

# Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

## Docteur de l'université de Savoie

Spécialité : Matériaux polymères et composites

Par

**Grégory Marque**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et  
Technologiques de Toulouse

---

# Absorption de l'eau par les polymères

---

*Soutenu le 2 avril 2009*

### Jury :

M.	D. BROWN	Professeur, Université de Savoie	Directeur de thèse
M.	F. MULLER-PLATHE	Professeur, Université de Darmstadt	Rapporteur
M.	V. PRUNIER	Ingénieur de Recherche, EDF, Môtet sur Loing	Invité
M.	M. SHANAHAN	Professeur, Université Bordeaux I	Rapporteur
M.	N. VAN DER VEGT	Group Leader, Max Planck Institute de Mainz	Examineur
M.	J. VERDU	Professeur, ENSAM de Paris	Co-directeur de thèse

Thèse préparée en collaboration au Laboratoire de Matériaux Organiques aux Propriétés Spécifiques, UMR CNRS 5041 de l'Université de Savoie sous la direction de D. Brown et au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, UMR CNRS 8006 de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris sous la direction de J. Verdu.



## **Remerciements**

Cette thèse a été financée par EDF dans le cadre du programme de recherche COPOLA (COMposite and POLYmer Ageing) regroupant EDF, Nexans France, Laborelec, l'ANDRA, l'INRA, le CEA et le CNRS.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude à Valéry Prunier pour m'avoir fait confiance sur ce sujet d'étude et m'avoir donné les moyens de mener à bien ce projet.

Je voudrais remercier sincèrement David Brown pour son accompagnement, sa disponibilité permanente sur 3 ans, et les développements qui ont permis de multiplier les comparaisons entre résultats de simulation et résultats expérimentaux dans cette thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement Jacques Verdu, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche et avec qui j'ai eu le privilège de collaborer. Je le remercie pour son encadrement scientifique et son accessibilité.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à Sylvie Neyertz pour son enseignement lors de mes premiers pas dans la dynamique moléculaire.

Je voudrais remercier sincèrement Martin Shanahan pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Florian Müller-Plathe et Nico Van der Vegt pour avoir contribué à l'examen de cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je souhaiterais également exprimer un profond merci à l'ensemble des membres du LIM et du LMOPS pour leur accueil et les moments de vie passés ensemble à Paris ou au Bourget.

Je souhaiterais également exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble de ma famille pour son soutien tout au long de ma scolarité, son inépuisable amour et l'art de vivre qu'elle m'a transmis.



---

# Sommaire

---



<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Contexte de la thèse.....</b>	<b>3</b>
<b>L'eau : un facteur de vieillissement reconnu.....</b>	<b>3</b>
<b>I. Bibliographie.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Des techniques d'analyses aux relations structure-solubilité et structure-diffusivité....</b>	<b>9</b>
I.1.1. Les techniques d'analyses .....	9
I.1.1.a. Mesures de densité ou de gonflement.....	9
• Hypothèse 1 : Absorption d'eau à volume constant $\rho^{V_{\text{constant}}}$ .....	10
• Hypothèse 2 : Additivité des volumes $\rho^{\text{additivité}}$ .....	11
I.1.1.b. Sorption de vapeur d'eau .....	13
• En mode dynamique .....	14
• En mode statique .....	17
I.1.1.c. Annihilation de positons .....	21
I.1.1.d. Analyse enthalpique différentielle .....	21
I.1.1.e. Mesures infrarouges.....	22
I.1.1.f. Mesures diélectriques .....	23
I.1.1.g. Résonance magnétique nucléaire.....	24
I.1.1.h. Dynamique moléculaire.....	24
I.1.2. Des relations structure-diffusivité et structure-solubilité méconnues.....	25
I.1.2.a. Diffusion de l'eau dans les polymères .....	25
I.1.2.b. Absorption de l'eau dans les polymères .....	26
• Phénoménologie de l'absorption d'eau .....	27
• Quantification de l'absorption d'eau .....	30
<b>I.2. Données expérimentales sur le Kapton® et les polysulfones.....</b>	<b>34</b>
I.2.1. Kapton® .....	34
I.2.1.a. Le polymère sec .....	34
I.2.1.b. Le polymère hydraté .....	36
• Données moyennes .....	36
• Isothermes de sorption, clusters d'eau.....	37
• Solubilité de l'eau.....	39
• Dépendance $D = f(w)$ .....	41
• Dépendance $\rho = f(w)$ .....	41
I.2.1.c. Les gaz dans le Kapton® .....	43
• Diffusion et solubilité .....	43
• Gonflement .....	46
I.2.2. Polysulfones .....	47
I.2.2.a. Les polymères secs .....	47
I.2.2.b. Les polymères hydratés .....	49
• Données moyennes .....	49
• Isothermes de sorption et clusters d'eau.....	50
• Solubilité de l'eau.....	53
• Dépendance $D = f(w)$ .....	55
• Dépendance $\rho = f(w)$ .....	56
I.2.2.c. Les gaz dans les polysulfones.....	57
• Diffusion.....	57
• Solubilité .....	60
• Gonflement.....	62
<b>I.3. Dynamique moléculaire du PMDA-ODA, des polysulfones et des systèmes hydratés</b>	<b>63</b>
I.3.1. PMDA-ODA .....	63
I.3.2. Polysulfones .....	63
I.3.3. Systèmes hydratés .....	64
I.3.3.a. Les modèles de l'eau .....	64
I.3.3.b. Les modèles de polymères hydratés .....	67

<b>I.4.</b>	<b>Détermination de la solubilité de pénétrants dans les polymères par DM .....</b>	<b>69</b>
I.4.1.a.	Solubilité des gaz .....	69
I.4.1.b.	Solubilité de l'eau .....	71
<b>II.</b>	<b>Matériaux et Méthodes expérimentales.....</b>	<b>73</b>
<b>II.1.</b>	<b>Matériaux étudiés et justification de leur choix .....</b>	<b>75</b>
<b>II.2.</b>	<b>Méthodes expérimentales .....</b>	<b>77</b>
II.2.1.	Mesures de densité .....	77
II.2.2.	Mesures infrarouges .....	79
II.2.3.	Expériences de sorption.....	80
II.2.3.a.	Mesure de la sorption en fonction de la température .....	80
II.2.3.b.	Mesures dynamiques de sorption d'eau .....	81
<b>III.</b>	<b>Modélisation moléculaire.....</b>	<b>83</b>
III.1.1.	Modélisation moléculaire des polymères secs et hydratés .....	85
III.1.1.a.	Conditions aux limites .....	86
III.1.1.b.	Champ de forces utilisé.....	87
III.1.1.c.	Préparation des configurations initiales des chaînes par la méthode PMC-DM. ....	90
III.1.1.d.	Dynamique moléculaire.....	91
•	Principe.....	91
•	Préparation de la boîte aux simulations de production .....	92
•	Introduction de l'eau et simulations de production.....	93
III.1.2.	Test de Widom et son optimisation .....	94
•	Equations sur la solubilité.....	94
•	Technique de Widom .....	96
•	Test d'insertion EVMS (Excluded Volume Map Sampling).....	97
<b>IV.</b>	<b>Kapton<sup>®</sup> et PMDA-ODA.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Etude par DM de l'arrangement de l'eau dans le PMDA-ODA.....</b>	<b>101</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Résultats expérimentaux sur le Kapton<sup>®</sup> .....</b>	<b>119</b>
IV.2.1.	Dépendance de la prise en eau avec la température.....	119
IV.2.2.	Gonflement .....	122
•	Modèle de compacité constante.....	122
•	Application au Kapton <sup>®</sup> .....	125
IV.2.3.	Mesures infrarouges .....	127
IV.2.4.	Isothermes de sorption.....	129
•	Des équilibres non atteints.....	129
•	Prise d'eau par paliers de 10% HR .....	133
<b>V.</b>	<b>Les polysulfones. ....</b>	<b>139</b>
<b>V.1.</b>	<b>Etude comparative par DM de l'arrangement de l'eau dans 3 polysulfones .....</b>	<b>141</b>
<b>V.2.</b>	<b>Résultats expérimentaux sur les polysulfones .....</b>	<b>232</b>
V.2.1.	Dépendance de la prise en eau avec la température.....	232
V.2.2.	Gonflement .....	235
V.2.3.	Mesures infrarouges .....	240
<b>VI.</b>	<b>Calcul de la solubilité par DM.....</b>	<b>245</b>
<b>VI.1.</b>	<b>Effet de l'eau sur la solubilité des gaz .....</b>	<b>247</b>
<b>VI.2.</b>	<b>Calcul de la solubilité de l'eau dans les polymères.....</b>	<b>252</b>
VI.2.1.	Solubilité dans les modèles secs.....	252
VI.2.2.	Solubilité en fonction de la teneur en eau.....	261
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>265</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>273</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>285</b>

---

# Introduction générale

---



## Contexte de la thèse

De par leurs propriétés physico-chimiques, leur facilité de mise en forme et leurs avantages économiques, les polymères sont des matériaux d'un intérêt particulier pour l'industrie. Néanmoins, le vieillissement et le recyclage des polymères sont deux verrous technologiques qui s'opposent à leur utilisation à l'échelle industrielle dans des secteurs stratégiques. Cette thèse s'inscrit dans le programme pour la recherche COPOLA (COMposite and POLYmer Ageing) qui réunit EDF, le CEA, l'INRA, l'ANDRA, NEXANS France et le CNRS. Ces partenaires ont uni leurs efforts afin d'apporter des réponses aux problèmes de vieillissement des polymères. L'eau étant un des principaux facteurs du vieillissement des polymères, cette thèse est dédiée à son absorption par les polymères.

## L'eau : un facteur de vieillissement reconnu

L'eau est connue pour avoir des répercussions sur les propriétés structurales. S'il est admis que l'absorption d'eau ne se fait que dans la phase amorphe, certains auteurs proposent que l'interface phase amorphe/phase cristalline soit modifiée par l'eau de par la création de contraintes et de microcavités.<sup>1</sup> L'eau serait également à l'origine d'une diminution de la température de cristallisation des polymères.<sup>2,3</sup> D'autres auteurs encore ont prouvé par WAXD<sup>4</sup> ou mesures infrarouges<sup>5</sup> que la phase cristalline pouvait être détruite par l'eau dans des polymères solubles<sup>4</sup> ou absorbant beaucoup d'eau comme le Nafion<sup>®</sup>.<sup>5</sup>

Des variations du volume libre avec l'absorption d'eau ont également été observées par spectroscopie temporelle d'annihilation des positons (PALS).<sup>6-8</sup> Si l'influence de l'eau sur la taille des « cavités » définies par les PALS et leur nombre est avérée sur des polymères absorbant moins de 10% d'eau, les conclusions sur le sens d'évolution de la taille et du nombre de cavités avec l'eau diffèrent d'un auteur à l'autre.<sup>6-8</sup>

L'eau est souvent désignée comme un plastifiant des polymères. En d'autres termes, l'eau absorbée augmente la mobilité des chaînes de polymère, ce qui se caractérise par la diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  des polymères.<sup>2,3,6,9-16</sup> Des relations  $T_g = f(w)$ , où  $w$  est la teneur massique en eau, ont été proposées par Gordon et Taylor ou Kelley et Bueche, mais elles reposent sur l'hypothèse d'additivité des volumes des polymères et de l'eau, hypothèse que nous verrons être fautive. De ce fait, ces relations ne donnent qu'une estimation plus ou moins précise de l'évolution de  $T_g$  avec la teneur en eau. Il a également été montré que l'énergie d'activation de la transition vitreuse dans le PET diminuait lorsque la teneur en eau augmentait.<sup>3</sup>

L'eau affecte aussi la densité des polymères. Autrement dit, la densité d'un polymère dépend de son état d'hydratation. Ainsi, un gonflement du polymère est généralement observé lors de la prise en eau.<sup>17-23</sup> Toutefois, le calcul des volumes partiels de l'eau dans les polymères, indique des volumes quasiment toujours plus faibles que le volume partiel de l'eau à l'état liquide,<sup>19,20,22,23</sup> ce qui invalide l'hypothèse d'additivité des volumes.

L'eau peut amplifier certaines relaxations mécaniques d'un polymère,<sup>24</sup> mais aussi modifier ses propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture, l'élongation à rupture ou le module d'élasticité.<sup>1,11,14,16</sup> De la même manière, l'eau peut amplifier certaines relaxations diélectriques des polymères.<sup>25</sup> La modification des propriétés diélectriques est fonction de la quantité en eau du polymère.<sup>26,27</sup> La variation de la conductivité des polymères avec leur teneur en eau fait l'objet d'applications industrielles.<sup>28,29</sup>

Enfin, l'eau peut entraîner un vieillissement chimique des polymères : l'hydrolyse. L'hydrolyse consiste en la réaction de l'eau sur des chaînes de polymères, réactions qui peuvent entraîner la scission des chaînes.<sup>1,14,16,30-39</sup>

Mais l'influence de l'eau sur les propriétés d'un polymère se manifeste dès l'étape de mise en forme du matériau. Ainsi, la présence d'eau lors de cette phase peut avoir des

répercussions sur la densité, la cristallinité, la  $T_g$ , l'absorption de colorants ou les propriétés mécaniques du polymère.<sup>2,40</sup>

Néanmoins, l'influence de l'eau n'est ni un phénomène atemporel, ni un phénomène découplé des autres facteurs de vieillissement. Ainsi, une des complexités de compréhension de son influence sur les propriétés d'un polymère réside en la synergie qui peut exister entre les différents facteurs de vieillissement. Martin *et al.*<sup>41</sup> montrent sur une large gamme de polymères, que les propriétés mécaniques présentent des variations complexes et non linéaires au cours du temps en fonction des conditions en température et en humidité auxquelles ils sont soumis. Dans la même étude, les auteurs signalent que le taux d'eau à saturation n'est pas directement corrélé à l'effet de l'eau car certains polymères peu hydrophiles sont plus affectés par la présence d'eau que certains polymères hydrophiles. De plus, il apparaît que toutes les propriétés ne montrent pas la même sensibilité, ni les mêmes « temps de réactions » vis-à-vis de l'eau. D'autres auteurs ont encore montré que l'hydrolyse d'un polymère pouvait augmenter son hydrophilie ce qu'ils ont expliqué par la création de sites hydrophiles.<sup>1</sup> Enfin, par simulations de Monte Carlo, Johansson *et al.* ont montré que la présence de champs électriques forts<sup>42</sup> ou de paires d'ions du type  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  modifient la structure de l'eau dans le polymère,<sup>43</sup> voire même la solubilité de l'eau dans le cas des ions.

Ainsi, l'influence de l'eau sur les propriétés des polymères est un sujet qui a été abondamment traité. Toutefois, malgré la quantité de ces travaux, les scientifiques ne parviennent pas à expliquer de manière satisfaisante le phénomène qui est à la base du vieillissement humide des polymères: l'absorption d'eau.

L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution par la dynamique moléculaire à la compréhension de ces mécanismes, d'expliquer certaines observations expérimentales, mais aussi de développer des méthodes prédictives de calcul de la solubilité de l'eau dans les polymères.

Ce manuscrit se structurera en cinq parties. Dans la partie bibliographique nous aborderons les techniques généralement utilisées afin d'étudier les relations structure-solubilité et structure-diffusivité de l'eau dans les polymères, et nous verrons les relations qui ont été proposées. Nous nous intéresserons de manière particulière aux données expérimentales sur les polymères étudiés dans cette thèse : leur propriétés à l'état sec et à l'état humide, ainsi que la solubilité de l'eau et des gaz. Nous ferons également un point sur l'état des simulations tout-atome des polymères secs étudiés dans cette thèse, mais aussi sur les modèles de polymères hydratés, avant de s'intéresser aux techniques de calcul de la solubilité par dynamique moléculaire (DM). Dans une seconde partie nous expliciterons les matériaux et méthodes expérimentales employées lors de cette étude, ainsi que la technique de dynamique moléculaire. Nous examinerons ensuite dans trois parties, les résultats de simulation et les résultats expérimentaux obtenus sur le Kapton<sup>®</sup>, puis sur les polysulfones, avant d'apprécier le travail effectué sur le calcul par DM de la solubilité de l'eau dans ces polymères.

---

# Chapitre I : Bibliographie

---



## I.1. Des techniques d'analyses aux relations structure-solubilité et structure-diffusivité

### I.1.1. Les techniques d'analyses

#### I.1.1.a. Mesures de densité ou de gonflement

Les variations de densité, ou de gonflement d'un polymère, peuvent apporter des informations sur le mécanisme d'absorption de l'eau dans les polymères. Les mesures de densité de films de polymères peuvent être effectuées à l'aide d'un pycnomètre,<sup>19,44</sup> d'une colonne à gradient de densité<sup>2,45-49</sup> ou par flottaison.<sup>50</sup> Néanmoins, si certains auteurs évoquent l'influence que peut avoir le milieu utilisé lors des mesures de densité sur les valeurs obtenues,<sup>19,22</sup> la plupart du temps cette influence est négligée. Le gonflement peut être déterminé par mesures dimensionnelles dans les trois dimensions,<sup>23,41,51-53</sup> ou par la mesure de la contrainte de déformation dans le plan d'un film immergé dans l'eau,<sup>54,55</sup> ou encore par ellipsométrie pour la déformation dans le plan normal au plan du film, *i.e.* l'épaisseur du film.<sup>45,54,56</sup> L'anisotropie du gonflement a été mise en évidence par différents auteurs.<sup>41,52,54,55</sup> Ainsi, Buchhold *et al.* montrent que le gonflement d'un film de polymère est anisotrope et s'effectue principalement dans le sens de l'épaisseur du film.<sup>54</sup> Les échantillons épais sont plus sensibles au gonflement,<sup>52,55</sup> ce que Jou *et al.* interprètent en disant que les effets d'orientation sont moins prononcés sur des films épais que sur des films minces.<sup>55</sup> Ainsi, lorsque l'on s'intéresse au gonflement d'un film de polymère, il est important de garder à l'esprit que l'épaisseur initiale du film peut impacter les valeurs de gonflement, et primordial de spécifier la direction de mesure.

Les mesures de densité et de gonflement sont équivalentes comme on peut le voir à partir de l'équation I.3:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{eq.I.1})$$

Où  $\rho$  est la masse volumique du polymère en  $\text{g.cm}^{-3}$

$m$  est la masse du polymère en g

$V$  est le volume du polymère en  $\text{cm}^3$

Soit  $X_{\text{sec}}$  et  $X_{\text{hyd}}$  les caractéristiques du polymère à l'état sec et à l'état hydraté respectivement.

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{sec}}} = \frac{V_{\text{hyd}} - V_{\text{sec}}}{V_{\text{sec}}} = \frac{1}{V_{\text{sec}}} \left( \frac{m_{\text{hyd}}}{\rho_{\text{hyd}}} - \frac{m_{\text{sec}}}{\rho_{\text{sec}}} \right) = \frac{\rho_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} \left( \frac{m_{\text{sec}}(1+w)}{\rho_{\text{hyd}}} - \frac{m_{\text{sec}}}{\rho_{\text{sec}}} \right) \quad (\text{eq.I.2})$$

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{sec}}} = (1+w) \frac{\rho_{\text{sec}}}{\rho_{\text{hyd}}} - 1 \quad (\text{eq.I.3})$$

Deux hypothèses extrêmes, expliquant le mécanisme d'absorption d'eau dans les polymères, sont couramment proposées à partir des mesures de densité ou de gonflement.

- *Hypothèse 1 : Absorption d'eau à volume constant  $\rho^{V\text{constant}}$*

L'eau est absorbée sans qu'il y ait changement de volume du polymère. Le gonflement du polymère est nul. L'eau absorbée remplit donc les vides du polymère.

Mise en équation :

$$m_{\text{tot}} = m_{\text{pol}} + m_{\text{eau}} \quad (\text{eq.I.4})$$

Avec  $m_{\text{tot}}$  : masse du polymère hydraté en g

$m_{\text{pol}}$  : masse du polymère sec en g

$m_{\text{eau}}$  : masse de l'eau absorbée en g

Soit  $w$  le taux massique d'eau dans le polymère :  $w = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{pol}}} \quad (\text{eq.I.5})$

$$m_{tot} = m_{pol} + wm_{pol} \quad (\text{eq.I.6})$$

$$m_{tot} = V_{pol}\rho_{pol}(1+w) \quad (\text{eq.I.7})$$

Avec  $V_{pol}$  le volume du polymère sec en  $\text{cm}^3$

Par définition dans ce modèle,  $V_{pol} = V_{tot}$  le volume du système polymère hydraté.

$$\boxed{\rho_{tot} = \rho_{pol}(1+w) = \rho^{V_{\text{constant}}}} \quad (\text{eq.I.8})$$

Avec  $\rho_{tot}$  la masse volumique du polymère hydraté en  $\text{g.cm}^{-3}$

$\rho_{pol}$  la masse volumique du polymère sec en  $\text{g.cm}^{-3}$

- *Hypothèse 2 : Additivité des volumes  $\rho^{additivité}$*

Dans ce modèle, les volumes du polymère et de l'eau s'additionnent. Le volume considéré pour l'eau est celui de l'eau à l'état liquide. On utilise donc  $\rho_{eau}$ , la densité de l'eau à l'état liquide.

