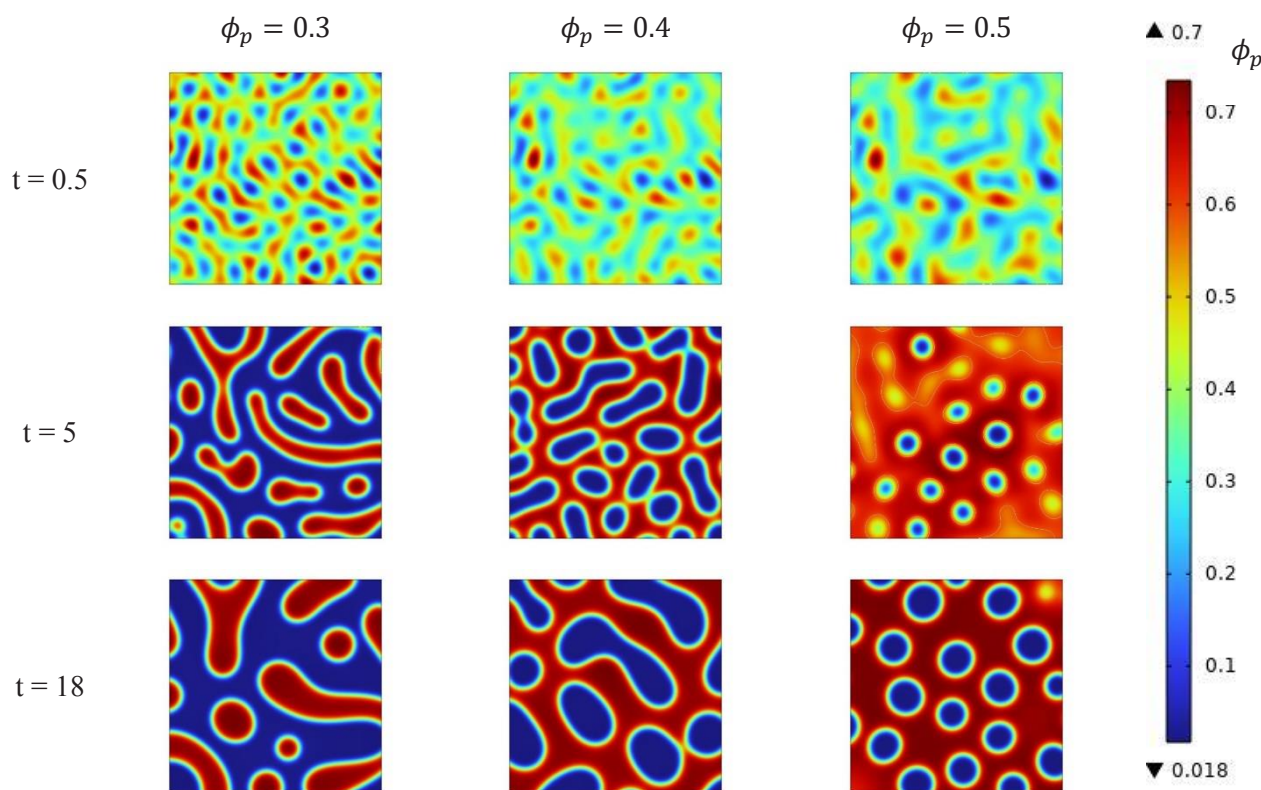


Figure 5. Simulation du système ternaire pour trois compositions initiales $(\phi_p = 0.3 ; \phi_p = 0.4 ; \phi_p = 0.5)$, $N_p = 5$, $\chi_{np} = 1.6$, $\chi_{sp} = 0$, $\chi_{ns} = 0$

La Figure 5 montre clairement que la séparation de phase est très impactée par la composition initiale. A titre d'exemple, dès $t = 0.5$, l'épaisseur de l'interface dépend de la distance avec la courbe binodale et du point critique. Pour des temps plus élevés, l'inversion de percolation est très nette, la phase dispersée étant le polymère pour $\phi_p = 0.3$ alors qu'elle représente le solvant pour $\phi_p = 0.5$. Pour un temps encore supérieur, le système a évolué via un mécanisme de nucléation/croissance pour $\phi_p = 0.5$ alors qu'une séparation de phase bicontinue semble prédominer pour des fractions volumiques initiales en polymère inférieures. Les mécanismes de coalescence à l'œuvre lors de la décomposition spinodale font intervenir des phénomènes diffusifs « dans le bulk » et également des phénomènes de diffusion interfaciale^[13].