Mise en équation :

$$V_{tot} = V_{pol} + V_{eau} \quad (\text{eq.I.9})$$

Avec  $V_{tot}$  le volume du polymère hydraté en  $\text{cm}^3$

$V_{pol}$  le volume du polymère sec en  $\text{cm}^3$

$V_{eau}$  le volume de l'eau dans le polymère en  $\text{cm}^3$

$$V_{tot} = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol}} + \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} \quad (\text{eq.I.10})$$

$$V_{tot} = m_{pol} \cdot \left( \frac{1}{\rho_{pol}} + \frac{w}{\rho_{eau}} \right) \quad (\text{eq.I.11})$$

Et

$$m_{tot} = m_{pol}(1+w) \quad (\text{eq.I.12})$$

$$\rho_{tot} = \frac{(1+w)\rho_{pol}\rho_{eau}}{\rho_{eau} + w\rho_{pol}} = \rho^{additivité} \quad (\text{eq.I.13})$$

Ce modèle prévoit dans le cas des polymères plus denses que l'eau, une diminution de la densité du polymère avec sa teneur en eau.

Les deux modèles présentés ci-dessus représentent généralement des limites supérieures et inférieures de la véritable variation de densité des polymères, et ne sont donc que de peu d'utilité dans l'étude des mécanismes d'absorption d'eau.

Une version plus aboutie du modèle d'additivité des volumes consiste à prendre en compte la plastification du polymère lors de l'absorption d'eau en intégrant l'évolution de la température de transition vitreuse.<sup>46</sup> Ainsi, Hu *et al.* proposent :<sup>46</sup>

$$\rho_{tot} = \rho_{eau}\phi_{eau} + \rho_{pol}(1 - \phi_{eau}) \quad (\text{eq.I.14})$$

Avec  $\Phi_{eau}$  la fraction volumique d'eau dans le polymère hydraté

$$\text{Et } \frac{1}{\rho_{pol}} = v_{pol} = v_{pol}^{sec} - \Delta e_{pol} (T_g^{sec} - T_g) \quad (\text{eq.I.15})$$

$v_{pol}^{sec}$  le volume spécifique du polymère sec en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$\Delta e_{pol}$  le coefficient de la pente de la droite  $v_p = f(T_g)$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T_g^{sec}$  la température de transition vitreuse du polymère sec en K

$T_g$  la température de transition vitreuse du polymère hydraté en K

Ce modèle nécessite toutefois la connaissance de la variation de la température de transition vitreuse du polymère en fonction de sa teneur en eau.

Nous proposerons dans la partie IV.2.2, une nouvelle loi de comportement basée sur de nouvelles hypothèses, et qui semble être plus réaliste de la loi de variation de la densité avec la teneur en eau d'un polymère.

*I.1.1.b. Sorption de vapeur d'eau*

Les essais de sorption d'eau consistent à mesurer la masse d'un échantillon de polymère exposé à une pression partielle  $p$  de vapeur d'eau ou une humidité relative  $HR$  contrôlée. La pression partielle d'eau  $p$  et l'humidité relative ( $HR$ ) d'un milieu sont liées par la relation :

$$HR = \frac{P}{P_{sat}} \quad (\text{eq.I.16})$$

Où  $p$  est la pression partielle de l'eau en Pa

$p_{sat}$  est la pression de vapeur saturante de l'eau en Pa

La pression partielle peut être contrôlée en faisant un mélange de gaz (azote/vapeur d'eau par exemple), ou dans un milieu confiné avec une solution saturée en sels.

L'équation de Goff-Gratch (équation I.17) est une des relations permettant de calculer la pression de vapeur saturante de l'eau  $p_{sat}$  à une température donnée.

$$\log p_{sat} = -7,90298 \left( \frac{T^*}{T} - 1 \right) + 5,02808 \log \left( \frac{T^*}{T} \right) - 1,3816 \cdot 10^{-7} \left( 10^{11,344 \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right)} - 1 \right) + 8,1328 \cdot 10^{-3} \left( 10^{-3,49149 \left( \frac{T^*}{T} - 1 \right)} - 1 \right) + \log p^* \quad (\text{eq.I.17})$$

Avec  $p_{sat}$  la pression de vapeur saturante en hPa à la température T

T la température absolue en K

$T^* = 373,15$  K

$$p^* = 1013,25 \text{ hPa}$$

En mode dynamique, *i.e.* lorsque la pression partielle de l'eau passe d'une valeur  $p_0$  à une valeur  $p_\infty$ , il est possible d'étudier la diffusion de l'eau dans les polymères. En mode statique, *i.e.* à pression partielle constante, ces essais permettent d'accéder aux valeurs d'équilibre d'un polymère exposé à une certaine humidité relative (*HR*) et ainsi d'accéder à la solubilité de l'eau dans le polymère.

- *En mode dynamique*

Les courbes de prise en eau ( $w=f(t)$ ) et de désorption ( $I-w=f(t)$ ) peuvent être utilisées afin d'étudier la diffusion de l'eau dans le polymère. Deux modèles sont couramment utilisés pour étudier la diffusion de l'eau : le modèle de Fick et le modèle de Carter et Kibler.<sup>57,58</sup> Le modèle de Carter et Kibler s'inspire du modèle de Langmuir pour l'adsorption sur des surfaces. Il divise la diffusion en deux composantes, une composante dite « mobile » et une autre dite « liée ».<sup>57</sup> Le modèle de Fick est plus simple et plus largement utilisé.

Soit  $C_0$  la concentration en eau du polymère à l'équilibre à la pression partielle d'eau  $p_0$  et  $C_\infty$  la concentration en eau du polymère à l'équilibre à la pression partielle d'eau  $p_\infty$ . Si on considère que le pénétrant ne modifie pas le polymère, que sa diffusion se fait dans la direction de l'épaisseur du film de polymère et que le coefficient de diffusion  $D$  de l'eau est indépendant de la concentration en eau entre  $C_0$  et  $C_\infty$ , on peut modéliser la diffusion à partir de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{eq.I.18})$$

Le détail de la solution de cette équation et la démonstration de la méthode de calcul du coefficient de diffusion à partir de données expérimentales sont données dans la thèse de

Durier.<sup>59</sup> Nous ne reprendrons ici que les principales étapes et hypothèses. La solution exacte de l'équation I.18 pour une plaque exposée sur ses deux faces à une pression partielle d'eau  $p_\infty$  peut s'écrire :

$$\frac{C(t,x)-C_0}{C_\infty-C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2n-1} \sin \left[ (2n-1) \pi \frac{x}{e} \right] \exp \left[ -(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right] \right\} \quad (\text{eq.I.19})$$

Où  $e$  est l'épaisseur de la plaque

La concentration moyenne en eau de la plaque est alors donnée par :

$$\frac{\bar{C}(t)-C_0}{C_\infty-C_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left( -(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right) \right\} \quad (\text{eq.I.20})$$

Le coefficient de diffusion est déterminé expérimentalement à partir d'une extension de la solution pour une plaque semi-infinie. La solution pour une plaque semi-infinie est :

$$\frac{C(t,x)-C_0}{C_\infty-C_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{eq.I.21})$$

Tant que le profil de diffusion calculé d'après l'équation I.21 ne conduit qu'à une faible concentration sur l'autre face d'une plaque finie, on satisfait avec une bonne précision à la condition aux limites pour la plaque semi-infinie. Dans ces conditions, on peut généraliser la solution de la plaque semi-infinie pour une plaque d'épaisseur finie, exposée à  $p_\infty$  sur ses deux faces :

$$\frac{C(t,x)-C_0}{C_\infty-C_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{e-x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{eq.I.22})$$

La teneur moyenne en eau dans la plaque peut s'écrire :

$$\frac{\bar{C}(t)-C_0}{C_\infty-C_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{e^2}} \quad (\text{eq.I.23})$$

A  $t_{1/2}$ , *i.e.* à la moitié de la concentration d'équilibre, nous aurons :  $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt_{1/2}}{e^2}} = 0,5$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{e^2}{D} \left( 0,5 \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right)^2$$

Ainsi, d'après l'équation I.21, on peut vérifier l'hypothèse faite sur la faible concentration calculée sur la face opposée à une face :

$$\frac{C(t_{1/2}, e) - C_0}{C_\infty - C_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{e}{2\sqrt{Dt_{1/2}}} \right) = \operatorname{erfc}(2,26) \sim 0,0014$$

Ainsi, les coefficients de diffusion  $D$  sont déterminés expérimentalement à partir de la pente  $\alpha$

des courbes  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  sur l'intervalle  $0 \leq \frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$  comme montré sur la Figure I.1.

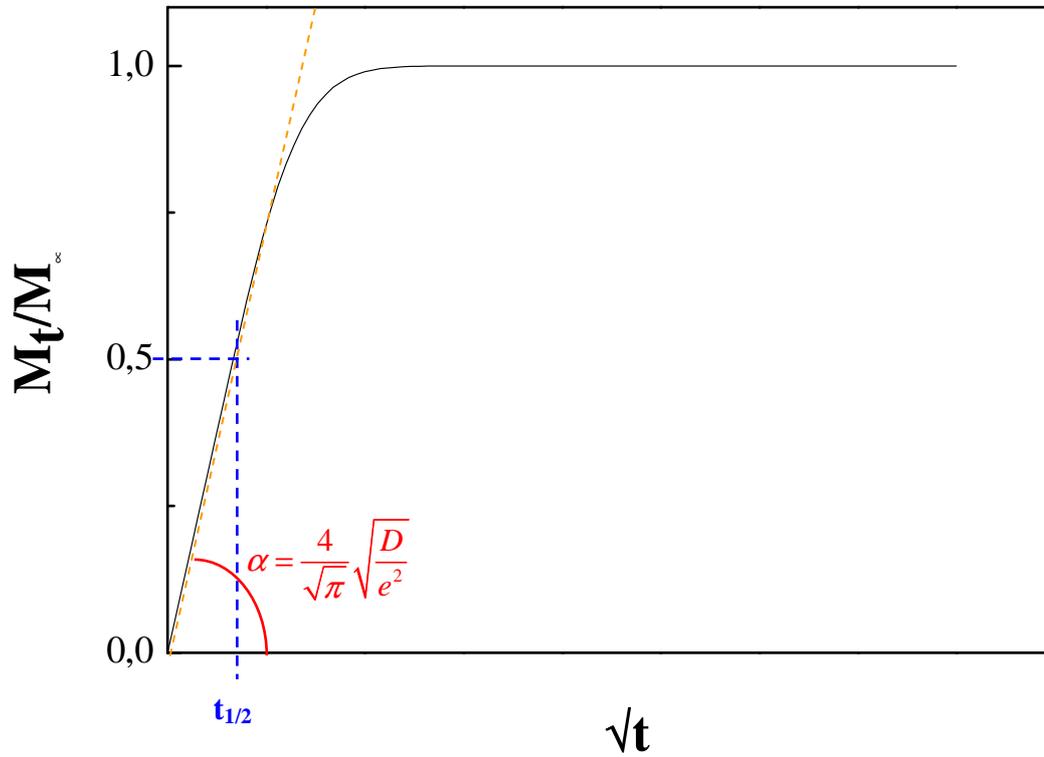
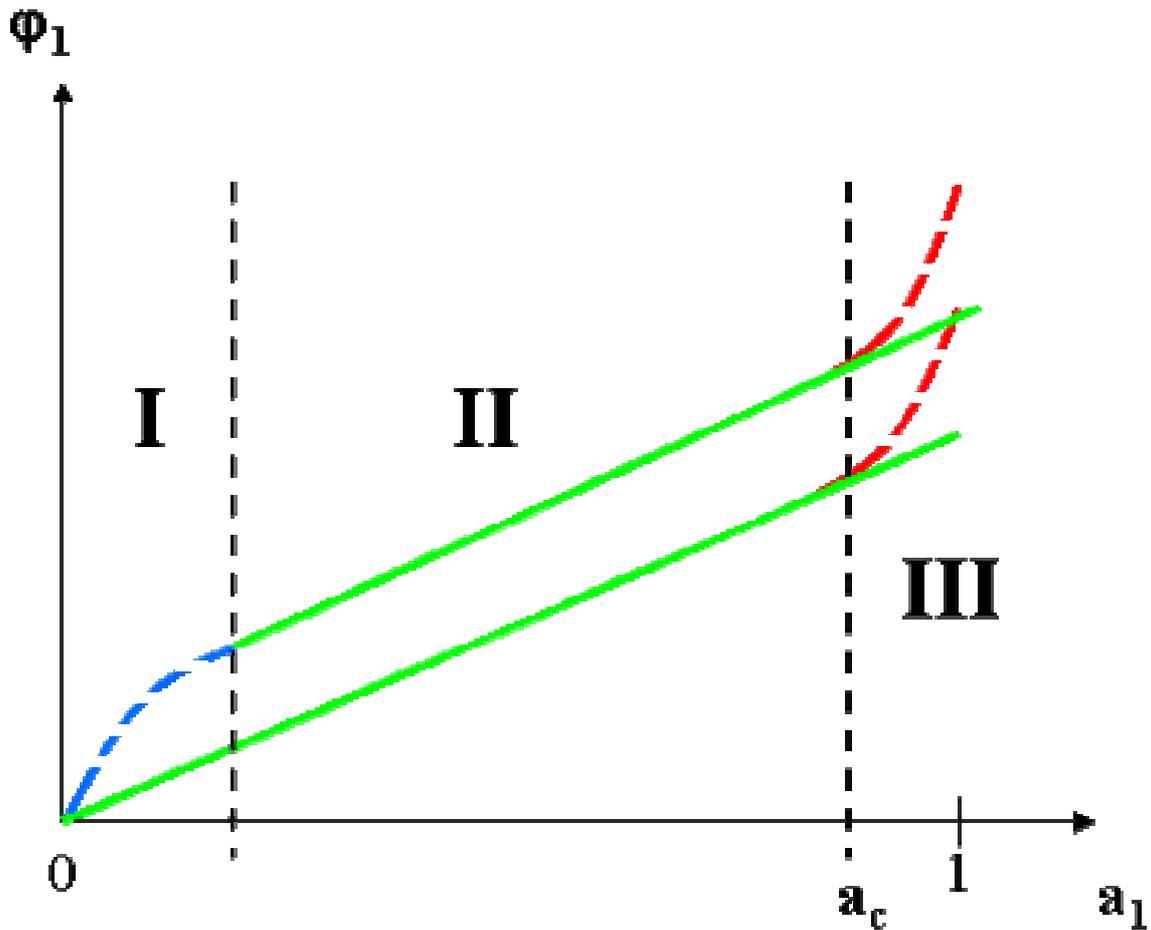


Figure I.1. Courbe caractéristique de la prise en eau  $M_t/M_\infty$  en fonction de  $\sqrt{t}$  suivant un comportement fickien.

- *En mode statique*

Lorsqu'on laisse la masse d'un polymère s'équilibrer à pression partielle d'eau constante, on obtient la valeur d'équilibre d'absorption d'eau à l'humidité relative correspondante (cf. équation I.16). Si ces mesures sont effectuées à une même température pour différentes *HR*, cela permet d'obtenir les isothermes de sorption de l'eau dans le polymère. Ces isothermes ont fait l'objet de diverses interprétations fondées sur des hypothèses au niveau moléculaire. La Figure I.2 rapporte les différentes formes d'isothermes de sorption de l'eau dans les polymères.



**Figure I.2.** Schématisation des isothermes de sorption de l'eau dans les polymères. Fraction volumique d'eau dans le polymère  $\phi_1$  en fonction de l'activité de l'eau  $a_1$ .

On peut distinguer 3 zones sur les isothermes de sorption.

La linéarité des isothermes sur l'ensemble du domaine d'activité de l'eau est interprétée comme caractéristique des systèmes obéissant à la loi d'Henry. D'un point de vue moléculaire, ce comportement est interprété par la dissolution de l'eau dans la matrice polymère sans qu'il y ait formation d'agrégats d'eau.

Une concavité peut être observée dans le domaine I (pointillés bleus de la Figure I.2), le domaine des faibles activités. Elle est attribuée à un mécanisme de type Langmuir et est

interprétée comme le piégeage de molécules d'eau sur des sites établissant des interactions particulièrement fortes avec elles.

Une courbure positive (pointillés rouges de la Figure I.2) peut également être observée dans le domaine III. Elle est attribuée au mécanisme de Flory-Huggins ou à la formation d'agrégats d'eau. Les limites du modèle de Flory-Huggins ont précédemment été démontrées.<sup>60</sup> L'interprétation de la courbure positive en termes d'agrégats d'eau trouve sa source à partir de la théorie de Zimm et Lundberg et de la « fonction cluster » qu'ils proposent :<sup>61</sup>

$$f_{ZL} = \frac{G_{11}}{v_1} = -\varphi_2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{a_1}{\varphi_1} \right)}{\partial a_1} \right]_{P,T} - 1 \quad (\text{eq.I.24})$$

Avec  $G_{11}$  : intégrale cluster, intégrale de la fonction de distribution moléculaire des H<sub>2</sub>O

$v_1$  : volume partiel molaire de l'eau

$a_1$  : activité de l'eau

$\varphi_1$  : fraction volumique de l'eau

$\varphi_2$  : fraction volumique de polymère

Si l'isotherme est linéaire,  $\left[ \frac{\partial(a_1/\varphi_1)}{\partial a_1} \right]_{P,T} = 0$  et  $f_{ZL} = -1$ . Si l'isotherme présente une courbure

positive,  $\left[ \frac{\partial(a_1/\varphi_1)}{\partial a_1} \right]_{P,T} < 0$  et  $f_{ZL} > -1$ , ce que Zimm et Lundberg interprètent comme la

preuve que la concentration de molécules d'eau au voisinage d'une molécule d'eau est supérieure à la densité moyenne de molécules d'eau dans le système, et qu'ils reformulent en termes de « clusters » d'eau.

Certains auteurs ont complété cette étude en considérant que la grandeur  $\left(\frac{\phi_1 G_{11}}{v_1} + 1\right)$  représente le nombre de molécules d'eau en excès au voisinage d'une molécule d'eau, et ont ainsi calculé les tailles moyennes des « clusters » d'eau (nombre de molécules d'eau dans un cluster) à partir des isothermes de sorption.<sup>62-65</sup> Toutefois Starkweather, un des précurseurs de cette exploitation de la théorie de Zimm et Lundberg, indique également qu'il faut être prudent lorsque l'on interprète cette donnée statistique en terme de « clusters » physiques.<sup>65</sup> Nous reviendrons sur cette interprétation dans la partie IV.1 de cette thèse.

Les valeurs d'équilibre d'absorption d'eau mesurées à différentes températures et à une même  $HR$  permettent d'accéder à l'enthalpie de dissolution  $\Delta H_s$  de l'eau dans le polymère.

Si l'on considère en 1<sup>ère</sup> approximation que la loi d'Henry s'applique au polymère, on peut écrire :  $C_s = S.p_s$  où  $C_s$  est la quantité d'eau à saturation,  $p_s$  la pression de vapeur d'eau à saturation et  $S$  la solubilité.

Comme  $S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$  (eq.I.25) et  $p_s = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right)$  (eq.I.26)

Où  $\Delta H_s$  : enthalpie de dissolution de l'eau dans le polymère en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_v$  : enthalpie de vaporisation de l'eau en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

R : la constante des gaz parfaits ( $8,31451 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

T : la température en K

$$C_s = C_{s_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_s + \Delta H_v}{RT}\right) \quad (\text{eq.I.27})$$

$\Delta H_v$  est donné dans la littérature,<sup>66</sup> ce qui permet de déduire  $\Delta H_s$  du calcul de la pente des

droites  $\ln(C_s) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Généralement,  $\Delta H_S$  est négatif (interaction polymère-eau exothermique), et du même ordre, en valeur absolue, que  $\Delta H_V$ . La concentration à l'équilibre  $C_S$  varie donc faiblement avec la température.

*I.1.1.c. Annihilation de positons*

La variation du volume libre avec l'absorption d'eau a été étudiée par la spectroscopie temporelle d'annihilation des positons (PALS).<sup>6-8,46,67</sup> Le temps de vie des orthopositroniums formés dans le polymère est corrélé à la taille des volumes libres, et l'intensité de leur réponse à la quantité de volume libre. Certains auteurs soulignent le fait que le volume libre est calculé d'après des équations qui ne se veulent pas quantitatives.<sup>7</sup> Cette remarque, couplée au fait que le volume libre calculé par les PALS est en fait le volume libre accessible aux orthopositroniums, nous autorise à penser que ces données sont surtout qualitatives. De plus, la prise en compte de la présence d'eau est souvent mal définie et son influence sur le temps de vie du positronium mal maîtrisée.<sup>68</sup> Ainsi, alors que certains auteurs ignorent totalement les interactions eau-orthopositroniums,<sup>7,8,46,67</sup> d'autres évoquent que l'eau liée n'a aucune influence mais que l'eau libre peut en avoir une.<sup>6</sup> Il est alors difficile de savoir si le volume libre calculé  $V_{void}$  est le volume libre du système hydraté ( $V_{void} = V_{tot} - V_{pol} - V_{eau}$ ), ou de la matrice polymère ( $V_{void} = V_{tot} - V_{pol}$ ).