De façon analogue à l'analyse réalisée pour le système binaire, l'évolution temporelle de la dynamique de séparation de phase a été étudiée à l'aide de la transformée de Fourier. Les résultats en terme d'évolution de la longueur caractéristique sont représentés sur la Figure 6.

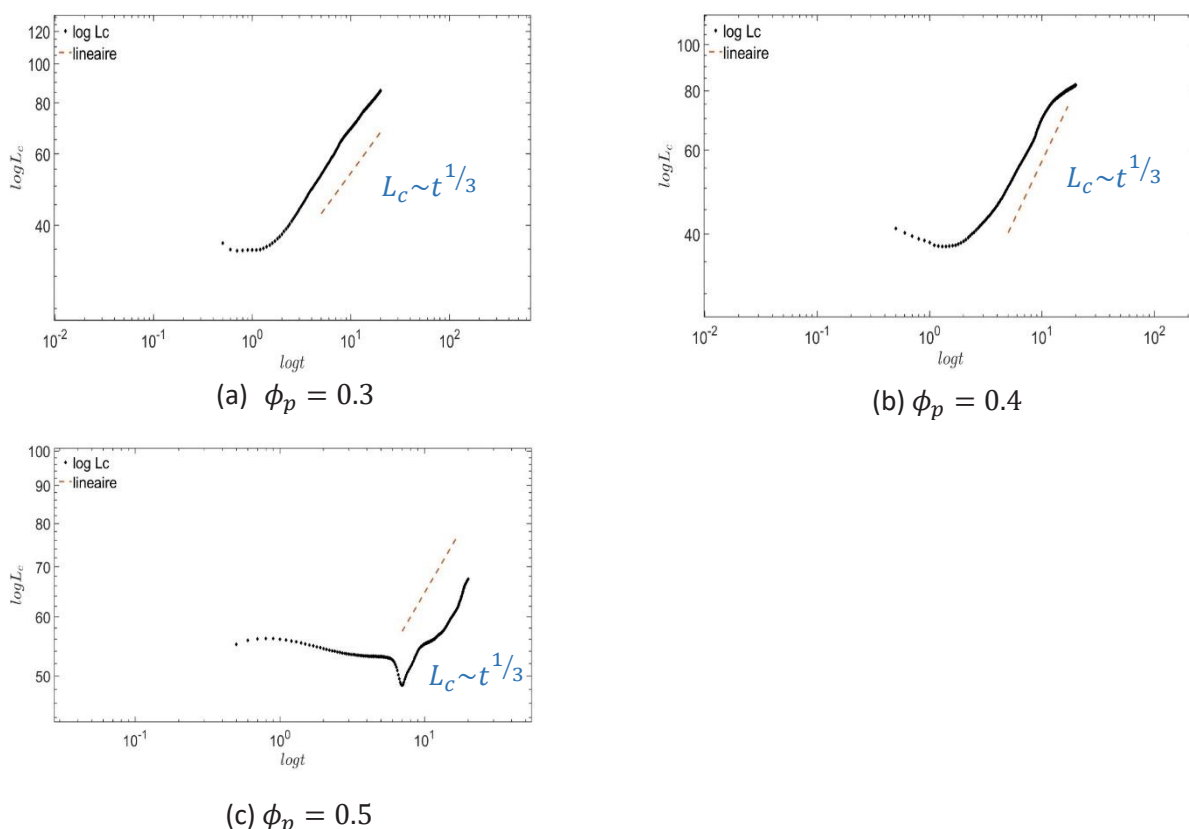


Figure 6. Evolution de la longueur caractéristique L_c en fonction du temps pour des compositions initiales croissantes, dans le cas d'un système ternaire Polymère / Solvant / Non-solvant. Compositions initiales : $(\phi_p = 0.3, \phi_p = 0.4, \phi_p = 0.5)$; $N_p = 5, \chi_{np} = 1.6, \chi_{sp} = 0, \chi_{ns} = 0$