*I.1.1.d. Analyse enthalpique différentielle*

Comme exposé en introduction, l'absorption d'eau est connue pour avoir des répercussions sur la transition vitreuse du polymère ( $T_g$ ) et sur sa cristallisation. L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) est utilisée afin de suivre l'évolution de la  $T_g$  d'un polymère hydraté,<sup>1-3,6,9-11</sup> et d'étudier sa cristallisation.<sup>1-3,40</sup> Elle est également utilisée pour distinguer les différentes populations d'eau dans le polymère.<sup>9,69-72</sup> L'AED permet en effet de

caractériser l'eau libre qui gèle à 0°C, ce qui la destine à une utilisation sur les polymères susceptibles de contenir de l'eau libre, à savoir les hydrogels,<sup>69,70,72</sup> les polymères absorbant de grande quantité d'eau comme les polymères ioniques,<sup>9,71</sup> ou simplement des polymères poreux.

### *I.1.1.e. Mesures infrarouges*

Des mesures infrarouges en transmission<sup>73-80</sup> et en réflexion<sup>54,72,73,78,81-83</sup> ont été effectuées sur des polymères hydratés. L'exploitation de ces mesures peut mener à l'étude de la diffusion de l'eau,<sup>54,74-77,79,81-85</sup> ou à des interprétations concernant les différents états de l'eau et ses interactions dans le système hydraté.<sup>5,54,72-79,83-88</sup>

Les différents états de l'eau et ses interactions dans les polymères hydratés sont étudiés à partir des différences des spectres des polymères secs et hydratés. Sur les différences de spectres, les interactions eau-polymère sont caractérisées par un pic négatif (ou positif) immédiatement suivi d'un pic positif (ou négatif), alors que les pics propres à l'eau sont seulement signalés par des pics positifs.<sup>74-78,84,85,88</sup> Il est généralement admis que les molécules d'eau libres sont caractérisées par un pic vers  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ , et que les bandes entre  $3300 \text{ cm}^{-1}$  et  $3400 \text{ cm}^{-1}$  caractérisent l'eau associée. Les pics se trouvent à des fréquences d'autant plus faibles que les liaisons hydrogène sont fortes, et que le nombre de molécules d'eau participant à un complexe est important.<sup>5,73</sup> Autrement dit, la fréquence des pics est d'autant plus faible que la structure de l'eau est proche de celle de l'eau liquide et que les interactions eau-eau sont fortes.<sup>81,83-85,88</sup> Certains auteurs proposent une analyse plus fine en déconvoluant le domaine de vibration de la liaison OH avec plusieurs gaussiennes attribuées à différentes populations de molécules d'eau.<sup>74-79</sup> A partir des intégrales des différentes gaussiennes, les auteurs quantifient les populations d'eau au cours de l'absorption. Néanmoins, les populations considérées et les attributions de pics sont différentes d'une

publication à l'autre.<sup>74-79</sup> L'infrarouge 2D est depuis peu utilisé pour étudier les populations d'eau.<sup>75,77,78</sup> Les auteurs s'appuient également sur des calculs quantiques ou électroniques afin d'attribuer les pics des spectres IR.<sup>77,78,80</sup>

La diffusion de l'eau est étudiée dans des dispositifs spécifiques où les mesures infrarouges peuvent être effectuées dans une cellule où l'humidité relative est contrôlée, *i.e. in situ*.<sup>74-83</sup> L'intégrale du pic des vibrations de la liaison OH est suivie en fonction du temps et est corrélée à la prise en eau.<sup>54,74-77,79-83</sup> L'intégrale du pic de déformation angulaire de l'eau peut également être utilisé avec la même précision.<sup>76,77,84,85,88</sup> Les coefficients de diffusion ainsi déterminés sont en bon accord avec ceux obtenus par les méthodes de détermination classique (cf. partie I.1.1.b) dans la plupart des cas.<sup>74-77,79</sup>

Des mesures en proche infrarouge,<sup>25,89</sup> ou des mesures IR sur de l'eau deutérée,<sup>90</sup> apportent les mêmes informations que les mesures infrarouges classiques. Ainsi, différentes populations d'eau peuvent être identifiées et quantifiées au cours du temps et en fonction de la teneur en eau. Toutefois, les différents auteurs, comme cela est également le cas avec l'infrarouge classique, ne donnent pas les mêmes définitions des populations d'H<sub>2</sub>O.

L'infrarouge est également utilisé afin d'étudier les modifications chimiques de la matrice polymère dues à l'eau.<sup>14</sup>

### *I.1.1.f. Mesures diélectriques*

L'eau se manifeste dans les mesures diélectriques vers ~200 K par un pic nommé  $\gamma$ .<sup>47,91,92</sup> Ainsi, un pic à deux composantes a été observé vers 200 K sur le Kapton<sup>®</sup> hydraté, pic qui est absent des mesures sur le polymère sec.<sup>47,92</sup> Les deux composantes de ce pic ne varie pas de la même façon avec la teneur en eau, ce qui est interprété comme la preuve que chacune de ces composantes se réfère à un type d'eau différent. Des mesures complémentaires, notamment de RMN, sont toutefois nécessaires pour identifier les différents

états de l'eau.<sup>47,92</sup> L'eau influence aussi les mouvements locaux du polymère ce qui est mis en évidence par les mesures diélectriques.<sup>25</sup> Certains utilisent également la modification des propriétés diélectriques de manière quantitative afin de quantifier la teneur en eau et sa diffusion dans le polymère.<sup>26,27</sup>

### *I.1.1.g. Résonance magnétique nucléaire*

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été utilisée afin d'étudier la structure de l'eau absorbée dans les polymères.<sup>9,69,70,92-97</sup> Cette technique permet d'avoir accès à des temps compris entre  $10^{-5}$  et 1 s et ainsi à la réorientation des molécules d'eau. Les différents états de l'eau (eau fortement liée, eau faiblement liée, eau libre) sont accessibles et quantifiables par cette technique. 3 types de RMN peuvent être utilisées pour étudier l'eau, la  $^1\text{H}$ , la  $^2\text{H}$  et la  $^{17}\text{O}$ , les deux dernières étant privilégiées. En effet, elles s'affranchissent de la réponse du polymère et de plus, donnent un spectre mieux résolu. La RMN du  $^{13}\text{C}$  peut également être utilisée mais afin de déterminer l'influence de l'eau sur la structure du polymère.<sup>6,96</sup> Ainsi, il a été mis en évidence par cette technique que l'eau détruisait les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans le poly(vinyl)alcool.<sup>6</sup>

### *I.1.1.h. Dynamique moléculaire*

La dynamique moléculaire (DM) permet par définition d'accéder aux coordonnées et aux trajectoires des atomes au cours des simulations. Elle autorise ainsi une analyse fine des interactions de l'eau dans le système hydraté. La connaissance des trajectoires permet d'étudier les mécanismes élémentaires de diffusion de l'eau comme nous le verrons dans la partie I.3.3.b. Par contre, les temps de simulation sont la plupart du temps insuffisants pour déterminer le coefficient macroscopique de diffusion de l'eau.

### **I.1.2. Des relations structure-diffusivité et structure-solubilité méconnues**

#### *I.1.2.a. Diffusion de l'eau dans les polymères*

La diffusion de l'eau dans les polymères est généralement étudiée à partir de mesures de la masse d'échantillons au cours de l'absorption d'eau ou de sa désorption. Les mesures IR permettent également d'étudier la diffusion de l'eau dans les polymères mais elles ne fournissent aucun renseignement particulier sur les mécanismes de diffusion, et sont exploitées comme les mesures gravimétriques auxquelles elles sont souvent liées par la loi de Beer-Lambert (cf. partie I.1.1.e).

Comme nous l'avons vu dans la partie I.1.1.b, l'exploitation de ces données est réalisée d'après deux modèles : le modèle de Fick et le modèle de Carter et Kibler.<sup>57,58</sup> Le modèle de Fick, qui est le modèle le plus couramment utilisé, ne fournit aucune information sur le mécanisme de diffusion si ce n'est les informations sur lesquelles est basée sa validité. Le modèle dual d'absorption de l'eau apporte, par définition, un supplément d'information étant donné qu'il distingue deux composantes de la diffusion de l'eau, une partie dite « mobile » et une autre dite « liée ». Des corrélations avec les populations d'eau distinguées par mesures RMN ont été réalisées et donnent une approche plus réaliste du sens physique de ces deux populations.<sup>97</sup> Durier a étendu la solution de Carter et Kibler pour une teneur initiale non nulle dans une plaque.<sup>59</sup> Même si ce modèle a donné des résultats satisfaisants permettant d'expliquer la non-équilibre des prises en eau,<sup>97,98</sup> sa lourdeur nuit à son utilisation et l'on se contente la plupart du temps d'approximer les courbes de diffusion par un comportement fickien. Ainsi, les essais gravimétriques sont souvent seulement exploités afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans les polymères suivant l'équation I.23.

Quant à la dynamique moléculaire, si les temps de simulation accessibles sont la plupart du temps insuffisants pour déterminer un coefficient de diffusion de l'eau, elle permet par contre de suivre les trajectoires des molécules d'eau. Ainsi, il a été mis en évidence que

les molécules d'eau diffusaient par saut de site hydrophile en site hydrophile avec une fréquence et une longueur de saut différente d'un polymère à l'autre.<sup>99-106</sup> La théorie de l'état de transition permet notamment de relier quantitativement ce mécanisme aux coefficients macroscopiques de diffusion de l'eau.<sup>107,108</sup>

*I.1.2.b. Absorption de l'eau dans les polymères*

Le Tableau I.1 rapporte les teneurs massiques d'eau  $w$  qui sont absorbées par différents types de polymères en fonction des conditions d'expériences (température  $T$  et humidité relative HR).

**Tableau I.1.** Teneurs massiques en eau  $w$  de polymères en fonction de leurs conditions d'expositions en température  $T$  et en humidité relative HR.

Polymère	T /°C	%HR	w /%	Référence	Polymère	T /°C	%HR	w /%	Référence
PE	23	Amb.	0,00	<sup>109</sup>	PEI	20	100	1,4	<sup>110</sup>
PDMS	30	70	0,04	<sup>111</sup>	BPDA-ODA	25	100	1,5	<sup>112</sup>
PC	24	49	0,15	<sup>113</sup>	PMA	30	92	1,9	<sup>17</sup>
PAN	23	50	0,2	<sup>8</sup>	Nylon 6,10	23	100	3,1	<sup>20</sup>
PEEK	35	100	0,4	<sup>18</sup>	PMDA-PDA	25	100	5,8	<sup>112</sup>
PET	25	100	0,7	<sup>1</sup>	Nylon 6,6	23	100	7,2	<sup>20</sup>
PVC	23	100	1,2	<sup>114</sup>	PVA	Amb.	100	Soluble	<sup>11</sup>
PMMA	20	100	1,3	<sup>110</sup>					

Le comportement des polymères vis-à-vis de l'eau peut être totalement différent. Le polyéthylène n'absorbe quasiment pas d'eau alors que le poly(vinyl alcool) est soluble dans l'eau. De même, les quantités absorbées peuvent considérablement varier dans une même

famille de polymère comme nous pouvons le voir dans la famille des polyimides avec le PEI et le PMDA-PDA dans le Tableau I.1.

Une multitude de travaux ont traité de l'absorption de l'eau par les polymères et ont tenté de l'expliquer. Dans une première partie nous verrons la phénoménologie de l'absorption d'eau dans les polymères étudiée par les différentes techniques exposées dans la partie I.1.1. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux tentatives de quantification de l'absorption de l'eau dans les polymères avec les hypothèses phénoménologiques sur lesquelles reposent ces modèles.

- *Phénoménologie de l'absorption d'eau*

Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que de l'eau peut interagir à la surface de cristaux,<sup>4,5</sup> il est généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase amorphe d'un polymère.

La synthèse des résultats de mesure de densité ou de gonflement de polymères non solubles dans l'eau, en dessous de leur  $T_g$ , indique que la densité d'un système polymère hydraté augmente avec sa teneur en eau. Cela a été vérifié sur le PET,<sup>50</sup> le PMMA,<sup>48</sup> le Kapton<sup>®</sup>,<sup>47,52,55,56,115</sup> des polyamides aromatiques,<sup>46</sup> le PEEK,<sup>49</sup> des résines epoxy,<sup>51,53</sup> la cellulose,<sup>19</sup> le PES,<sup>56</sup> le PSU,<sup>45</sup> et le BTDA-DAPI.<sup>45</sup> L'amidon est un cas particulier car sa densité augmente jusqu'à une teneur massique en eau de 3,71% avant de diminuer.<sup>44</sup> Jamais il n'est fait état d'une réduction du volume, ou contraction, du système polymère hydraté lors de l'absorption d'eau. Hormis Rowe *et al.* qui présentent une variation de densité linéairement dépendante de la teneur en eau,<sup>45</sup> la densité d'un polymère ou son gonflement ne varie généralement pas linéairement avec sa teneur en eau.<sup>46,48,49</sup> Le taux de gonflement par molécule d'eau absorbée, *i.e.* le volume partiel de l'eau, est fonction de la teneur en eau,<sup>51</sup> et systématiquement calculé comme étant inférieur au volume partiel de l'eau liquide, *i.e.* ~30

Å<sup>3</sup>/molécule. Le modèle d'additivité des volumes présenté dans la partie I.1.1.a est donc faux. Par ailleurs, ce modèle ne prévoit que la diminution de la densité des polymères dont la densité à l'état sec est supérieure à celle de l'eau liquide, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Ainsi, ce modèle n'est jamais vérifié sur des polymères à l'état vitreux. D'autre part, le modèle à volume constant, également présenté dans la partie I.1.1.a, est invalidé par l'observation quasi systématique d'un gonflement du polymère lors de sa prise en eau.

La technique des PALS, en déterminant la taille des cavités dans les systèmes hydratés, peut révéler si l'absorption d'eau se fait par remplissage des vides du polymère. Malgré les incertitudes liées au rôle de l'eau sur les PALS,<sup>68</sup> certains auteurs ont utilisé cette technique pour étudier l'évolution des volumes libres, ou plutôt des volumes sondés par les positroniums, sur le PVOH,<sup>6</sup> le PSU,<sup>7</sup> le PAN,<sup>8</sup> le PA6,<sup>67</sup> et les polyamides aromatiques.<sup>46</sup> Ainsi, sur le PVOH, un polymère soluble dans l'eau, Hodge *et al.* observent 3 zones : à faible teneur en eau ( $w < 8$  wt%), la taille des cavités est constante alors qu'elle croît entre 8 et 30 wt% avant de se stabiliser pour  $w > 30$  wt%.<sup>4</sup> Sur le PAN, la taille des cavités croît avec la teneur en eau,<sup>8</sup> alors que sur le PA6, la taille des cavités diminue jusqu'à 50% HR avant de croître.<sup>67</sup> Enfin, Hu *et al.* observent la décroissance des cavités des polyamides aromatiques qui restent vitreux lors de l'absorption d'eau.<sup>46</sup> La dispersion des résultats de PALS ne nous permet pas de distinguer qualitativement une tendance concernant le mécanisme d'absorption de l'eau dans les polymères. Les incertitudes dues à la prise en compte de l'eau expliquent peut-être la dispersion de ces résultats.

Les différentes populations d'eau peuvent être caractérisées par infrarouge comme nous l'avons vu dans la partie I.1.1.e. Toutefois, si tous les auteurs s'accordent à dire que

l'eau est présente dans les polymères sous différentes formes, ou plutôt sous différents modes d'interaction, les auteurs ne s'accordent pas sur la nature de ces interactions, et donc sur la définition des populations. Ainsi, une large gamme de populations est évoquée : l'eau libre, l'eau liée par une liaison hydrogène au polymère, l'eau liée par deux liaisons H au polymère, l'eau formant une liaison H avec le polymère et une liaison H avec une autre H<sub>2</sub>O, ou encore l'eau en clusters. Généralement les auteurs en distinguent 2 ou 3 dans leurs expériences. Les mesures diélectriques et RMN permettent également de distinguer des populations qui sont également identifiées à partir de données subjectives. Ainsi, ces trois techniques, si elles mettent en évidence différentes populations d'eau, ne permettent pas une analyse fine de celles-ci, ni même une identification libre de toute subjectivité.

A partir de l'identification des différents pics en IR ou mesures électriques et de leur évolution avec la teneur en eau dans le polymère, des hypothèses ont été formulées concernant les mécanismes d'absorption de l'eau. Ainsi, par mesures IR, certains auteurs attestent que les rapports entre les concentrations des différentes populations d'eau sont constants.<sup>25,74,76</sup> En d'autres termes, dès les faibles teneurs en eau, toutes les populations sont présentes dans la même proportion que lorsque l'on approche de la saturation du polymère. Mais il est également rapporté dans la littérature que ces proportions évoluent avec la teneur en eau dans le polymère.<sup>47,75,79,92,94,95</sup> Des mesures diélectriques et IR prévoient la présence préférentielle d'eau sous forme de molécule seule interagissant avec le polymère à faible HR, puis sous la forme de clusters d'eau à forte HR.<sup>47,75,92,94,95</sup> On peut cependant noter que certains auteurs rapportent dans des publications différentes,<sup>74-76,79</sup> voire même dans une même publication mais sur des polymères différents,<sup>89</sup> des tendances opposées. Ainsi, il n'est pas véritablement possible de dégager une loi universelle.

Les interprétations des isothermes de sorption au niveau moléculaire ont déjà été développées dans la partie I.1.1.b.

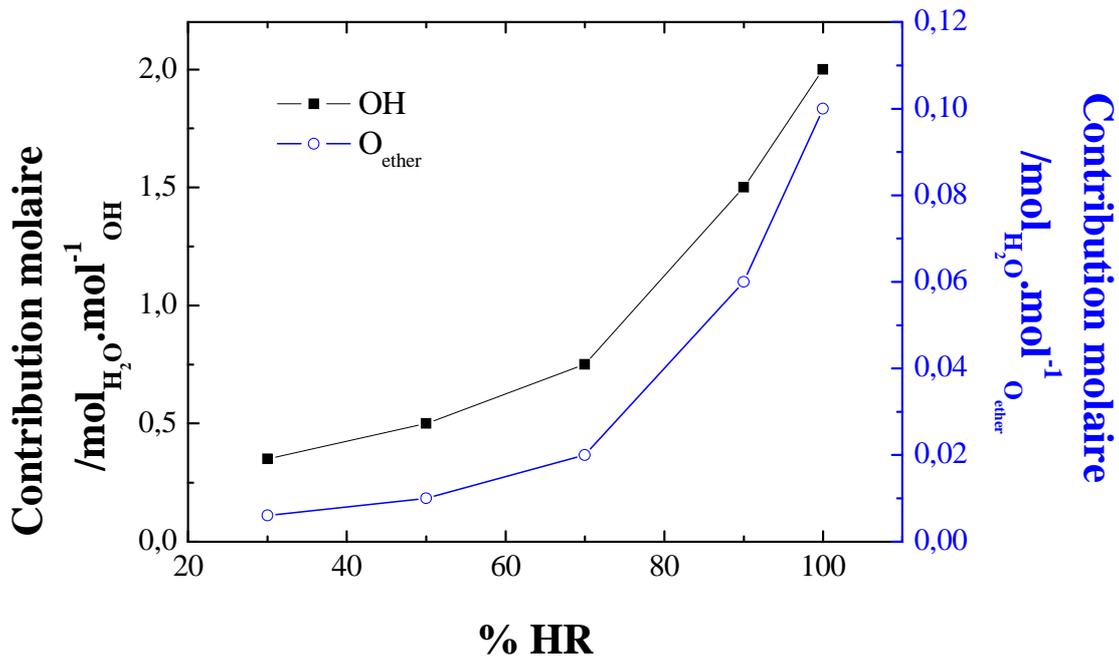
Comme nous le verrons dans le partie I.3.3.b, la dynamique moléculaire permet l'analyse fine des interaction de l'eau dans les systèmes polymères hydratés.

- *Quantification de l'absorption d'eau*

Il est tout d'abord possible d'imaginer une relation entre le volume libre dans le polymère et la solubilité de l'eau. Toutefois, cette hypothèse est invalidée par l'hydrophobie de matériaux ayant un grand volume libre comme les hydrocarbures. De plus, Schult *et al.* montrent sur des polysulfones que la solubilité de l'eau décroît quand la fraction de volume libre (*FFV*) du polymère augmente.<sup>116</sup> Cette approche ignore les interactions eau-polymère qui ont été mises en évidence ci-dessus par les différentes techniques d'analyse sur les systèmes hydratés.

Une autre approche basée sur la comparaison des paramètres de solubilité de Hildebrand a été utilisée afin de prédire la solubilité de l'eau dans les polymères. Toutefois, au vu de la diversité des méthodes permettant de prédire le paramètre de solubilité de Hildebrand, et de la dispersion de leurs résultats (cf. partie I.2.1.a), cette approche ne peut être que semi-quantitative. De plus, elle ne fournit aucune information sur les interactions eau-polymère.