De même façon, nous avons utilisé aussi la transformée de Fourier 2D pour analyser les résultats. La Figure 6 met en évidence que la loi de croissance est peu influencée par la composition initiale du système comme en témoigne le fait que les exposants sont très similaires, proches de $1/3$. Lorsque la fraction de la phase dispersée devient plus élevée, la théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) n'est plus valide^[18,11] Cette théorie est utilisée pour décrire la croissance des domaines dans des systèmes où une phase minoritaire se dissout pour former des gouttelettes dispersées, en supposant que la fraction volumique de cette phase est très faible. Cependant, une loi de croissance similaire $L_c \sim t^{1/3}$ est obtenue.

Procédé NIPS

Afin de se rapprocher des conditions d'élaboration réelles des membranes polymères, le cas d'un procédé NIPS par immersion d'un système binaire polymère/solvant immergé dans un bain de non-solvant est simulé (Figure 7.a). Seule une composition initiale a été étudiée ici : $\phi_p = 0.35$, $\phi_s = 0.38$ et $\phi_{ns} = 0.27$.

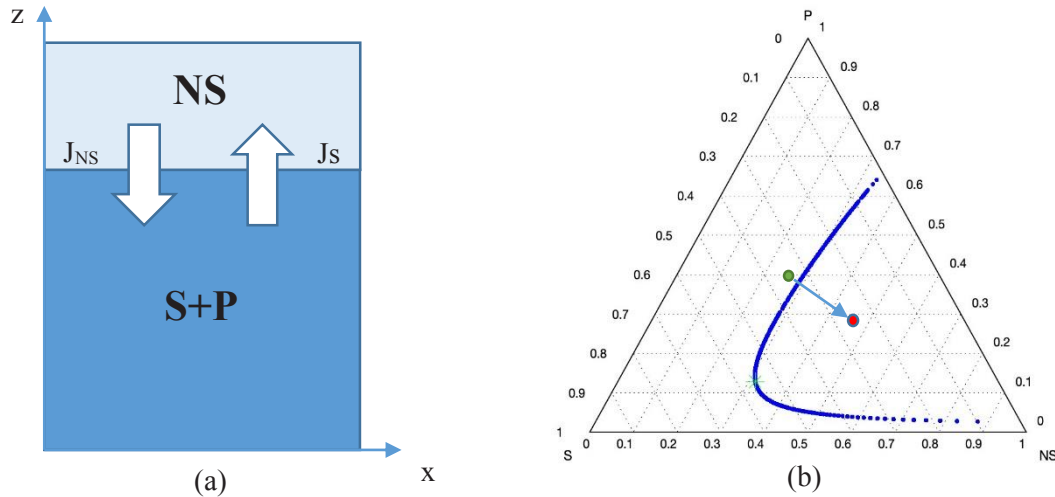


Figure 7. (a) représentation schématique du procédé NIPS avec transfert à l'interface système polymère/bain de non-solvant ; (b) diagramme de phase du procédé NIPS avec $N = 20$, $\chi_{np} = 1.5$, $\chi_{sp} = 0$, $\chi_{ns} = 0$; $\phi_p = 0.35$, $\phi_s = 0.38$, $\phi_{ns} = 0.27$.

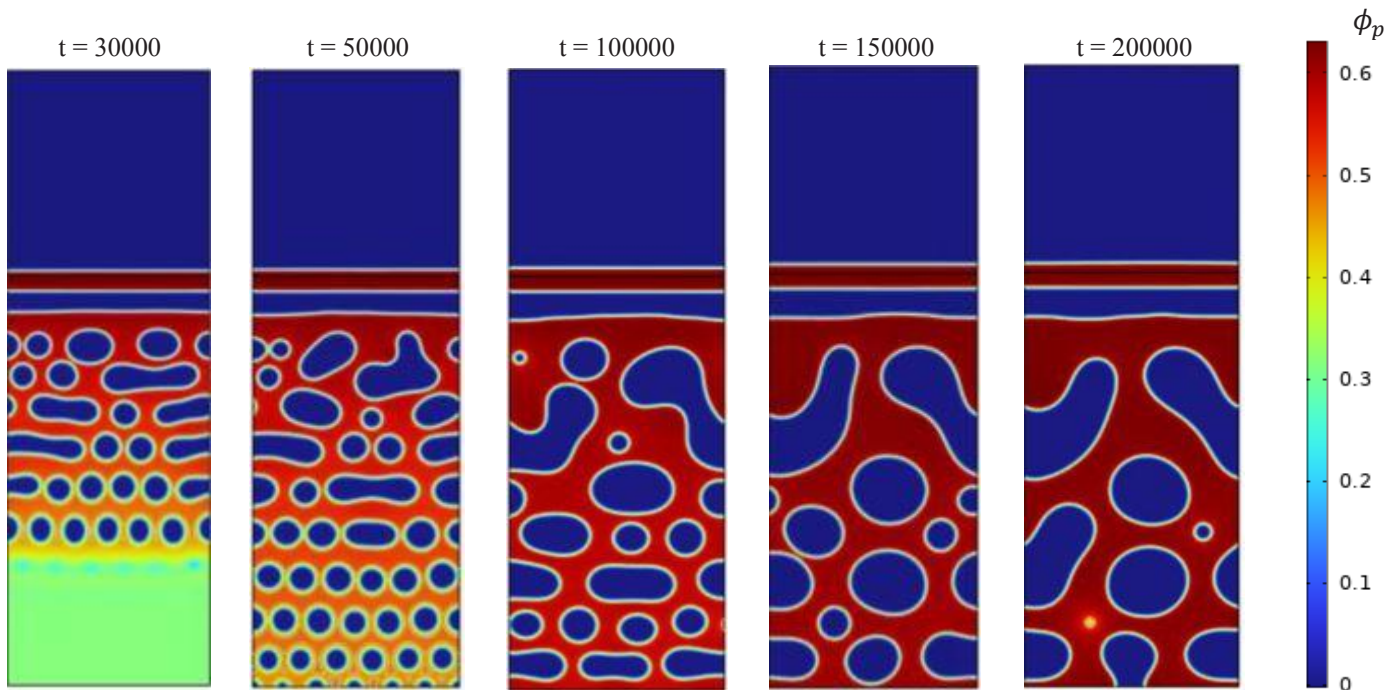


Figure 8. Simulation du procédé NIPS pour $N = 20$, $\chi_{np} = 1.5$, $\chi_{sp} = 0$, $\chi_{ns} = 0$; $\phi_p = 0.35$, $\phi_s = 0.38$, $\phi_{ns} = 0.27$. Maillage pour le système polymère 128×256 ; Maillage pour le bain du non-solvant 128×128 ; $M_{pp} = 0.23$, $M_{sp} = M_{ps} = -0.13$, $M_{ss} = 0.24$ (valeurs constantes calculées en suivant les expressions mentionnées par Fredrickson^[13])

Pour cette simulation, le système démarre dans un état thermodynamiquement stable. Le transfert de non-solvant depuis le bain via l'interface liquide/liquide provoque la séparation de phase. La séparation de phase démarre donc près de l'interface et progresse vers le fond de la membrane en formation. La géométrie du système et le transfert rapide de non-solvant près de l'interface provoque l'apparition de « bandes » de solution riche, puis pauvre en polymère, ce qui est un résultat de simulation classique que l'on retrouve dans la littérature [20]. La mise en contact avec le bain de non-solvant génère des gradients de concentrations dans la profondeur du système et par conséquent une évolution différenciée de la morphologie au cours du temps.

L'analyse par Transformée de Fourier a également été réalisée pour cette simulation (Figure 9).