Une approche par une fonction additive molaire dans laquelle est attribuée une valeur d'hydrophilie à chaque élément constitutif de la structure chimique du polymère a également été développée.<sup>117</sup> La Figure I.3 rapporte les contributions molaires de deux groupements en fonction de l'humidité relative relevées dans l'ouvrage de Van Krevelen.<sup>117</sup>

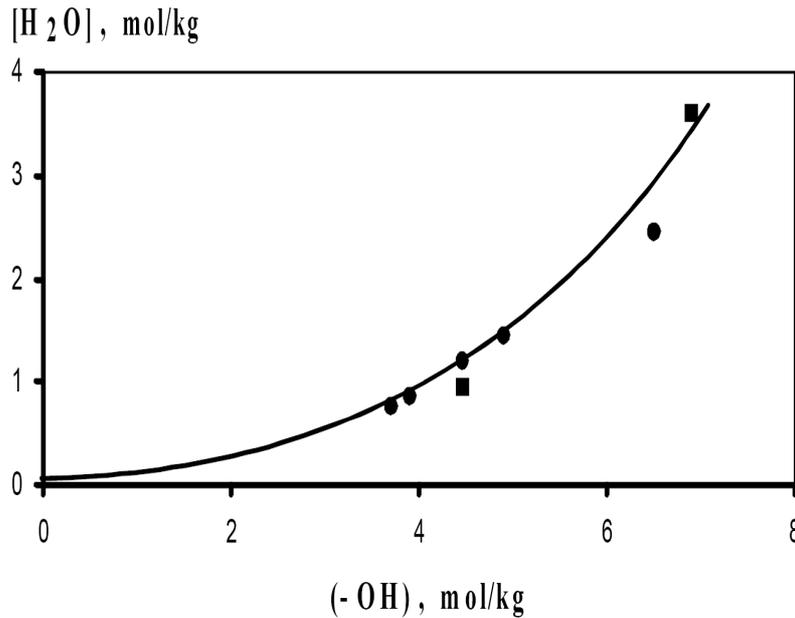


**Figure I.3.** Contributions molaires des groupes structuraux OH et O<sub>ether</sub> à l'absorption d'eau en fonction de l'humidité relative HR à 25°C. Données du Van Krevelen.<sup>117</sup>

Sur la Figure I.3, on s'aperçoit tout d'abord que les contributions sont des nombres non entiers. Ainsi, comment interpréter par exemple la contribution molaire d'un oxygène ether à 100% HR ? 10% seulement des O<sub>ether</sub> interagissent avec l'eau ? Pourquoi ?

De plus, pourquoi la contribution molaire d'un même groupement, autrement dit son hydrophilie, évolue en fonction de l'humidité relative ?

La Figure I.4 rapporte la teneur en eau de polymères ayant pour seul site hydrophile des groupements amino-alcool, en fonction de la concentration en OH de ces polymères.

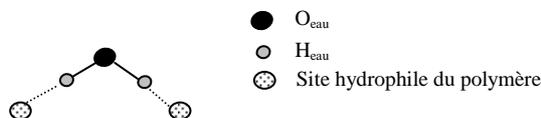


**Figure I.4.** Concentration massique d'eau absorbée en fonction de la concentration en groupement OH dans des polymères n'ayant pour seul site hydrophile que des groupements amino-alcool.<sup>31</sup>

Si la contribution du groupement OH était la même dans tous les polymères, nous devrions observer sur la Figure I.4 une relation linéaire entre la concentration en groupes hydrophiles du polymère et sa concentration massique en eau. Cela n'étant pas le cas, le traitement de l'absorption d'eau par une fonction additive molaire n'est pas satisfaisant.

A partir de l'évolution de l'enthalpie de dissolution de l'eau dans trois polysulfones (le polyéthersulfone PES, le polyphénylsulfone PPSU et le polysulfone PSU) ayant une concentration en groupes hydrophiles  $SO_2$  différente, Gaudichet *et al.* formulent l'hypothèse que toutes les molécules d'eau dans ces polymères sont doublement liées à des sites de polymère, *i.e.* les molécules d'eau forment des « ponts » entre sites hydrophiles du polymère (Figure I.5).<sup>60,62</sup> Cette hypothèse s'appuie notamment sur la non prise en compte d'interactions eau-eau qui résulte de l'interprétation classique d'isothermes de sorption linéaires sur tout le domaine d'activité de l'eau (cf. partie I.1.1.b). Ainsi, Gaudichet *et al.* proposent une relation entre la probabilité d'existence de couples de sites hydrophiles

géométriquement susceptibles d'accueillir une molécule d'eau, et l'enthalpie de dissolution de l'eau dans le polymère.



**Figure I.5.** Une molécule d'eau formant un « pont » entre 2 sites hydrophiles.

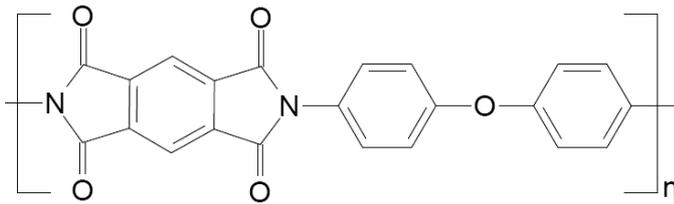
Puffr et Sabenda ont également émis l'hypothèse que les molécules d'eau étaient doublement liées aux sites hydrophiles du nylon 6 aux faibles activités.<sup>118</sup> Certains spectres IR sont également été interprétés en prenant en considération ce type d'eau.<sup>25,74,79</sup> Néanmoins, dans ces cas, les auteurs proposent une coexistence avec d'autres types de populations, écartant ainsi l'hypothèse que toutes les molécules d'eau sont doublement liées. La DM nous permettra de tester cette hypothèse dans les parties IV.1 et V.1.

La DM peut également être directement utilisée afin de déterminer la solubilité d'un pénétrant dans un polymère. Toutefois, comme nous le verrons dans la partie I.4.1.b, aucun auteur n'a, à notre connaissance, rapporté de résultats fiables et précis sur la solubilité de l'eau dans les polymères.

## I.2. Données expérimentales sur le Kapton<sup>®</sup> et les polysulfones

### I.2.1. Kapton<sup>®</sup>

Le Kapton<sup>®</sup> est le nom commercial du polymère formulé par DuPont à partir du poly(pyromellitimide-1,4-diphényl ether) autrement nommé PMDA-ODA. Ce polymère est un polyimide très utilisé dans l'électronique ou les membranes. La Figure I.6 rapporte le motif de répétition du PMDA-ODA.



**Figure I.6.** Motif de répétition du Kapton<sup>®</sup> ou PMDA-ODA.

#### I.2.1.a. *Le polymère sec*

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la masse volumique ( $\rho$ ) et le coefficient volumique de dilatation thermique ( $\alpha_v$ ) sont des grandeurs mesurables expérimentalement qui sont utiles dans la préparation et la validation des modèles moléculaires de polymères secs. Des données déterminées par le calcul à partir de la structure, comme la fraction de volume libre ( $FFV$ ) et le paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\delta$ ), servent également à la validation des modèles. Le Tableau I.2 rapporte des valeurs moyennées de ces données avec leur erreur standard. Les températures de mesure des densités ne sont pas systématiquement spécifiées. Toutefois, étant donné les techniques de mesures (colonne à gradient de densité, flottaison et pycnomètre), les densités relevées ont vraisemblablement été déterminées à des températures

proches de la température ambiante. La même remarque peut être faite quant aux *FFV* relevés.

**Tableau I.2.** Moyennes avec leur erreur standard de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la masse volumique ( $\rho$ ), le coefficient de dilatation thermique volumique ( $\alpha_v$ ) entre 300 et 373K, la fraction de volume libre (*FFV*), et le paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\delta$ ) du Kapton<sup>®</sup>. Les références bibliographiques sont indiquées entre parenthèses.

$T_g$ /K	$\rho$ /g.cm <sup>-3</sup>	$\alpha_v \times 10^4$ /K	<i>FFV</i>	$\delta$ /(J.cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
675 ± 6	1,404 ± 0,004	1,92	0,118 ± 0,004	31 ± 4
(119-123)	(47,90,121,124-129)	(130)	(11,121,126,128,129)	(62,121)

Le Kapton<sup>®</sup> peut présenter une phase cristalline comme cela a pu être mis en évidence par WAXD.<sup>121</sup>

Strictement, les paramètres de solubilité de Hildebrand ne peuvent être déterminés expérimentalement que pour des molécules qui se vaporisent. Il est donc impossible de les déterminer rigoureusement pour les polymères, même si des techniques basées par exemple sur la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores dans les polymères,<sup>110</sup> ou la viscosimétrie<sup>131</sup> ont été utilisées. Toutefois, les auteurs mettent eux-mêmes en garde sur la justesse de leurs mesures.<sup>110,131</sup> C'est pourquoi ont été développées des méthodes d'estimation par le calcul à partir d'hypothèses d'additivité d'incrément molaires propres aux groupements constitutifs de l'unité structurale répétitive. Ainsi les paramètres de solubilité de Hildebrand peuvent être calculés suivant diverses méthodes. Il a ainsi été montré sur le polyimide ODPA-ODA que les valeurs de paramètres de solubilité pouvaient varier entre 21,4 (J.cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> et 27,9 (J.cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> suivant que l'on utilise la méthode d'Hoy,<sup>132</sup> de Fedors,<sup>133</sup> ou d'Hoftyzer-van Krevelen.<sup>117,134</sup> D'autres auteurs ont abouti à des conclusions semblables sur les paramètres de solubilité du polysulfone et des poly(ester imides) en utilisant les méthodes

de Small,<sup>135</sup> Hoy,<sup>132</sup> Van Krevelen<sup>117</sup> et Hansen.<sup>131,136</sup> Le paramètre de solubilité d'un polymère est donc une donnée peu fiable.

*I.2.1.b. Le polymère hydraté*

- *Données moyennes*

La teneur moyenne en eau à saturation du Kapton<sup>®</sup> exposé à 100% HR entre 20 et 25°C ( $w_\infty$ ) et le coefficient de diffusion moyen ( $D$ ) de l'eau entre 23°C et 30°C sont rapportés dans le Tableau I.3.  $w_\infty$  est calculé suivant l'équation I.28.

$$w_\infty = \frac{m_{hyd} - m_{sec}}{m_{sec}} = \frac{m_{eau}}{m_{sec}} \quad (\text{eq.I.28})$$

Où  $m_{hyd}$  est la masse du polymère hydraté

$m_{sec}$  est la masse du polymère sec

$m_{eau}$  est la masse d'eau absorbée

**Tableau I.3.** Moyenne de pourcentages massiques en eau à 100% HR ( $w_\infty$ ) et moyenne de coefficients de diffusion ( $D$ ) de l'eau dans le Kapton<sup>®</sup> avec leur erreur standard. Les références bibliographiques sont indiquées entre parenthèses.

$w_\infty$ /% wt	$D \times 10^8 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
2,9 ± 0,1	0,27 ± 0,07
(26,47,92,94,112,122,137-140)	(26,95,112,137-139,141,142)

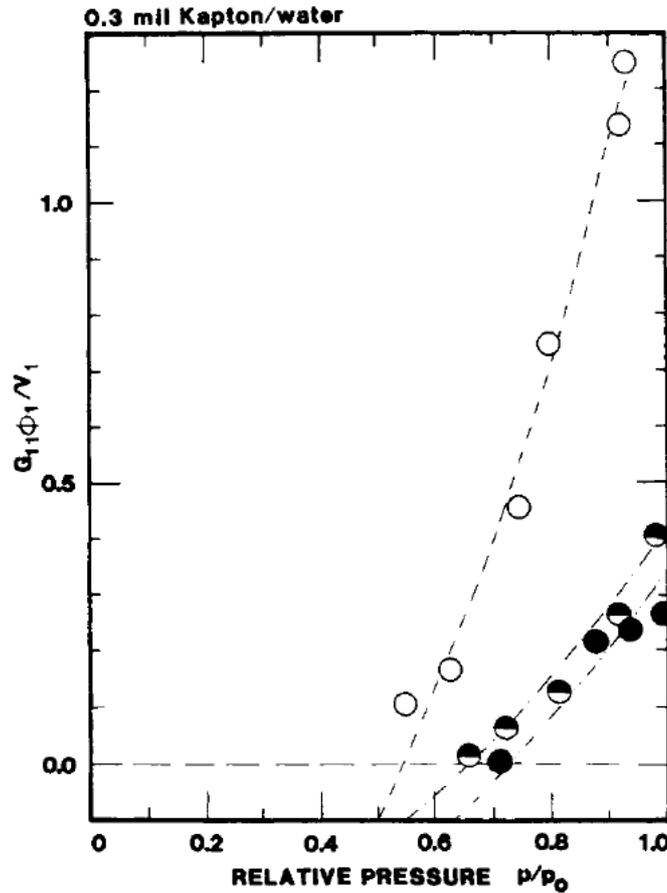
Okamoto *et al.* montrent une réelle différence entre le coefficient de diffusion de l'eau dans le PMDA-ODA ( $\sim 1,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 50°C) et dans le Kapton<sup>®</sup> H ( $\sim 0,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 50°C). De même ils montrent une différence au niveau de la solubilité de l'eau à 50°C entre le PMDA-ODA ( $9 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$  soit  $\sim 4,8 \text{ wt\%}$  d'eau à 100% HR) et le Kapton<sup>®</sup> H ( $5,5 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$  soit  $\sim 2,9 \text{ wt\%}$  d'eau à 100% HR). Ils expliquent ces différences

par la présence d'une phase cristalline dans le Kapton<sup>®</sup> H, alors que le PMDA-ODA est complètement amorphe.<sup>121</sup>

- *Isothermes de sorption, clusters d'eau*

L'arrangement des molécules d'eau dans le Kapton<sup>®</sup> n'a pas été clairement établi. Les résultats et interprétations des isothermes de sorption divergent. Ainsi, à faibles activités, certains auteurs évoquent un mode dual d'absorption de l'eau,<sup>121,143-146</sup> alors que d'autres rapportent une quasi-linéarité des isothermes.<sup>47,122,142,147,148</sup> A fortes activités, les isothermes sont considérées linéaires par certains auteurs<sup>121,122,142,147,148</sup> alors que d'autres observent une courbure positive.<sup>47,143-146,149</sup> Cette non linéarité a été interprétée en utilisant les équations dérivées de la théorie de Zimm et Lundberg<sup>61</sup> comme la preuve de la présence de clusters d'eau dans le polymère (Figure I.7 et partie I.1.1.b).<sup>143,144,149</sup> Les auteurs indiquent que les clusters sont créés à plus faible activité lorsque la température augmente.<sup>143</sup> Il est important de rappeler qu'une isotherme de sorption linéaire indique que la solubilité de l'eau ( $S$ ) dans le polymère est constante quelle que soit la teneur en eau dans le polymère ( $w$ ), alors qu'une courbure indique une dépendance de la solubilité de l'eau avec  $w$ .

Il a également été rapporté que l'histoire du polymère avait une influence sur la forme de l'isotherme de sorption. Ainsi, un échantillon de Kapton<sup>®</sup> présentant une courbure positive aux fortes activités perdrait, de par des modifications chimiques, cette caractéristique lors de son vieillissement.<sup>144</sup>



**Figure I.7.** Formation de clusters en fonction de la pression relative en eau à 30 (●), 45 (◐) et 60°C (○). La fonction  $\Phi_1 G_{11}/V_1$  est interprétée comme étant une indication du nombre de molécules d'eau au-dessus du nombre moyen déduit de la concentration en eau du polymère (cf. partie I.1.1.b). Ainsi, les valeurs de  $\Phi_1 G_{11}/V_1$  supérieures à 0 sont interprétées comme des preuves de l'existence de clusters d'eau.<sup>143</sup>

Des études expérimentales par mesures diélectriques,<sup>47,92</sup> RMN<sup>92,94,95</sup> et infrarouges ATR<sup>77,90,149</sup> sur du Kapton® hydraté suggèrent également la présence de clusters d'eau à de faibles activités. Toutefois ces études sont basées sur des interprétations des réponses du matériau. Ainsi, en infrarouge ATR, Buchhold *et al.*<sup>54</sup> interprètent des spectres pourtant semblables aux spectres de Musto *et al.*<sup>77,149</sup> par l'absence d'interactions préférentielles entre l'eau et les sites polaires. Ceci démontre de la subjectivité des interprétations de spectres.

- Solubilité de l'eau

Les isothermes de sorption rapportent la concentration en eau dans le polymère en fonction de l'activité de l'eau ou de l'humidité relative, *i.e.* la concentration en eau dans la phase en équilibre avec le polymère. Ces données sont donc convertibles en densité de molécules d'eau dans un volume de polymère  $\rho_{eau}^{polymère}$ , et en densité de molécules d'eau dans un volume d'eau en phase vapeur  $\rho_{eau}^{gaz}$ .

Le développement des équations portant sur la solubilité dans la partie III.1.2 donne l'équation I.29 comme équivalence entre le rapport de ces densités et l'énergie d'insertion d'une molécule d'eau supplémentaire dans le polymère, énergie pouvant être déterminée par DM. Ainsi le potentiel chimique en excès de l'eau dans le polymère  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  s'exprime par

$$\text{la relation : } \mu_{eau}^{ex\ polymère} = -k_B T \ln \left\langle \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_v \approx k_B T \ln \left( \frac{\rho_{eau}^{polymère}}{\rho_{eau}^{gaz}} \right) \quad (\text{eq.I.29})$$

$\rho_{eau}^{gaz}$  est la densité en molécules d'eau par unité de volume dans le milieu en équilibre avec le polymère et peut être déduite de l'activité de l'eau ( $a$ ) ou de l'humidité relative ( $HR$ ) de ce milieu d'après la loi des gaz parfaits appliquée à l'eau :

$$\rho_{eau}^{gaz} = \frac{N}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{P_{sat} \cdot HR}{RT} = \frac{P_{sat} \cdot a}{RT} \quad (\text{eq.I.30})$$

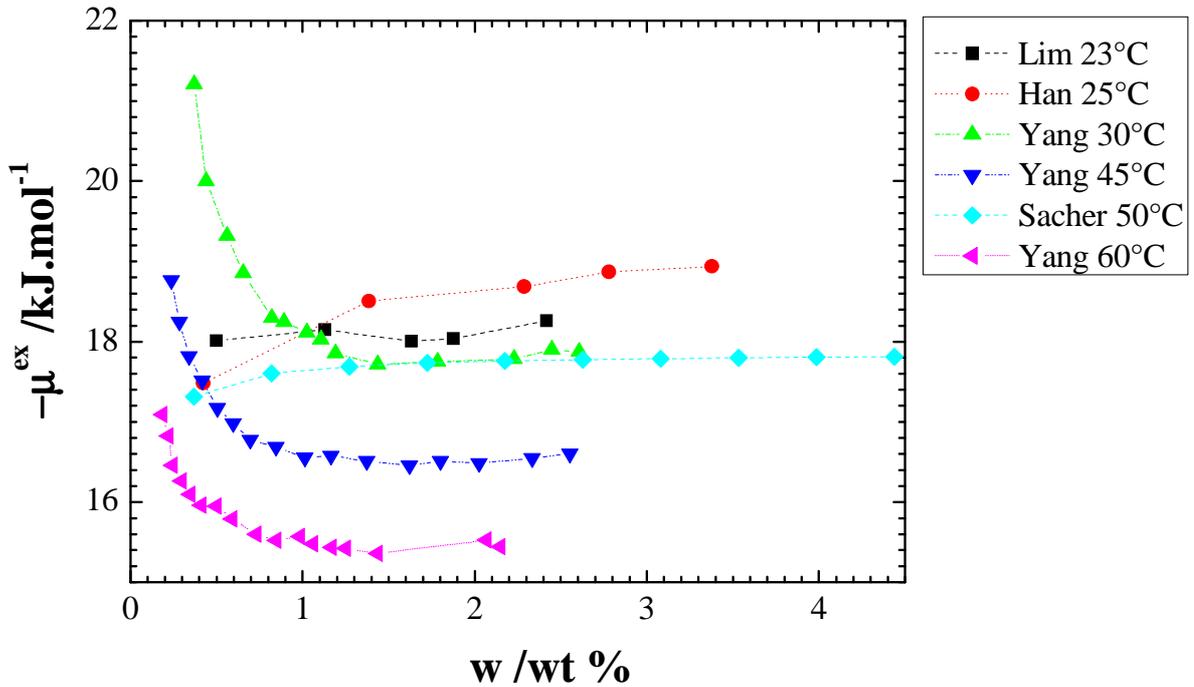
Où  $p_{sat}$  est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T calculée suivant l'équation de Goff et Gratch (équation I.17)

$\rho_{eau}^{polymère}$  peut notamment être calculée à partir de la teneur massique en eau  $w = \frac{m_{eau}}{m_{sec}^{polymère}}$  dans

le polymère d'après l'équation :

$$\rho_{eau}^{polymère} = \frac{w \rho_{sec}^{polymère}}{M_{H_2O}} \quad (\text{eq.I.31})$$

Ainsi, la Figure I.8 rapporte les isothermes de sorption du Kapton<sup>®</sup> sous la forme  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  en fonction de la teneur massique en eau.



**Figure I.8.** Potentiels chimiques en excès  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  de l'eau dans le Kapton<sup>®</sup> en fonction de la teneur en eau dans le polymère. Les données ont été traitées à partir des isothermes de sorption publiées (voir texte).<sup>47,137,143,147</sup>

Sur la Figure I.8, on remarque que  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$ , et donc la solubilité de l'eau, diminue quand la température augmente. De plus, si les isothermes de sorption étaient linéaires,  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  devrait être une constante. Ici on s'aperçoit qu'aux très faibles teneurs en eau,  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  décroît exponentiellement avec  $w$ , avant de se stabiliser pour des teneurs en eau dans le polymère élevées. Ces observations sont en accord avec une absorption de type Langmuir, où les premières molécules sont absorbées sur les sites les plus hydrophiles, impliquant ainsi de fortes interactions eau-polymère.