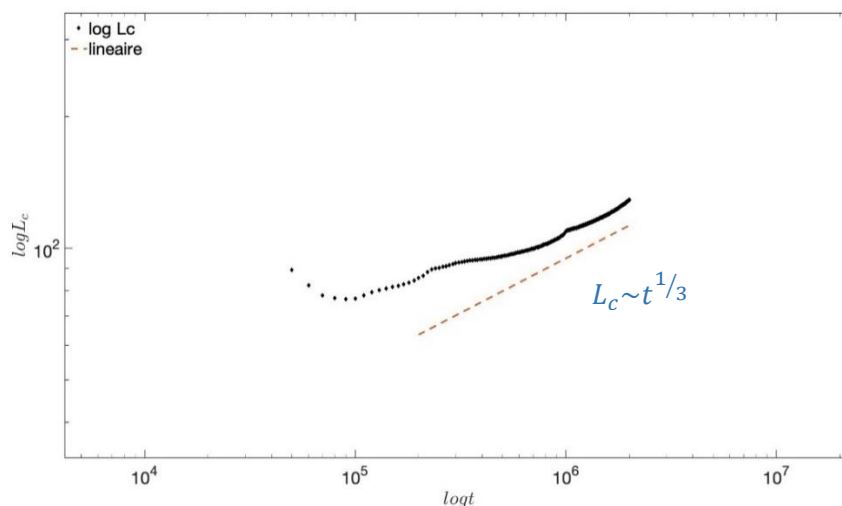


Figure 9. Evolution de la longueur caractéristique L_c en fonction du temps pour le procédé NIPS, avec la composition initiale $\phi_p = 0.35$

Un exposant proche de 1/3 a été obtenu, cohérent avec les résultats précédents. Cette loi de croissance permet de prédire l'évolution de la taille des structures dans le temps, jusqu'à ce que des phénomènes supplémentaires viennent perturber la dynamique de croissance, tels que la gélification de la phase polymère, une vitrification qui figera totalement la structure, aux temps les plus longs. Ces dernières étapes ne sont pas traitées dans ce travail.

3D structure du système binaire (polymère/solvant)

Enfin, un premier test a été réalisé en 3D, sur un système binaire en première approche (Figure 10). Dans ce modèle a été ajouté un terme puits permettant de modéliser l'évaporation du solvant à l'interface. En effet, ces simulations avaient été réalisées sur un système binaire en 2D dans l'équipe récemment [21].

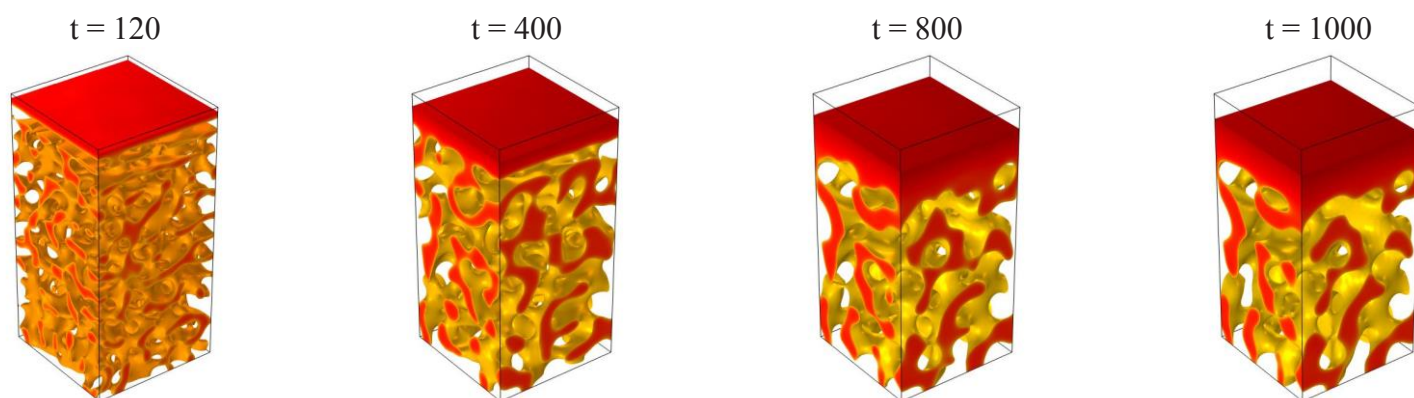


Figure 10. Simulation 3D du système binaire avec $\phi_p = 0.5$, $\phi_s = 0.5$

S'il reste qualitatif, ce premier résultat en 3D nous a permis de visualiser la dynamique de séparation de phase dans des conditions plus réalistes en relaxant la troisième dimension. La simulation 3D permet de mieux appréhender des aspects cruciaux tels que la forme et la courbure des interfaces, la distribution volumétrique des phases, et les effets de bord. De plus, une simulation 3D offre des informations supplémentaires sur la connectivité des pores, la distribution spatiale des structures, et les interactions tridimensionnelles entre la phase riche et la phase pauvre. L'ensemble de ces caractéristiques conditionnent les performances finales des membranes, que ce soit en filtration ou dans le cas d'un contacteur membranaire.

Conclusion et perspective

Dans cet article, nous modélisons la dynamique de séparation de phase pour des systèmes binaire et ternaire, en modélisant l'énergie libre du système par les équations de Flory Huggins et la dynamique de séparation de phase par l'équation de Cahn-Hilliard. L'influence de la composition initiale du système polymère/solvant (et non-solvant pour le ternaire) a été étudiée. Selon la position de ce point de départ par rapport au point critique, des inversions de percolation ont été observées, et des morphologies différentes ont été obtenues. Une analyse des images obtenues a été réalisée dans le domaine fréquentiel par Transformée de Fourier. Elle a permis de montrer que le domaine prépondérant, en binaire ou en ternaire est bien le mécanisme de diffusion, via le murissement d'Oswald. Le procédé NIPS a également été simulé en mettant en contact un système polymère/solvant avec un bain de non-solvant. Des phénomènes à gradient sont alors apparus dans les premières phases de la démixtion liquide/liquide, jusqu'à ce que le système tende vers l'équilibre thermodynamique. Enfin, des premières simulations en 3D pour un système binaire ont été réalisées. Elles permettent de mieux capturer la dynamique de séparation de phase (phénomènes aux interfaces phase riche/phase pauvre, phénomènes diffusionnels etc.).

En parallèle à cette étude purement numérique, une étude expérimentale sera menée pour, sinon valider parfaitement, du moins mettre en regard les morphologies obtenues pour des conditions opératoires identiques. A l'avenir, le couplage avec l'hydrodynamique (équation de Navier-Stokes) sera réalisé, d'abord en 2D puis en 3D, tout en poursuivant l'étude du couplage entre la dynamique de séparation de phase avec les phénomènes de transfert (transfert liquide/liquide dans le cas du procédé NIPS, évaporation du solvant).