- *Dépendance  $D = f(w)$*

Les coefficients de diffusion de l'eau dans le Kapton® évoluent en fonction de la teneur en eau déjà présente dans le polymère. Toutefois, il n'y a pas une tendance clairement établie. En effet, certains auteurs avancent une dépendance si faible qu'elle est masquée par l'erreur expérimentale,<sup>137</sup> d'autres, que le coefficient de diffusion augmente aux faibles activités avant de se stabiliser,<sup>121</sup> d'autres encore que la diffusivité augmente aux faibles activités avant d'atteindre une valeur maximale et de diminuer,<sup>143,147</sup> d'autres enfin que la diffusivité augmente sur tout le domaine d'activité de l'eau.<sup>142</sup> L'interprétation des données par Sacher et Susko<sup>147</sup> semble erronée tant la différence entre les coefficients de diffusion rapportés est faible. Yang *et al.* interprètent la diminution de la diffusivité aux fortes activités par la présence de clusters d'eau,<sup>143</sup> alors que Hubbell *et al.* réfutent l'hypothèse que l'augmentation de la diffusivité aux fortes activités soit due à la plastification du Kapton®.<sup>142</sup>

- *Dépendance  $\rho = f(w)$*

Au cours de la prise en eau, la densité du polymère évolue également. Dans le cas du Kapton®, les mesures de densité de Lim *et al.* ont montré que le polymère avait une expansion volumique de 2,5% lors d'une absorption d'eau de 2,85 wt% à 23°C.<sup>47</sup> Il est important de souligner que l'expansion due à l'eau ou à la température dans un film est anisotrope.<sup>52,54,130</sup> Ainsi, il est difficile de trouver une correspondance entre des coefficients d'expansion volumique et linéaire, et donc important de préciser le sens pour lequel est calculé ce coefficient (cf. partie I.1.1.a). Ainsi, des coefficients d'expansion linéaire dans le plan du film ont été mesurés égaux à  $2,3 \times 10^{-5}$  /%HR à 23°C et  $3,2 \times 10^{-5}$  /%HR,<sup>52,55</sup> et le coefficient d'expansion dans l'épaisseur est donné égal à  $7,1 \times 10^{-5}$  /%HR à 22°C.<sup>56</sup> On constate ici que les films gonflent de façon privilégiée dans l'épaisseur. On peut également préciser qu'il

existe une anisotropie entre les directions dans le plan du film, mais elles sont moins importantes et nous n'en tiendrons donc pas compte ici.<sup>52</sup> Des mesures de dilatométrie ont été effectuées sur du Kapton® à 21°C et sont rapportées Figure I.9.<sup>115</sup> Sur la Figure I.9, la pression partielle en eau au dernier point est 0,022 bar alors que la pression de vapeur saturante de l'eau à 21°C est de ~0,025 bar. Ce point correspond donc à ~90% HR. Ainsi, on relève un gonflement volumique de 0,7% à ~90% HR, soit un coefficient d'expansion hygroscopique de  $\sim 8 \times 10^{-5} / \%HR$ . Toutefois, le gonflement ne varie pas linéairement avec la teneur en eau.

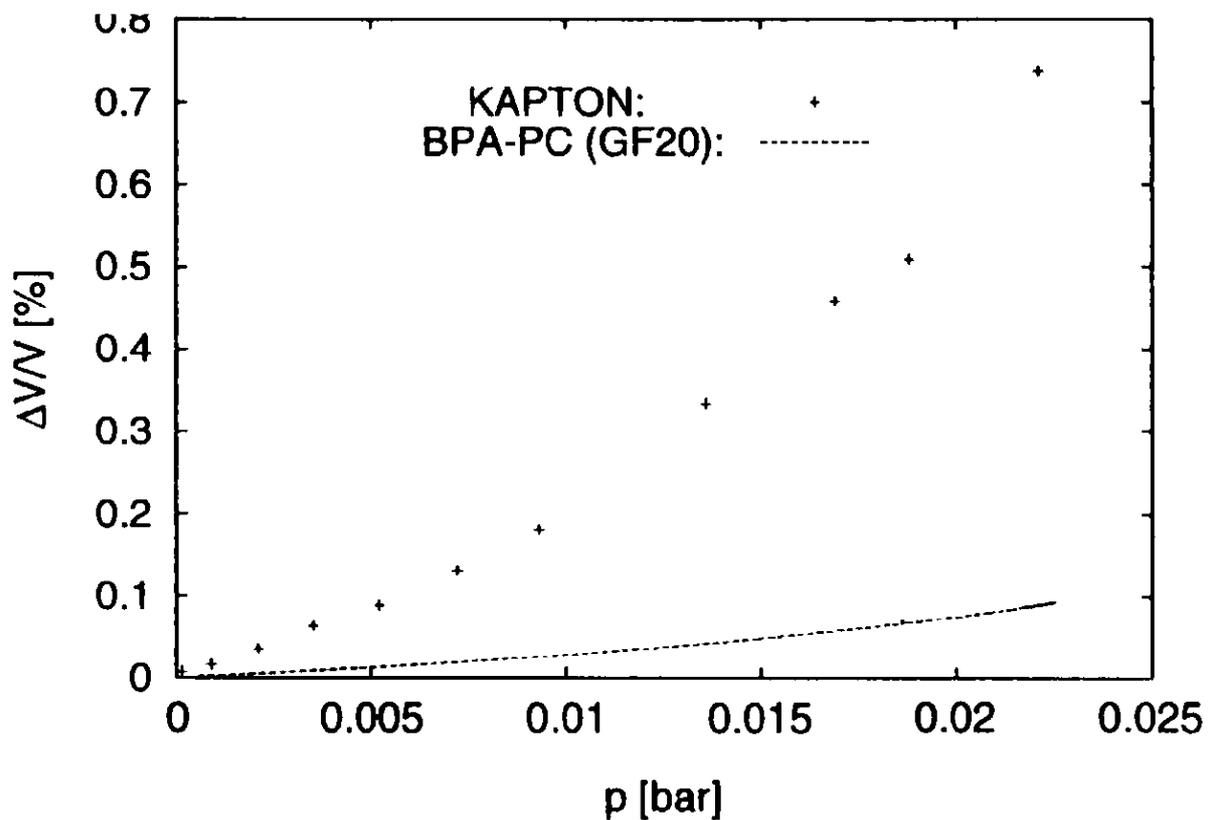


Figure I.9. Gonflement du Kapton® et du bisphénol A polycarbonate avec la pression partielle d'eau à 21°C.<sup>115</sup>

Un gonflement non linéaire a également été observé sur d'autres polymères comme le bisphénol A polycarbonate et a été attribué à la formation de clusters d'eau.<sup>150</sup>

Le Kapton<sup>®</sup> est donc un polymère qui gonfle avec la prise en eau. On peut rapporter le changement relatif en densité au changement en volume suivant l'équation :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{eq.I.32})$$

Si la variation massique du polymère ( $\frac{\Delta m}{m}$ ) est supérieure à sa variation volumique ( $\frac{\Delta V}{V}$ ), le polymère voit sa densité augmenter. Le Kapton<sup>®</sup> absorbant en moyenne 2,9 wt % d'eau à 100% HR (Tableau I.3) et ayant un gonflement volumique de ~0,7% à 100% HR, sa densité augmente de ~2,2%.

*I.2.1.c. Les gaz dans le Kapton<sup>®</sup>*

- *Diffusion et solubilité*

Le Tableau I.4 rapporte les moyennes de coefficients de diffusion et de solubilité de divers gaz relevés dans la littérature pour le Kapton<sup>®</sup>.

**Tableau I.4.** Moyennes, avec leur erreur standard, des coefficients de diffusion et de solubilité du dioxygène, du dioxyde de carbone, du diazote et du méthane à 35°C dans le Kapton<sup>®</sup>.<sup>128,129,151,152</sup>

	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$D \times 10^8$ en cm <sup>2</sup> /s	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,13 ± 0,06	0,03 ± 0,01
$S$ en cm <sup>3</sup> (STP).cm <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup>	0,3 ± 0,1	3,1 ± 0,5	0,24 ± 0,06	0,7 ± 0,2

Nous avons montré dans le Tableau I.3 que l'absorption massique d'eau dans le Kapton<sup>®</sup> à 100% HR entre 20 et 25°C avait pour valeur  $w_\infty \sim 2,9$  wt%. D'après l'équation de Goff et Gratch (équation I.17) nous pouvons estimer la pression de vapeur saturante à 20 et 25°C,

$$p_{sat}^{20^\circ C} = 0,023 \text{ atm et } p_{sat}^{25^\circ C} = 0,031 \text{ atm.}$$

Le coefficient de solubilité  $S_C$  et la teneur en eau d'un polymère  $w_\infty$  sont liés par l'équation:

$$S_C = \frac{w_\infty(T)RT^0}{M_{H_2O}P^0} \frac{\rho_{pol}(T)}{P_{sat}(T)} \cdot 10^6 \quad (\text{eq.I.33})$$

Avec  $S_C$  est le coefficient de solubilité en  $\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$

$w_\infty(T)$  est la teneur massique en eau à saturation à la température T (cf. équation I.28)

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,31451 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T^0$  est la température standard ( $273,15 \text{ K}$ )

$\rho_{pol}(T)$  est la densité du polymère sec à T en  $\text{g.cm}^{-3}$

$M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau en  $\text{g.mol}^{-1}$

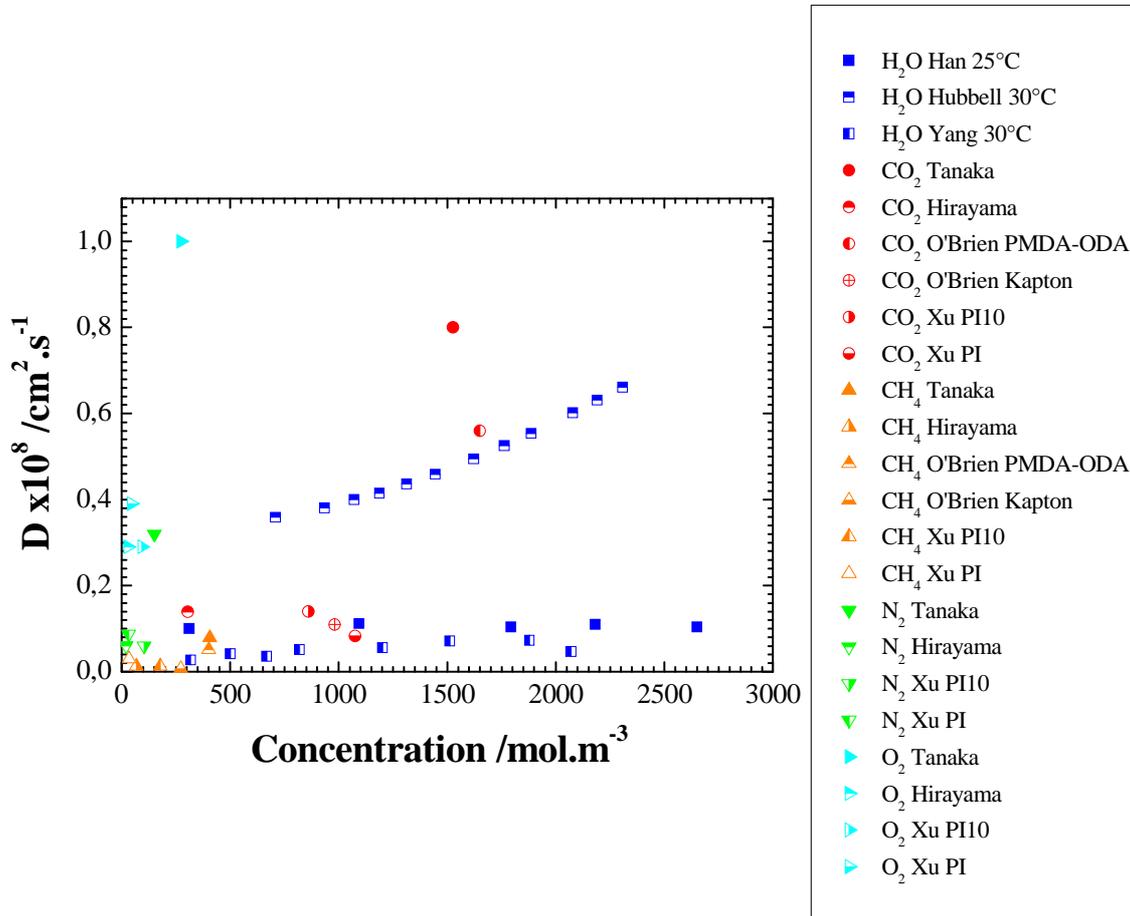
$P^0$  est la pression standard ( $101325,01 \text{ Pa}$ )

$P_{sat}(T)$  est la pression de vapeur saturante de l'eau à T (cf. équation I.17)

Dans l'équation I.33,  $\frac{w_\infty(T)RT^0}{M_{H_2O}P^0}$  est le volume de pénétrant solubilisé (en  $\text{m}^3$ ) dans des conditions standard de température et de pression dans 1 g de polymère. Le facteur  $10^6$  permet de convertir ce volume en  $\text{cm}^3$ .

D'après l'équation I.33 et le Tableau I.3, le coefficient de solubilité de l'eau dans le Kapton<sup>®</sup> entre 20 et 25°C est de l'ordre de  $\sim 2000 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ , soit  $0,04 \text{ g.cm}^{-3}$ . Si on considère que la teneur en eau à saturation du Kapton<sup>®</sup> à 35°C est égale à celle relevée entre 20 et 25°C,  $S(35^\circ\text{C}) \sim 1000 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ . La comparaison des valeurs de solubilité montre donc que l'eau est beaucoup plus soluble que les autres gaz dans le Kapton<sup>®</sup>. En ce qui concerne la diffusion, la comparaison des Tableaux I.3 et I.4 montre que les coefficients de diffusion de l'eau, du dioxygène et du dioxyde de carbone sont du même ordre de grandeur. Afin de pouvoir comparer les coefficients de diffusion des gaz avec ceux de l'eau, nous avons rapporté sur la Figure I.10 les coefficients de diffusion en fonction de la

concentration en pénétrants dans le polymère. Cette concentration est déduite de la solubilité du pénétrant et des conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les expériences.



**Figure I.10.** Valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et de gaz en fonction de la concentration en pénétrants dans le polymère. Les coefficients de diffusion des gaz ont été déterminés à 35°C,<sup>128,129,151,152</sup> alors que ceux de l'eau l'ont été à 25 ou 30°C.<sup>137,142,143</sup>

La solubilité de l'eau étant beaucoup plus importante que celle des gaz, les expériences sont réalisées avec des pressions en gaz de plusieurs atmosphères, alors que les expériences avec l'eau sont réalisées à pression atmosphérique, et donc avec une pression partielle d'eau très faible. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure I.10, les coefficients de diffusion sont déterminés pour des concentrations en gaz et en eau similaires. On remarque également que

les coefficients de diffusion sont très différents d'une publication à une autre. Il est de ce fait difficile de véritablement classer les pénétrants en fonction de leur coefficient de diffusion. Globalement, nous observons que les coefficients de diffusion de tous ces gaz et de l'eau sont du même ordre de grandeur.

Les isothermes de sorption des gaz dans les polymères vitreux sont couramment modélisées par le mode dual d'absorption du fait de leur concavité aux faibles pressions et de leur linéarité ensuite.<sup>153-164</sup> Ce modèle prend en compte l'existence de deux populations de pénétrant, une première représentant le pénétrant dissous dans le polymère et l'autre le pénétrant remplissant les vides existant dans le polymère. Ce modèle s'applique également aux gaz dans le Kapton<sup>®</sup>,<sup>154,155,161</sup> ce qui n'est pas le cas de l'eau comme nous l'avons vu dans la partie I.2.1.b.

- *Gonflement*

Les gaz entraînent également un gonflement du polymère. Le gonflement varie non linéairement avec la concentration en gaz dans le polymère.<sup>150</sup> Ce gonflement est donné égal à ~0,2% pour 9,85 cm<sup>3</sup>(STP).cm<sup>-3</sup> de CO<sub>2</sub> (soit un volume partiel de ~8 Å<sup>3</sup> pour une molécule de CO<sub>2</sub>) à 21°C.<sup>150</sup>

### I.2.2. Polysulfones

Trois polymères d'une même famille structurale ont été considérés afin d'identifier certaines caractéristiques de l'absorption d'eau. Le polyéthersulfone (Figure I.11), le polyphénylsulfone (Figure I.12) et le polysulfone (Figure I.13) sont trois polymères d'une même famille structurale.

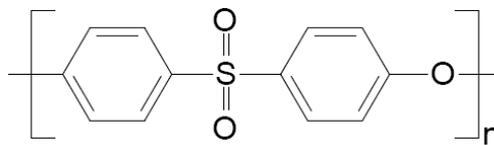


Figure I.11. Motif de répétition du polyéthersulfone (PES).

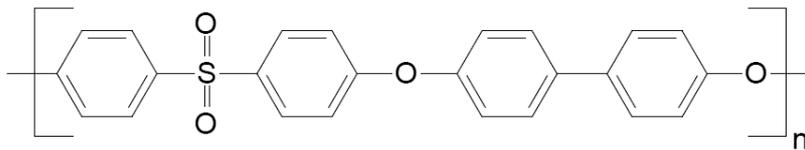


Figure I.12. Motif de répétition du polyphénylsulfone (PPSU).

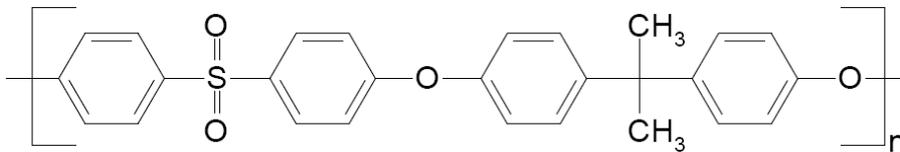


Figure I.13. Motif de répétition du polysulfone (PSU).

#### I.2.2.a. Les polymères secs

Le Tableau I.5 rapporte les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), les masses volumiques mesurées pour des températures proches de la température ambiante ( $\rho$ ), les

coefficients linéaires de dilatation thermique ( $\alpha_l$ ), les fractions de volume libre ( $FFV$ ) à des températures voisines de la température ambiante et les paramètres de solubilité de Hildebrand ( $\delta$ ) du PES, du PPSU et du PSU.

**Tableau I.5.** Moyennes avec leur erreur standard de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la masse volumique ( $\rho$ ), le coefficient de dilatation thermique linéaire ( $\alpha_l$ ), la fraction de volume libre ( $FFV$ ), et le paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\delta$ ) du PES, PPSU et PSU. Les références bibliographiques sont indiquées entre parenthèses.

	$T_g$ /K	$\rho$ /g.cm <sup>-3</sup>	$FFV$	$\alpha_l \times 10^5$ /K	$\delta$ /(J.cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
PES	497 ± 2 (12,116,156,165-172)	1,370 ± 0,000 (156,165,167,170,172,173)	0,150 ± 0,001 (12,116,166,167)	5,3 ± 0,3 (170,174)	24 ± 1 (110,175-177)
PPSU	497 ± 3 (167,170,178)	1,291 ± 0,001 (153,170)	0,154 (167)	5,5 (170)	21,6 (177)
PSU	459 ± 1 (7,12,13,116,153,156,16 2,165,170-172,178-181)	1,238 ± 0,001 (7,45,153,156,162,170,172,173, 179,180,182-184)	0,154 ± 0,003 (7,12,13,116,153,162 ,179,180)	5,1 (170)	20,9 ± 0,4 (117,131,170,177)

Comme exposé dans la partie I.2.1.a, on peut une nouvelle fois faire la remarque que les paramètres de solubilité sont des données peu fiables variant suivant la technique de détermination ou la méthode de calcul. Ainsi, Merdas rapporte des valeurs allant de 21,3 à 28 (J.cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> pour le PES,<sup>110</sup> alors que Pospiech *et al.* rapportent des valeurs comprises entre 17,38 et 21,79 (J.cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> pour le PSU.<sup>131</sup> Les polysulfones sont des polymères amorphes.<sup>153,168,170,174,181,185,186</sup> Les coefficients de dilatation thermique donnés ont été mesurés entre 243 et 303K,<sup>170</sup> et à 292K.<sup>174</sup> Toutefois, étant donné que nous sommes bien en-deça de la température de transition vitreuse de ces polymères, nous considérerons en première approximation que ce coefficient caractérise la dilatation entre 300 et 373K.

*1.2.2.b. Les polymères hydratés*

- *Données moyennes*

La teneur en eau moyenne à saturation du Kapton<sup>®</sup> exposé à 100% HR entre 20 et 50°C ( $w_{\infty}$ ) et le coefficient de diffusion moyen ( $D$ ) de l'eau entre 23°C et 50°C sont rapportés dans le Tableau I.6.

**Tableau I.6.** Moyenne de pourcentages massiques en eau à 100% HR ( $w_{\infty}$ ) et moyenne de coefficients de diffusion ( $D$ ) de l'eau dans le PSU avec leur erreur standard. Les références bibliographiques sont indiquées entre parenthèses.

	$w_{\infty}$ /% wt	$D \times 10^8 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
PES	2,0 ± 0,1 (12,62,165,166,170,174,187)	8 ± 4 (62,165,166,188)
PPSU	1,1 ± 0,0 (62,170)	24 (62)
PSU	0,7 ± 0,1 (7,12,13,45,62,165,170,182,187)	9 ± 4 (7,13,45,62,165,182)

La valeur de coefficient de diffusion rapportée pour le PPSU dans le Tableau I.6 est très supérieure à celles du PES et du PSU. Toutefois, cette valeur ne provient que d'un seul auteur, auteur dont les données sur le PES et le PSU sont  $D_{H_2O}^{PES} = 20,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{H_2O}^{PSU} = 32,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 50°C.<sup>62</sup> Ainsi, on ne peut pas conclure d'après cette donnée que la diffusion de l'eau est plus rapide dans le PPSU que dans les autres polymères.

Robertson<sup>7</sup> a utilisé les PALS pour suivre la variation du volume libre du PSU en fonction de sa teneur en eau dans des conditions atmosphériques. Il observe une diminution

de la taille des cavités. Les valeurs rapportées sont toutefois très peu différentes et comme exposé dans la partie I.1.1.c, il est difficile de savoir si ces informations concernent la matrice polymère ou le système hydraté.

- *Isothermes de sorption et clusters d'eau*

Les différentes études ne s'accordent pas toutes sur la forme des isothermes de sorption. Ainsi, les isothermes de sorption du PES peuvent être considérées comme totalement linéaires,<sup>62</sup> en tout cas aux incertitudes près,<sup>169,188</sup> ou ayant une concavité à faible activité,<sup>165</sup> ou même présentant à la fois une concavité négative à faible activité et une concavité positive aux fortes activités.<sup>166</sup> Enfin certains auteurs ne se prononcent pas sur la forme des isothermes.<sup>187</sup> La différence entre les différentes isothermes de sorption est très faible, d'où ces différences d'interprétations. L'observation des différentes isothermes conduit à la conclusion que l'isotherme du PES présente une faible concavité aux faibles activités et une faible concavité positive aux fortes activités. Il faut noter que si l'écart à la linéarité se manifeste aux activités supérieures à 0,9, on peut l'attribuer à des problèmes de condensation de l'eau en surface des échantillons.

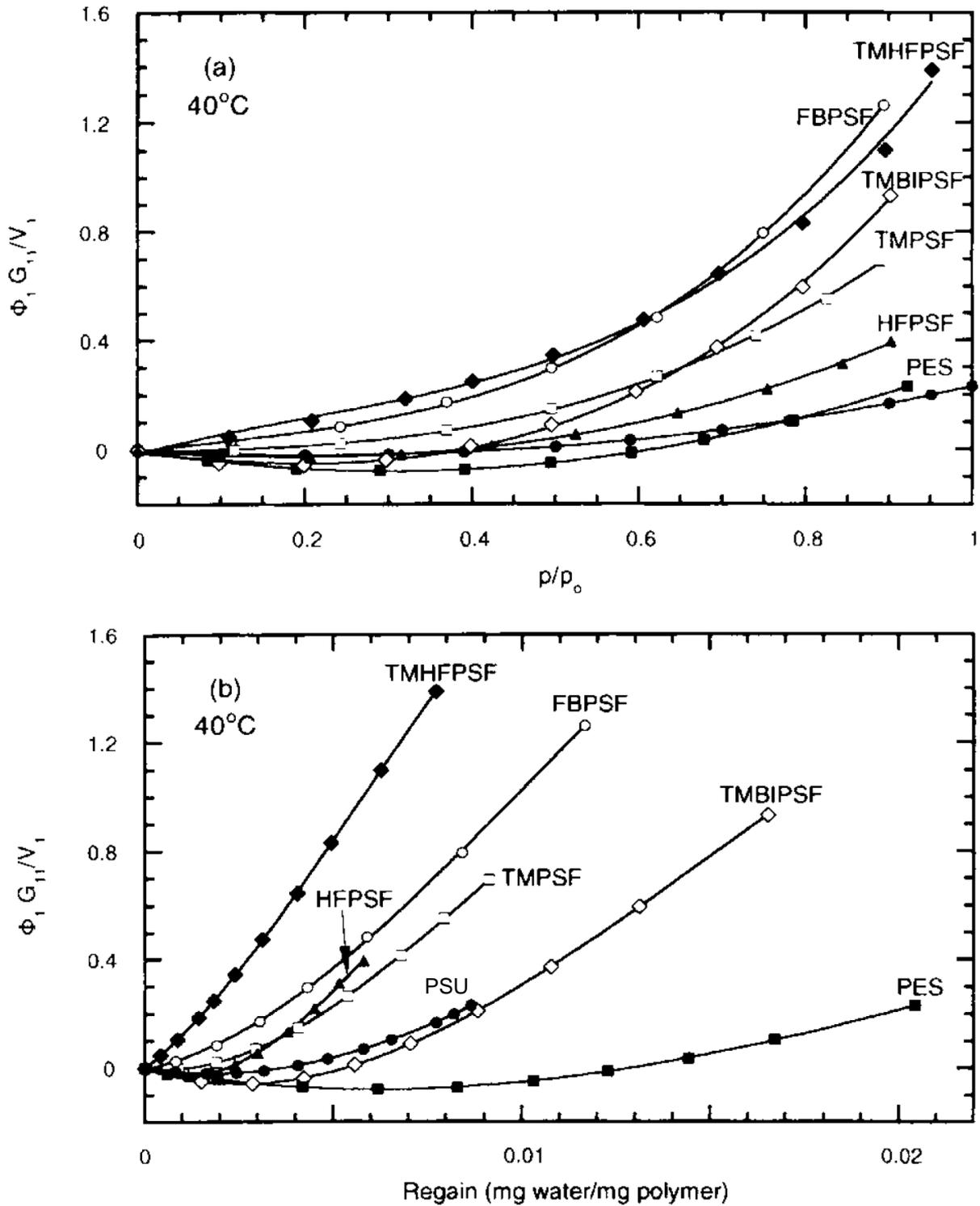
Les interprétations sont plus cohérentes sur le PSU où il est généralement conclu que l'isotherme de sorption est linéaire,<sup>45,62,165,187</sup> même si d'autres interprétations comme la concavité à faible activité et l'augmentation non linéaire pour les fortes activités sont également avancées.<sup>13</sup> L'observation des différentes isothermes nous conduit à privilégier l'interprétation basée sur la linéarité totale de l'isotherme du PSU.

L'isotherme de sorption du PPSU est considérée par Gaudichet comme linéaire.<sup>62</sup>

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que les isothermes ne sont pas modifiées entre 30 et 60°C pour le PES,<sup>165,166,188</sup> et 30 et 50°C pour le PSU.<sup>13</sup> Certains auteurs font également état de l'existence d'une hystérésis entre les isothermes obtenues en absorption et en

désorption,<sup>13,45,166</sup> même si elle semble être moins marquée pour le PSU.<sup>13</sup> D'après les données de Schult *et al.* qui étudient des mélanges PSU/PVP et PES/PEOX, il semble que plus un polymère est hydrophile et plus il est sujet à cette hystérésis.<sup>13,166</sup> Ils expliquent cette hystérésis par la création d'un volume libre lors de l'absorption, volume qui n'a pas le temps de se relaxer lors de la désorption.<sup>13,166</sup> D'après Rowe *et al.*, cette hystérésis disparaît si le polymère est préalablement exposé pendant une longue période à une forte humidité.<sup>45</sup> De plus, les mêmes auteurs montrent une différence entre les isothermes de sorption d'un PSU recuit et celle d'un PSU sans traitement thermique.<sup>45</sup> Comme montré pour le Kapton<sup>®</sup>, il semble donc que l'histoire du polymère ait une influence sur la forme de l'isotherme de sorption.

Schult *et al.* ont traité leurs données d'après la théorie des clusters de Zimm et Lundberg exposée en partie I.1.1.b.<sup>116</sup> Leurs résultats pour le PES et le PSU sont rapportés sur la Figure I.14.

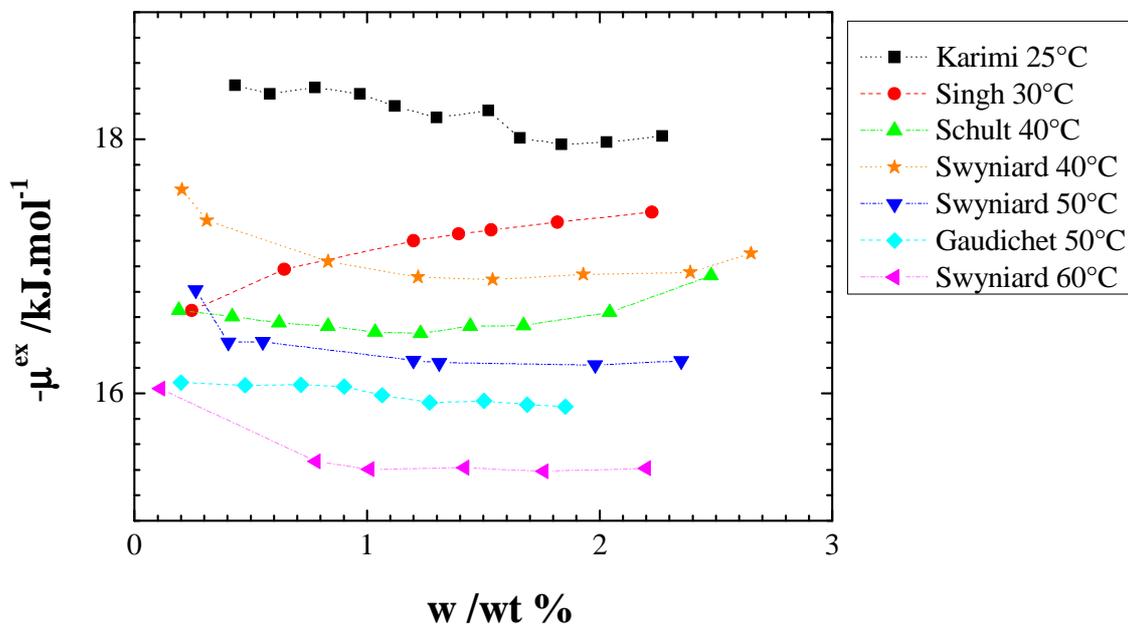


**Figure I.14.** Formation de clusters en fonction de (a) l'activité et (b) la teneur en eau à 40°C. La fonction  $\Phi_1 G_{11}/V_1$  est une indication du nombre de molécules d'eau au-dessus du nombre moyen déduit de la concentration en eau du polymère (cf. partie I.1.1.b). Les valeurs de  $\Phi_1 G_{11}/V_1$  supérieures à 0 sont interprétées comme des preuves de l'existence de clusters d'eau.<sup>116</sup>

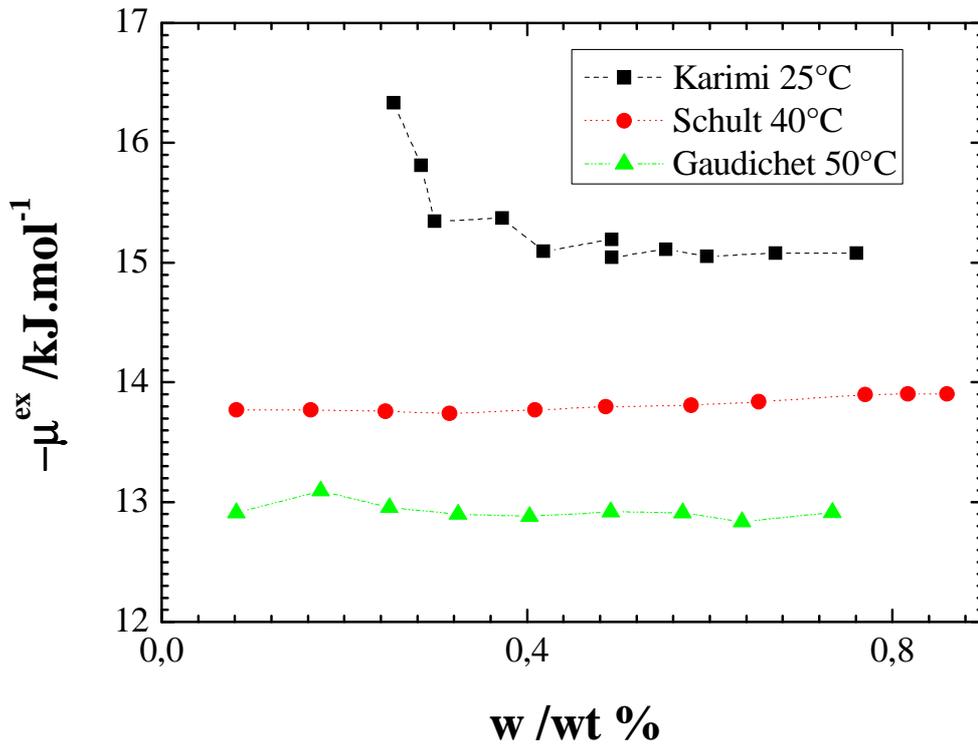
Les valeurs négatives de  $\Phi_1 G_{11}/V_1$  sont interprétées par Schult *et al.* comme provenant de la non prise en compte dans les équations de Zimm et Lundberg de la concavité négative des isothermes de sorption.<sup>116</sup> Schult *et al.* indiquent que le PSU présente des clusters d'eau pour une activité supérieure à 0,5. Par contre, ils n'interprètent pas les données de la Figure I.14 en terme de clusters d'eau pour le PES car le coefficient de diffusion de l'eau augmente avec la teneur en eau, ce qui selon eux indique que l'eau plastifie le polymère et qu'il n'y a pas formation de clusters.<sup>116</sup>

- Solubilité de l'eau

Comme exposé dans la partie I.2.1.b, il est possible de convertir les isothermes de sorption sous la forme  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  en fonction de la teneur massique en eau. Les Figures I.15 et I.16 rapportent ces résultats pour le PES et le PSU.



**Figure I.15.** Potentiels chimiques en excès  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  de l'eau dans le PES en fonction de la teneur en eau dans le polymère. Les données ont été traitées à partir des isothermes de sorption publiées (voir texte).<sup>60,116,165,169,187</sup>

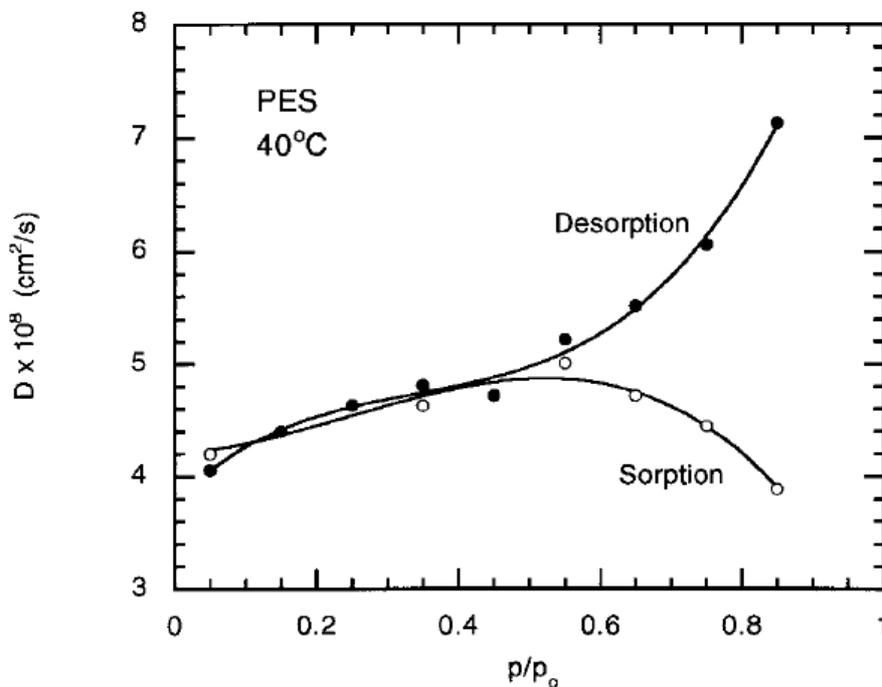


**Figure I.16.** Potentiels chimiques en excès  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$  de l'eau dans le PSU en fonction de la teneur en eau dans le polymère. Les données ont été traitées à partir des isothermes de sorption publiées (voir texte).<sup>60,116,187</sup>

Sur les Figures I.15 et I.16, on retrouve, comme sur le Kapton<sup>®</sup>, que  $\mu_{eau}^{ex\ polymère}$ , *i.e.* la solubilité de l'eau, diminue quand la température augmente. On retrouve également dans certains travaux, des valeurs élevées de la solubilité aux faibles teneurs en eau. Pourtant, cette tendance semble être moins marquée que dans le Kapton<sup>®</sup> (cf. Figure I.8). L'absorption d'eau semble être plus proche ici d'une absorption de type Henry que de type Langmuir. D'après l'étude de ces courbes, il semble intéressant d'approfondir l'étude de la solubilité aux faibles teneurs en eau. Ce domaine a souvent été négligé du fait de la difficulté expérimentale d'étude et de mesure à ce niveau de concentration. Les mesures de DVS, avec une précision de  $\pm 0,4\%$  HR et de 0,001% sur  $w$  (cf. partie II.2.3.b) nous permettront d'examiner ce domaine.

- Dépendance  $D = f(w)$

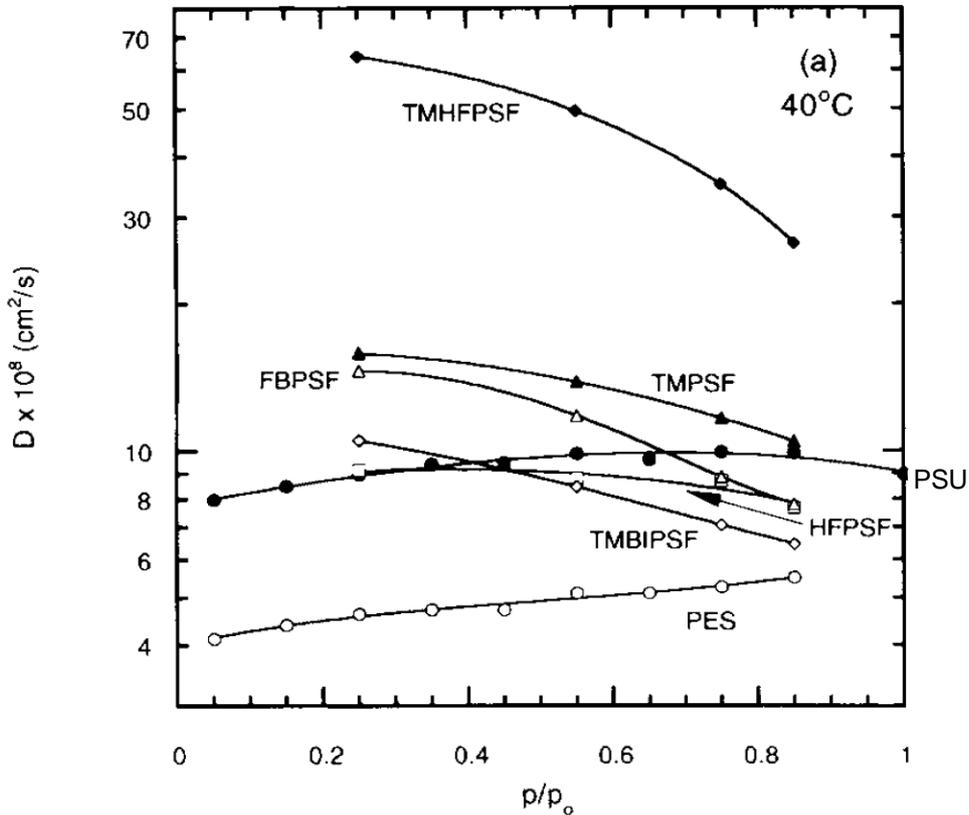
Une hystérésis entre les coefficients de diffusion obtenus en absorption et en désorption est mise en évidence sur le PES (Figure I.17) et le PSU,<sup>13,116,166,182</sup> même si elle semble être moins marquée dans le PSU.<sup>13</sup> La valeur du coefficient de diffusion de l'eau mesuré en désorption est généralement supérieure à celle mesurée en absorption.



**Figure I.17.** Coefficients de diffusion de l'eau dans le PES à 40°C calculés en absorption (○) et en désorption (●) en fonction de l'activité de l'eau.<sup>166</sup>

La tendance générale trouvée en moyennant les données en absorption et désorption est une augmentation continue de la diffusion avec la teneur en eau dans le PES et l'existence d'un maximum de diffusion dans le PSU pour une activité de l'eau ~0,7 (Figure I.18).<sup>13,166</sup> Ces variations sont interprétées comme les preuves de la plastification du PES par l'eau sur tout le domaine d'activité, et la présence de clusters d'eau pour  $a \geq 0,7$  dans le PSU.