Référence bibliothèque

- [1] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, « Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, n° 2, p. 258-267, févr. 1958, doi: [10.1063/1.1744102](https://doi.org/10.1063/1.1744102).
- [2] P. G. de Gennes, « Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, n° 9, p. 4756-4763, mai 1980, doi: [10.1063/1.439809](https://doi.org/10.1063/1.439809).
- [3] M. M. Pendergast et E. M. V. Hoek, « A review of water treatment membrane nanotechnologies », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 6, p. 1946-1971, juin 2011, doi: [10.1039/C0EE00541J](https://doi.org/10.1039/C0EE00541J).
- [4] M. R. Landsman *et al.*, « Water Treatment: Are Membranes the Panacea? », *Annu Rev Chem Biomol Eng*, vol. 11, p. 559-585, juin 2020, doi: [10.1146/annurev-chembioeng-111919-091940](https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-111919-091940).
- [5] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, et E. M. V. Hoek, « Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 7, p. 3798-3817, avr. 2011, doi: [10.1021/ie101928r](https://doi.org/10.1021/ie101928r).
- [6] D.-M. Wang et J.-Y. Lai, « Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation », *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 2, n° 2, p. 229-237, 2013, doi: [10.1016/j.coche.2013.04.003](https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.04.003).
- [7] R. W. Baker, « MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS ».
- [8] P. T. P. Aryanti, D. Ariono, A. N. Hakim, et I. G. Wenten, « Flory-Huggins Based Model to Determine Thermodynamic Property of Polymeric Membrane Solution », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1090, n° 1, p. 012074, sept. 2018, doi: [10.1088/1742-6596/1090/1/012074](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1090/1/012074).
- [9] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. doi: [10.1007/978-94-009-1766-8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8).
- [10] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, n° 1-2, p. 35-50, avr. 1961, doi: [10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).
- [11] « Theorie Der Alterung Von Niederschlagen Durch Umlosen (Ostwald-Reifung) », *ResearchGate*, oct. 2024, doi: [10.1002/bbpc.19610650704](https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704).
- [12] E. D. Siggia, « Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures », *Phys. Rev. A*, vol. 20, n° 2, p. 595-605, août 1979, doi: [10.1103/PhysRevA.20.595](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.20.595).
- [13] J. U. Garcia, D. R. Tree, A. Bagoyo, T. Iwama, K. T. Delaney, et G. H. Fredrickson, « Coarsening dynamics of ternary polymer solutions with mobility and viscosity contrasts », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 159, n° 21, p. 214904, déc. 2023, doi: [10.1063/5.0173992](https://doi.org/10.1063/5.0173992).
- [14] P. W. Voorhees, « The theory of Ostwald ripening », *J Stat Phys*, vol. 38, n° 1, p. 231-252, janv. 1985, doi: [10.1007/BF01017860](https://doi.org/10.1007/BF01017860).
- [15] A. Baldan, « Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories », *Journal of Materials Science*, vol. 37, n° 11, p. 2171-2202, juin 2002, doi: [10.1023/A:1015388912729](https://doi.org/10.1023/A:1015388912729).
- [16] J. Zhu, L.-Q. Chen, J. Shen, et V. Tikare, « Coarsening kinetics from a variable-mobility Cahn-Hilliard equation: Application of a semi-implicit Fourier spectral method », *Phys. Rev. E*, vol. 60, n° 4, p. 3564-3572, oct. 1999, doi: [10.1103/PhysRevE.60.3564](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.3564).
- [17] A. M. Lacasta, A. Hernández-Machado, J. M. Sancho, et R. Toral, « Domain growth in binary mixtures at low temperatures », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 10, p. 5276-5281, mars 1992, doi: [10.1103/PhysRevB.45.5276](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.5276).
- [18] A. J. Bray, « Theory of Phase Ordering Kinetics », *Advances in Physics*, vol. 43, n° 3, p. 357-459, juin 1994, doi: [10.1080/00018739400101505](https://doi.org/10.1080/00018739400101505).
- [19] P. W. Voorhees. The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1-2), 231–252. (1985)
- [20] J. U. Garcia, T. Iwama, E. Y. Chan, D. R. Tree, K. T. Delaney, et G. H. Fredrickson, « Mechanisms of Asymmetric Membrane Formation in Nonsolvent-Induced Phase Separation », *ACS Macro Lett*, vol. 9, n° 11, p. 1617-1624, nov. 2020, doi: [10.1021/acsmacrolett.0c00609](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00609).
- [21] H. Manzanarez, J. P. Mericq, P. Guenoun, et D. Bouyer, « Modeling the interplay between solvent evaporation and phase separation dynamics during membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 620, p. 118941, févr. 2021, doi: [10.1016/j.memsci.2020.118941](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118941).
- [22] C. A. Schneider, W. S. Rasband, et K. W. Eliceiri, « NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis », *Nat Methods*, vol. 9, n° 7, p. 671-675, juill. 2012, doi: [10.1038/nmeth.2089](https://doi.org/10.1038/nmeth.2089).

- [23] W. Hu, *Polymer Physics: A Molecular Approach*. Vienna: Springer Vienna, 2013. doi: [10.1007/978-3-7091-0670-9](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0670-9).
- [24] « Dynamics of Spinodal Decomposition in Polymer Solutions near a Glass Transition | Macromolecules ». Consulté le: 30 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma970964j>
- [25] Y. Mino, T. Ishigami, Y. Kagawa, et H. Matsuyama, « Three-dimensional phase-field simulations of membrane porous structure formation by thermally induced phase separation in polymer solutions », *Journal of Membrane Science*, vol. 483, p. 104-111, juin 2015, doi: [10.1016/j.memsci.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.005).
- [26] P. Debye, « Angular Dissymmetry of the Critical Opalescence in Liquid Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, n° 3, p. 680-687, sept. 1959, doi: [10.1063/1.1730446](https://doi.org/10.1063/1.1730446).