Toutefois, il a également été rapporté que le coefficient de diffusion de l'eau dans le PSU était indépendant de la teneur en eau dans l'échantillon.<sup>45</sup>



**Figure I.18.** Coefficients de diffusion de l'eau dans les polysulfones en fonction de l'activité de l'eau. Les coefficients sont la moyenne entre les coefficients obtenus en absorption et en désorption.<sup>116</sup>

- *Dépendance  $\rho = f(w)$*

L'expansion volumique  $\frac{\Delta V}{V}$  du PES a été mesurée égale à 0,77% à 95% HR et 22°C,

soit un coefficient d'expansion hygroscopique volumique de  $8,1 \times 10^{-5} \text{ /\%HR}$ .<sup>56</sup> Si on fait l'approximation que le gonflement d'un film de polymère se fait principalement dans l'épaisseur comme cela est le cas dans le Kapton<sup>®</sup> (partie I.2.1.b), on trouve un gonflement volumique  $\frac{\Delta V}{V} \sim 0,8\%$  à 100% HR. D'après l'équation I.32, en considérant une prise en eau

de 2 wt % (Tableau I.6), l'augmentation de la densité du PES doit être de  $\sim 1,2\%$ .

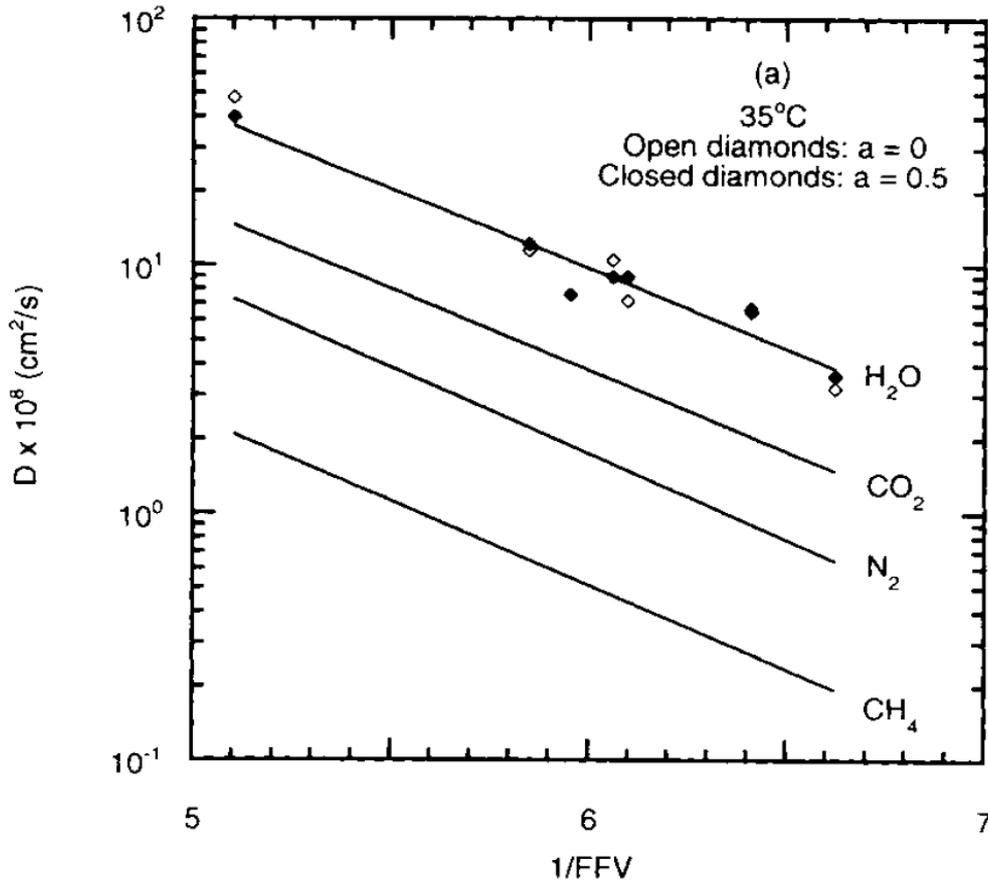
Le gonflement du PSU dans l'épaisseur a été mesuré par Rowe *et al.* à 25°C. D'après ses données, le coefficient d'expansion hygroscopique linéaire dans l'épaisseur est de  $3,2 \times 10^{-5} / \%RH$ .<sup>45</sup> Si on considère ce gonflement comme très grand comparé aux expansions dans les autres directions de l'espace, on peut en première approximation considérer un gonflement volumique de ~0,3% à 100% HR. Ainsi d'après l'équation I.32 et le Tableau I.6, la densité du PSU doit augmenter de ~0,4% lorsqu'il est exposé à une atmosphère saturée en eau.

#### *I.2.2.c. Les gaz dans les polysulfones*

L'existence d'une relation linéaire entre la perméabilité  $P$  des gaz et l'inverse de la fraction de volume libre  $1/FFV$  pour des polymères d'une même famille structurale est souvent avancée, même si l'accord n'est pas toujours parfait.<sup>116,153,157,164</sup> Néanmoins, du fait de l'existence de liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère, cette relation s'applique particulièrement mal à l'eau.<sup>116</sup> La perméabilité  $P$  étant le produit de la solubilité  $S$  et de la diffusion  $D$  ( $P = DS$ ), nous étudierons séparément chacune de ces deux propriétés.

- *Diffusion*

Si l'on s'intéresse à la diffusion des gaz dans les polysulfones, on constate que la relation linéaire qui la lie au FFV est la même pour la diffusion de l'eau aux faibles activités (Figure I.19), c'est-à-dire avant la formation des clusters d'eau pour  $a \sim 0,5$ , que pour la diffusion d'autres gaz, ce que certains interprètent comme la preuve que ces diffusions sont gouvernées par les mêmes facteurs.<sup>116</sup>

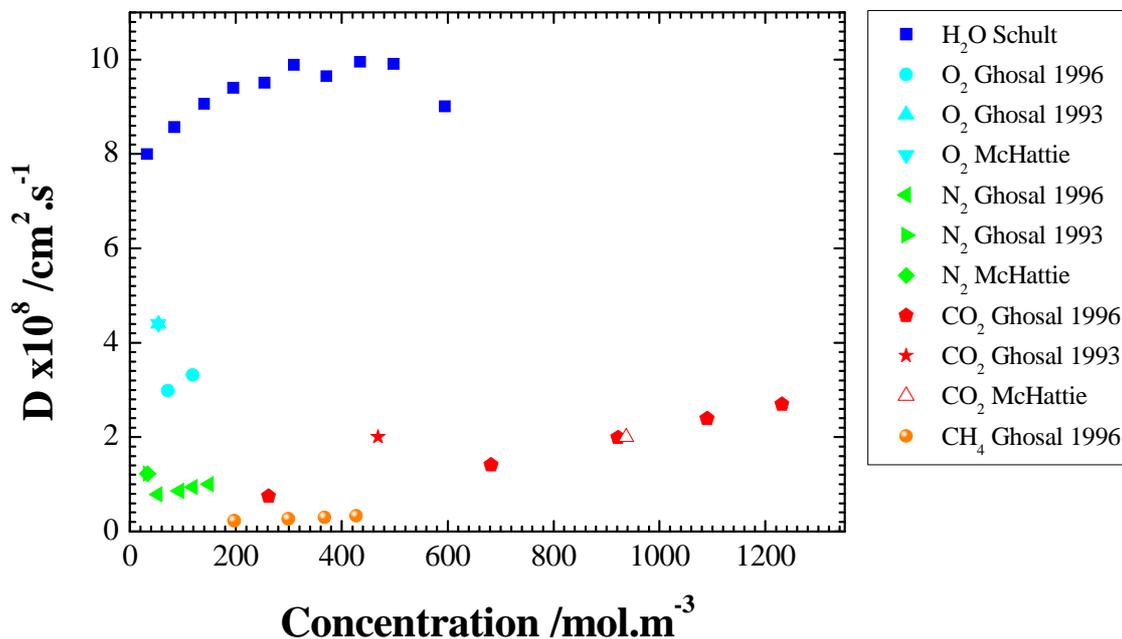


**Figure I.19.** Coefficients de diffusion à 35°C de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone, de l'azote et du méthane en fonction de l'inverse de la fraction du volume libre de différents polysulfones.<sup>116</sup>

De plus, la diffusion dépend essentiellement du diamètre cinétique des pénétrants.<sup>116,153</sup> Ainsi, Schult *et al.* tentent d'expliquer la diminution de la diffusion de l'eau dans les polysulfones aux fortes activités à partir de l'hypothèse d'existence de clusters.<sup>116</sup> Néanmoins, étant donné que la diffusion de l'eau dans le PSU augmente à faible activité (Figure I.18), l'emploi d'un tel raisonnement reviendrait à envisager l'existence de clusters d'eau à  $a \sim 0$ , clusters qui se détruiraient dans l'intervalle  $0,0 \leq a \leq 0,5$  avant de se reformer, ce qui est aberrant. En ce qui concerne le PES, le coefficient de diffusion augmentant continûment avec l'activité de l'eau (Figure I.18), l'espèce diffusante diminuerait de taille continûment avec l'activité de l'eau. Utiliser la relation liant le diamètre cinétique des

pénétrants à leur diffusion peut expliquer les différences entre les coefficients de diffusion de différents pénétrants ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ), mais ne permet pas de différencier si une espèce diffuse molécule par molécule ou en cluster. En effet, cette hypothèse néglige l'effet de la plastification du polymère par l'eau. De plus, dans cette approche, un autre effet négligé est celui de l'existence d'interactions pénétrant-polymère. Or ces interactions sont connues pour diminuer la diffusivité du pénétrant.<sup>179</sup>

Afin de s'affranchir de l'influence potentielle de la concentration en gaz lors des expériences sur la détermination des coefficients de diffusion  $D$ , nous avons rapporté sur la Figure I.20 les coefficients de diffusion de divers pénétrants dans le PSU en fonction de la concentration en pénétrant dans le polymère lors de la détermination de  $D$ .



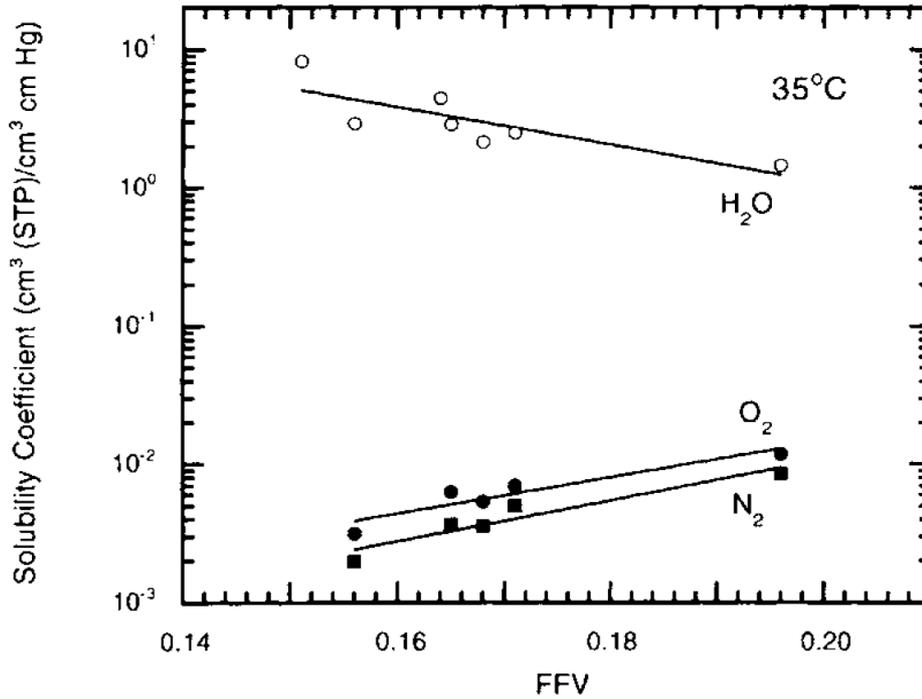
**Figure I.20.** Valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et de gaz en fonction de la concentration en pénétrants dans le PSU. Les coefficients de diffusion ont été déterminés à 35°C.<sup>116,156,162,179</sup>

Sur la Figure I.20, nous observons que les mesures de coefficients de diffusion sont réalisées pour des concentrations en pénétrants du même ordre de grandeur comme cela était le cas sur le Kapton<sup>®</sup>. Ainsi, il apparaît que l'eau diffuse plus vite dans le PSU que les gaz considérés ici.

Le Tableau I.7 qui rapporte les rapports entre les coefficients de diffusion de l'eau, du dioxygène et du diazote montre que la diffusion de l'eau, bien que supérieure, est du même ordre de grandeur que celles du dioxygène et du diazote. Le Tableau I.8 rapporte les moyennes de coefficients de diffusion et de solubilité de différents gaz dans le PSU à 35°C. La comparaison des données du Tableau I.6 et celles du Tableau I.8 confirme que le coefficient de diffusion de l'eau est plus élevé que ceux des autres gaz. On sait que la diffusivité tend à être une fonction décroissante du volume molaire,<sup>117</sup> ce résultat n'est donc pas étonnant si l'on exclut les points relatifs au méthane, qui devrait diffuser plus vite que l'eau.

- *Solubilité*

La solubilité des gaz augmente avec le *FFV* dans une même famille de polymère. Toutefois, l'eau est une nouvelle fois un cas particulier comme on peut le voir Figure I.21. Schult *et al.* indiquent que le changement de structure du polymère au cours de l'absorption entraîne un changement des interactions eau-polymère qui masque l'effet du *FFV*.<sup>116</sup> L'influence des interactions pénétrant-polymère a aussi été rapportée sur d'autres polymères avec le CO<sub>2</sub>.<sup>157,179</sup> Ainsi, on observe la diminution de la solubilité de l'eau quand le *FFV* augmente (Figure I.21).



**Figure I.21.** Coefficients de solubilité  $S$  de la vapeur d'eau, du dioxygène et du diazote à 35°C en fonction de la fraction de volume libre  $FFV$  de différents polysulfones.<sup>116</sup>

Le Tableau I.7 rapporte les rapports entre les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'eau, du dioxygène et du diazote. Il montre qu'il existe un rapport  $\sim 10^3$  en faveur de la solubilité de l'eau dans le PSU.

**Tableau I.7.** Rapports de solubilité entre l'eau pour des activités proches de 0 et de 1, le dioxygène et le diazote et rapport de diffusivité entre l'eau et ces mêmes pénétrants pour plusieurs polysulfones à 35°C.<sup>116</sup>

Polymer	$\frac{S_{H_2O}(a \rightarrow 0)}{S_{O_2}}$	$\frac{S_{H_2O}(a \rightarrow 1)}{S_{O_2}}$	$\frac{S_{H_2O}(a \rightarrow 0)}{S_{N_2}}$	$\frac{S_{H_2O}(a \rightarrow 1)}{S_{N_2}}$	$\frac{D_{H_2O}(a = 0.5)}{D_{O_2}}$	$\frac{D_{H_2O}(a = 0.5)}{D_{N_2}}$
PSU	858	937	1373	1500	1.5	7.4
TMPSF	358	519	500	724	1.5	5.5
TMHFPSF	123	234	172	327	2.7	5.5
HFPSF	400	467	608	709	1.2	4.0
TMBIPSF	—	—	—	—	—	—
PES	—	—	—	—	—	—
FBPSF	—	817	784	1401	2.1	5.7

La solubilité de l'eau dans le PSU à 35°C est de  $228 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ .<sup>116</sup> Il apparaît dans le Tableau I.8 que la solubilité de l'eau est beaucoup plus forte que celles des gaz.

**Tableau I.8.** Moyennes, avec leur erreur standard, des coefficients de diffusion et de solubilité du dioxygène, du dioxyde de carbone, du diazote et du méthane à 35°C dans le PSU.<sup>116,156,162,179</sup>

	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$D \times 10^8 \text{ en cm}^2/\text{s}$	$4,1 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,0$	$1,1 \pm 0,2$	$0,34 \pm 0,04$
$S \text{ en cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$	$0,25 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,0$	$0,16 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,06$

Les isothermes de sorption des gaz dans le PSU sont, comme montré en partie I.2.1.c pour les polymères vitreux et le Kapton<sup>®</sup>, modélisées par le mode dual d'absorption.<sup>153,156,162,189,190</sup>

- *Gonflement*

Les gaz entraînent également un gonflement du polymère. Ce gonflement a été mesuré dans la direction de la longueur du film et rapporté par les auteurs à un gonflement volumique en faisant l'hypothèse que le gonflement est isotrope.<sup>181</sup> Ainsi Hölck *et al.* rapportent un gonflement volumique de ~1,62% pour  $15,6 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}$  de CO<sub>2</sub> (soit un volume partiel de ~39 Å<sup>3</sup> pour une molécule de CO<sub>2</sub>) à 35°C et 10 bar, et ~0,35% pour  $5,6 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}$  de CH<sub>4</sub> (soit un volume partiel de ~23 Å<sup>3</sup> pour une molécule de CH<sub>4</sub>) à la même température et même pression.<sup>181</sup> D'autres auteurs ont mesuré cet allongement égal à ~0,14% pour  $6,4 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}$  de CO<sub>2</sub> (soit un volume partiel de ~24 Å<sup>3</sup> pour une molécule de CO<sub>2</sub>) à 35°C et ~1,9 bar.<sup>190</sup> On peut remarquer que le volume partiel du CO<sub>2</sub> est beaucoup plus fort dans le PSU que dans le Kapton<sup>®</sup> où il était de ~8 Å<sup>3</sup> pour une molécule de CO<sub>2</sub> à 21°C (cf. partie I.2.1.c).

### I.3. Dynamique moléculaire du PMDA-ODA, des polysulfones et des systèmes hydratés

#### I.3.1. PMDA-ODA

Des simulations d'oligomères de PMDA-ODA ont été rapportées dans la littérature afin d'étudier la phase cristalline du polymère,<sup>191</sup> observer les mouvements moléculaires,<sup>192</sup> ou encore étudier les propriétés d'interface du PMDA-ODA avec des métaux.<sup>193</sup>

A notre connaissance, seuls Heuchel *et al.* rapportent des simulations de longues chaînes de PMDA-ODA afin d'étudier la solubilité et la diffusivité de divers gaz dans ce polymère.<sup>194,195</sup> Toutefois leur procédure de préparation des systèmes est complexe, avec des séries de cycles de chauffage-refroidissement et compression-décompression, afin d'obtenir des modèles dont la densité n'atteint pourtant que 95% de la densité expérimentale. Les auteurs attribuent cette différence à des imprécisions sur les paramètres.<sup>195</sup>

Une étude préliminaire a également été effectuée au LMOPS sur l'effet de 3,3 wt% d'eau sur des oligomères de PMDA-ODA (4 motifs de répétition). Elle a montré l'existence de sites préférentiels d'interactions eau-polymère et de clusters d'eau.<sup>196</sup>

#### I.3.2. Polysulfones

Des simulations de modèles denses d'oligomères de polysulfones (< 12 motifs PES, PSU et PPSU) sur des temps très courts (< 200 ps) ont été rapportées.<sup>197-201</sup> Des oligomères de PSU ont été utilisés afin d'étudier les propriétés mécaniques<sup>198</sup> et thermiques<sup>198,199</sup> du polymère, ainsi qu'étudier les mouvements moléculaires.<sup>197,199,200</sup> Le transport de gaz a également été simulé non seulement dans des oligomères de PSU,<sup>200,201</sup> mais aussi dans des oligomères de PES et de PPSU.<sup>200</sup>

Peu de simulations ont été réalisées sur des modèles de longues chaînes de polysulfones.<sup>181,189,202-204</sup> Les modèles sont constitués d'une chaîne de 60 motifs,<sup>202,204</sup> 94 motifs,<sup>181,189,203</sup> ou 210 motifs de répétition.<sup>203</sup> Ahn *et al.*,<sup>202</sup> Hölck *et al.*<sup>181,189</sup> et Heuchel *et al.*<sup>203</sup> construisent leurs systèmes de PES ou de PSU à une faible densité avant d'effectuer des cycles de chauffage-refroidissement et compression-décompression de leurs systèmes afin d'obtenir une densité proche de la densité expérimentale de ces polymères. Néanmoins, l'écart relatif entre les densités des modèles et les densités expérimentales est toujours important. Ainsi, l'écart de densité du PES simulé par Ahn *et al.* est de ~5%,<sup>202</sup> et de ~2,7% pour Heuchel *et al.*<sup>203</sup> Il en est de même pour le PSU avec des écarts de ~3%.<sup>181,189,203</sup> Ces simulations ont servi à étudier les mouvements moléculaires,<sup>204</sup> les interactions eau-polymère à la surface d'un polymère,<sup>202</sup> et comparer le gonflement d'un polymère lors de l'absorption de CO<sub>2</sub> ou de CH<sub>4</sub>.<sup>181,189,203</sup>

### I.3.3. Systèmes hydratés

#### I.3.3.a. Les modèles de l'eau

Dans une revue de 2002, Guillot rapporte les travaux effectués sur la simulation de l'eau au cours des trente dernières années.<sup>205</sup> La majorité des modèles exposés sont des modèles empiriques. Ils peuvent être classés en 3 sortes :

- les modèles rigides
- les modèles flexibles
- les modèles polarisables

Dans les modèles rigides, les longueurs des liaisons et l'angle de flexion de l'H<sub>2</sub>O sont fixes. Les modèles flexibles sont des représentations plus réalistes qui prennent en compte les

vibrations intramoléculaires. Enfin, les modèles polarisables sont les modèles les plus réalistes puisqu'ils tiennent compte de la polarisabilité de la molécule d'eau.

Les charges coulombiques peuvent être portées par les atomes (les modèles Single Point Charge par exemple), ou être réparties sur des points fictifs (modèles TIP4P ou BF par exemple). Quant à la répulsion électronique, elle est habituellement approximée par un potentiel de Lennard-Jones centré sur l'atome d'oxygène.

Les paramètres des différents modèles sont optimisés afin que le modèle reproduise certaines propriétés de la phase liquide ou gazeuse comme par exemple la densité à l'état liquide ou l'enthalpie de vaporisation.

La comparaison des différents modèles de l'eau à travers diverses propriétés comme la densité de l'eau à 298 K et 1 bar (Figure I.22), l'enthalpie de vaporisation, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau, la constante diélectrique ou la structure de l'eau liquide dans des conditions atmosphériques, conduisent Guillot à dire que la complexité des modèles flexibles et des modèles polarisables n'entraîne pas une amélioration significative des modèles. La Figure I.22 rapporte les densités des différents modèles d'eau suivant s'ils sont rigides, flexibles ou polarisables.

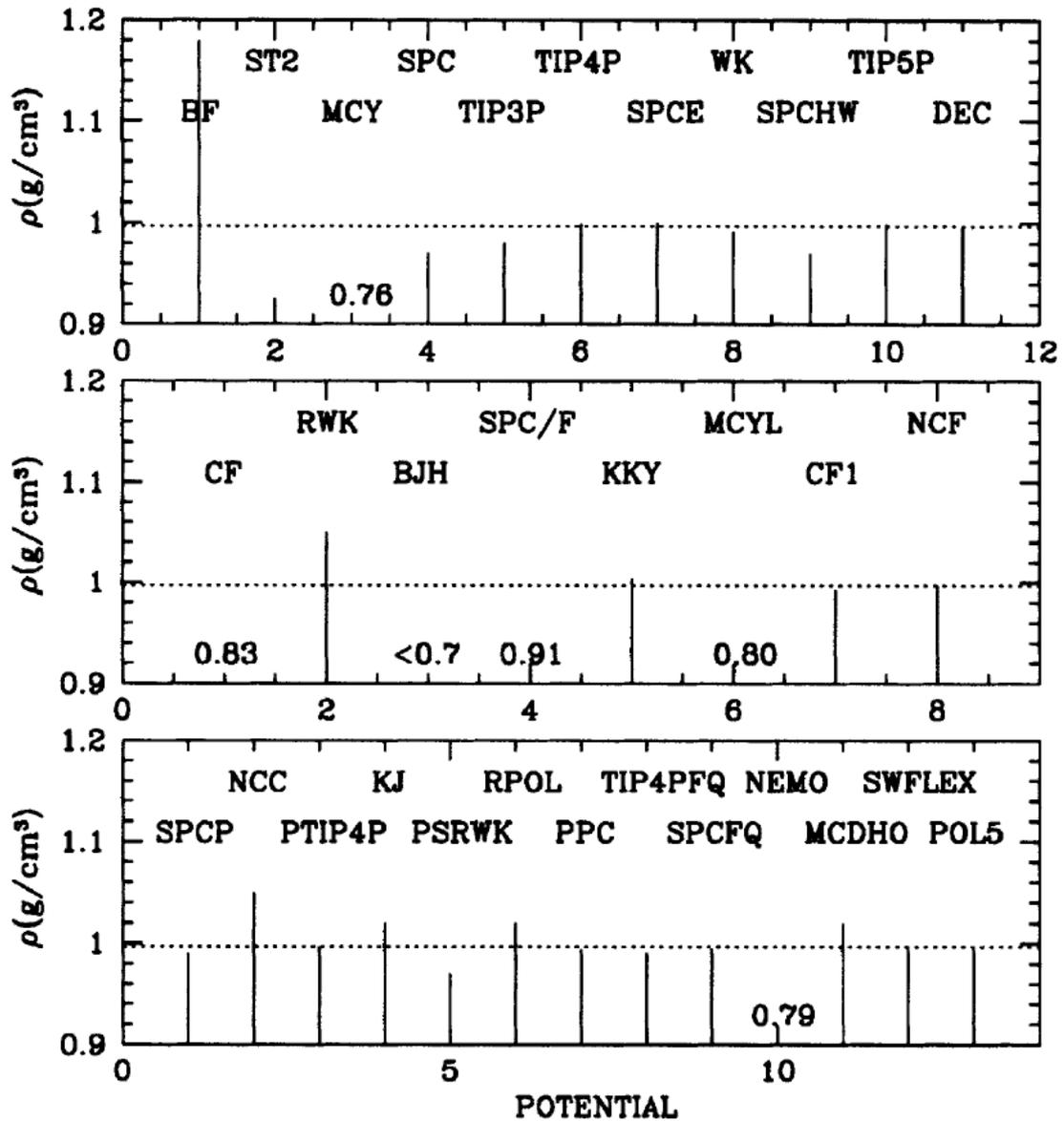


Figure I.22. Densité de l'eau simulée à 298K et 1 bar pour différents modèles: modèles rigides (graphe supérieur), modèles flexibles (graphe médian), modèles polarisables (graphe inférieur). Les pointillés indiquent la densité expérimentale de l'eau ( $0,997\text{g/cm}^3$ ).<sup>205</sup>

La comparaison de 6 modèles d'eau (SPC, TIP3P, BF, TIPS2, TIP4P et ST2) sur la base de propriétés thermodynamiques (la densité, l'énergie intermoléculaire, l'enthalpie de vaporisation, la capacité calorifique, la compressibilité), de fonctions radiales de distribution et de distributions de liaisons hydrogène conduit également Jorgensen *et al.* à considérer que

suivant les propriétés observés, tous ces modèles, hormis le modèle BF, sont à peu près équivalents.<sup>206</sup>

Ainsi, le modèle SPC/E de l'eau fait partie des modèles les plus couramment utilisés dans les modélisations de systèmes polymères hydratés et sera celui que nous utiliserons dans nos simulations.

### *1.3.3.b. Les modèles de polymères hydratés*

Une grande diversité de systèmes denses de polymères hydratés a déjà été simulée. Ainsi on peut notamment trouver des simulations de PES,<sup>202</sup> PA,<sup>101,207,208</sup> des polymères à structure amide,<sup>103,209-211</sup> PMMA,<sup>212</sup> BPA-PC,<sup>213</sup> PEI,<sup>214</sup> PVA,<sup>102,104,213,215-220</sup>, copolymères EVOH,<sup>221</sup> PEO,<sup>222</sup> polyélectrolytes à base de PEO,<sup>223,224</sup> ionomères perfluorés,<sup>225,226</sup> poly(phenyl sulfones) sulfonés,<sup>227</sup> polyimides sulfonés,<sup>228</sup> PE,<sup>105,229,230</sup>, PDMS,<sup>99,105,230,231</sup> PP,<sup>100</sup> résines epoxy,<sup>25,232-234</sup> polystyrène et copolymères,<sup>106</sup> caoutchoucs,<sup>235</sup> polyacrylates,<sup>236</sup> polyesters,<sup>237</sup> ou même des biopolymères.<sup>238-240</sup> Ces simulations montrent l'existence d'interactions eau-polymère et eau-eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, ainsi que la mobilité des molécules d'eau.

Le mode dual d'absorption de l'eau a ainsi été observée dans le PA 6,6 en dessous de la  $T_g$  et dans le PMMA au-dessus de la  $T_g$ .<sup>208,212</sup> Que ce soit dans des hydrogels<sup>217,219</sup> ou dans des polymères absorbant moins d'eau,<sup>208</sup> il a été observé différents états de l'eau :

- eau liée au polymère<sup>208,217</sup>
- eau faiblement liée au polymère<sup>217</sup>
- eau « libre », ou non liée au polymère même si susceptible de former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau.<sup>208,217</sup>

La formation de clusters d'eau a également été observée dans différents polymères peu hydrophiles (PE, PP, PS, SBR, EVOH, PA 6,6),<sup>100,105,106,208,221,229,235</sup> et ce en utilisant le modèle SPC/E de l'eau,<sup>105,208</sup> le modèle TIP4P,<sup>100,229</sup> ou les modèles disponibles dans les logiciels commerciaux.<sup>25,106,221</sup> La taille des clusters formés au cours des simulations peut dépasser 10 H<sub>2</sub>O.<sup>208</sup> Dans le PE, le PS, ou le SBR, les clusters peuvent se dissocier au cours de la simulation.<sup>106,229,235</sup> Toutefois, même si certaines molécules peuvent s'extraire du cluster,<sup>229,235</sup> son existence perdure tout au long des simulations.<sup>105,229,235</sup> Il est rapporté que l'existence de clusters entraîne la diminution de la mobilité des molécules d'eau d'un facteur 10 à 50,<sup>100,105,229</sup> même si la mobilité des clusters s'avère être différente d'un polymère à l'autre.<sup>100</sup> Tamai *et al.* ont défini ces clusters comme étant sphériques,<sup>105</sup> alors que d'autres auteurs précisent une forme non sphérique.<sup>25</sup> Néanmoins, l'observation de clusters n'est pas systématique. Ainsi, Kucukpinar *et al.* en observent dans le PS et le SBR mais n'en observent pas dans leurs polymères les plus polaires, le SMA et le NBR.<sup>106,235</sup> Fritz *et al.*<sup>99</sup> signalent ne pas avoir observé de clusters d'eau dans le PDMS et justifient leur observation par l'emploi d'un potentiel pour les molécules d'eau différent de celui de Tamai *et al.*<sup>105</sup> Des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs sur des systèmes polyéthylène-eau, ont montré que la linéarité des clusters et la proportion de molécules d'eau engagées dans des clusters sont des fonctions croissantes de la température.<sup>241</sup>

Les mécanismes de diffusion de l'eau ont également été étudiés par dynamique moléculaire. La plupart des auteurs évoquent une diffusion de l'eau par saut de sites en sites,<sup>99-106</sup> ce qui implique une certaine corrélation entre la mobilité des H<sub>2</sub>O et la mobilité de la matrice polymère.<sup>103,217</sup> Pour Kucukpinar *et al.*, les interactions eau-polymère ne régissent d'ailleurs pas la diffusion de l'eau. En effet, en diminuant de façon radicale ces interactions, ils n'observent pas de réel changement dans la diffusion de l'eau dans un polymère polaire comme le NBR.<sup>235</sup>

La détermination directe du coefficient de diffusion de l'eau dans les modèles est sujette à la condition d'atteindre le régime de diffusion d'Einstein. Or ce régime n'est pas systématiquement atteint sur des simulations de quelques nanosecondes à des températures proches de la température ambiante.<sup>101,106,210,235</sup>

Peu d'auteurs rapportent la variation de la densité des systèmes avec leur teneur en eau. Toutefois, une augmentation initiale de la densité suivie d'une diminution a déjà été observée sur le PA 6,6 et une résine époxy.<sup>208,234</sup> D'autres auteurs ont rapporté une diminution de densité dès l'introduction d'eau, mais ceci sur du PMMA au-dessus de sa  $T_g$ .<sup>212</sup>

#### I.4. Détermination de la solubilité de pénétrants dans les polymères par DM

##### *I.4.1.a. Solubilité des gaz*

Les techniques les plus couramment utilisées pour calculer la solubilité des gaz dans les polymères sont une méthode basée sur la théorie de l'état de transition,<sup>107,108</sup> et la méthode du Monte Carlo dans le Grand ensemble Canonique (GCMC) qui est implémentée dans des codes commerciaux. De nombreux auteurs se sont intéressés au calcul de la solubilité des gaz dans les polymères, et ont développé d'autres techniques de calcul du potentiel chimique. Ainsi, certains auteurs calculent la solubilité des gaz à partir de simulations dans un pseudo grand ensemble canonique (pseudo  $\mu VT$ ),<sup>242</sup> d'autres à partir du test d'insertion d'une particule de Widom,<sup>243-246</sup> d'autres encore ont optimisé ce test en le couplant avec un échantillonnage de l'espace basé sur un critère énergétique.<sup>231,247,248</sup> D'autres techniques encore ont été utilisées pour calculer la solubilité de divers pénétrants dans les polymères : l'intégration thermodynamique,<sup>249</sup> la dynamique moléculaire d'ensemble étendu,<sup>249</sup> l'intégration thermodynamique à croissance rapide,<sup>250</sup> une méthode de perturbation en une phase basée sur la simulation d'une cavité de référence,<sup>251</sup> une méthode par

perturbation de l'énergie libre,<sup>252</sup> une méthode où le polymère est équilibré avec un milieu à pression en gaz contrôlée,<sup>253</sup> une méthode de Widom inverse.<sup>254</sup>

Mais de nombreuses techniques s'avèrent être limitées. Ainsi, la méthode basée sur la théorie de l'état de transition repose sur l'hypothèse que le pénétrant ne modifie pas la conformation du polymère, ce qui conduit à des problèmes d'application avec le CO<sub>2</sub>.<sup>106,255,256</sup> Sont également rapportées des difficultés avec la méthode GCMC sur le CO<sub>2</sub><sup>255</sup> et les molécules polyatomiques ou grandes.<sup>257</sup> Les problèmes d'application du test de Widom aux systèmes denses sont aussi bien connus. Les difficultés d'échantillonnage liées à l'intégration thermodynamique ainsi que les aléas de la recherche d'un « umbrella potentiel » pour utiliser la dynamique moléculaire d'ensemble étendu sont également connues. L'utilisation de la méthode avec une cavité de référence devient problématique dès lors qu'elle est utilisée sur des molécules polaires,<sup>251</sup> et la technique de Kikuchi *et al.* est très dépendante de la précision de modélisation de l'interface polymère/environnement.<sup>253</sup> Enfin la précision de la technique de Widom inverse est soumise à la qualité de prise en compte de l'effet du retrait d'une molécule de pénétrant sur la conformation du polymère, bien que Siegert *et al.* rapportent une technique judicieuse sur ce point.<sup>254</sup>

Comme précédemment abordé dans la partie expérimentale sur les gaz (partie I.2.2.c), une dépendance de la solubilité des gaz avec la fraction de volume libre (*FFV*) des modèles de polymère est rapportée.<sup>106,235</sup> Aussi, plus le système simulé est grand et plus il est représentatif d'un véritable polymère, d'où une dépendance des calculs de solubilité avec la taille des modèles selon Kucukpinar *et al.*<sup>106</sup> Van der Vegt *et al.* évoquent quant à eux, la dépendance des résultats avec la procédure de génération des systèmes, et donc leur densité.<sup>246</sup> Généralement, plus un modèle présente une fraction de volume libre importante (densité faible), plus la solubilité des gaz est élevée.<sup>106,235,246</sup>

*I.4.1.b. Solubilité de l'eau*

L'eau, de par sa polarité, les interactions qu'elle peut former avec le polymère et son influence sur les conformations du polymère, est un pénétrant pour lequel les méthodes exposées dans la partie I.4.1.a semblent être inadaptées.

Néanmoins, le couplage « test de Widom/échantillonnage de l'espace » a été utilisé pour calculer la solubilité de l'eau dans une résine epoxy,<sup>232</sup> ainsi que dans le PDMS<sup>230,231</sup> et le PE.<sup>230,247</sup> Il est difficile de comparer les résultats des calculs avec les données expérimentales dans le cas du PDMS et du PE tant la solubilité de l'eau y est faible. Les simulations rapportent tout de même cette tendance à avoir une faible solubilité.<sup>230,231</sup> Quant à Dömötör *et al.* ils trouvent une teneur en eau à saturation de ~15 wt% alors qu'elle est expérimentalement mesurée entre 3 et 4 wt%.<sup>232</sup> Dans ce dernier cas toutefois, une partie de la divergence des calculs de solubilité peut être imputée à la précision du modèle moléculaire de la résine époxy.

Afin d'éviter l'emploi du test de Widom sur le système dense du polymère hydraté et éviter également des problèmes liés à l'intégration thermodynamique lorsque l'eau approche l'état de gaz idéal, Nick *et al.* ont mis au point une technique hybride « test de Widom/intégration thermodynamique »<sup>258</sup> et l'ont appliqué au PA 6, PA 12, BPA-PC et PVA.<sup>207,213</sup> Les résultats présentés sont cohérents avec les résultats expérimentaux. Pourtant leur technique est entachée d'une confusion entre les définitions des potentiels chimiques dans les espaces NVT et NPT, confusion qui entraîne la production de résultats erronés.

Enfin, des simulations de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs sur des systèmes décane-eau et polyéthylène-eau ont montré que la solubilité de l'eau était très dépendante du modèle de l'eau choisi.<sup>241,259</sup> Ainsi, les auteurs trouvent une meilleure solubilité en multipliant par un facteur B les paramètres du potentiel de Lennard Jones entre l'eau et la matrice, ainsi qu'en modifiant les charges du modèle SPC/E de l'eau. Un bon compromis est trouvé en

utilisant le modèle SPC de l'eau et en utilisant comme loi de mélange pour déterminer les paramètres d'interaction eau-matrice :  $\varepsilon_{ij} = 1.3\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$ .<sup>241,259</sup> Il apparaît également que la solubilité est fonction de la taille des chaînes de PE utilisées, et qu'une valeur stable est atteinte pour les plus grandes chaînes (100 à 200 motifs).<sup>241</sup>

Nous tacherons dans la partie VI de tester une méthode couplée « test de Widom/échantillonnage de l'espace » afin de déterminer les solubilités de l'eau et de divers gaz dans des systèmes secs et hydratés.

---

# Chapitre II :

# Matériaux et Méthodes

# expérimentales

---



## II.1. Matériaux étudiés et justification de leur choix

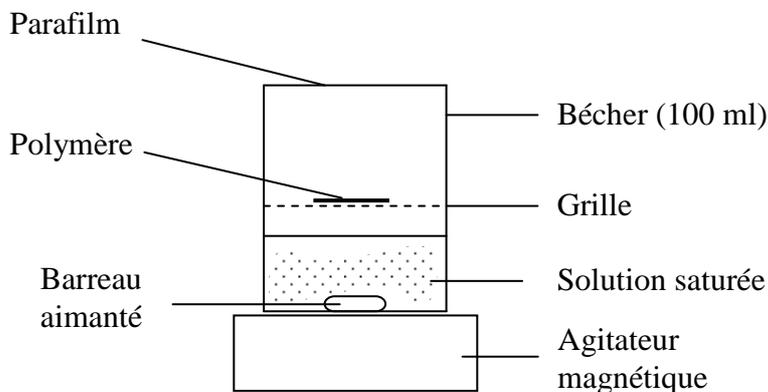
Des films de Kapton<sup>®</sup> (Figure I.6) d'une épaisseur de 75  $\mu\text{m}$  ont été utilisés dans les expériences. Selon DuPont, la précision sur l'épaisseur de tel film est de  $\pm 5\%$ .

Lipp-Terler a fourni des films de Lite Film S (polyéthersulfone PES) (Figure I.11) ainsi que des films de Lite Film U (polysulfone PSU) (Figure I.13) de 75  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Solvay Advanced Polymers a fait parvenir des films de Radel R 5000 CL301 (polyphénylsulfone PPSU) (Figure I.12) d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  ainsi que des films de Radel A-200 (PES) et de Udel P-1700 NT-11 (PSU) d'une épaisseur de 125  $\mu\text{m}$ .

L'expertise du LMOPS en termes de modélisation moléculaire des polyimides a orienté le choix du premier matériau étudié : le Kapton<sup>®</sup>. En effet, l'objet principal de cette thèse était l'étude de systèmes hydratés par modélisation moléculaire. Afin de développer et valider une méthodologie d'étude, il semblait judicieux de commencer par un polymère dont la modélisation à l'état sec poserait peu de problèmes. De plus, de nombreuses études expérimentales ont été menées dans la littérature, d'où une abondance de données comparables aux simulations. Une fois la méthodologie définie, le choix de modéliser les trois polysulfones était basé sur une étude comparative expérimentale déjà menée au LIM sur ces polymères qui diffèrent par leurs concentrations en groupements hydrophiles  $\text{SO}_2$ .<sup>60,62</sup> L'expertise expérimentale du LIM sur ces matériaux et la possibilité d'étude de l'absorption d'eau par des polymères différant essentiellement par leurs concentrations en sites hydrophiles a donc guidé ce second choix.

Les expériences ont été menées sur des films de polymère préalablement exposés à des conditions contrôlées en humidité relative. Ainsi, des morceaux de films de  $\sim 9 \text{ cm}^2$  ont été placés dans des milieux à humidités contrôlées par des solutions saturées en sels. Les

échantillons sont placés au-dessus de ces solutions. Le dispositif expérimental est exposé en Figure II.1.



**Figure II.1.** Schéma d'un dispositif à humidité contrôlée.

Les sels utilisés pour reproduire des milieux à humidités contrôlées à 20°C sont :

Pour 33% HR →  $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$

Pour 55% HR →  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

Pour 76% HR →  $\text{NaCl}$

Pour 90% HR →  $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>260-262</sup>

Des échantillons saturés ont également été préparés par immersion dans de l'eau à différentes températures. L'immersion dans de l'eau est équivalente à l'exposition dans un milieu à 100% HR.

Enfin des échantillons secs ont été obtenus. Les températures de transition vitreuse du Kapton<sup>®</sup> et des polysulfones, étant très élevées (cf. Tableaux I.2 et I.5), ils ont été séchés en les laissant ~5 heures dans un four à 120°C ou en les plaçant ~2h sous une cloche à vide avec un plateau chauffant à 120°C. La comparaison des masses obtenues après séchage montrent que les deux techniques sont équivalentes (cf annexe 1). Pour des raisons pratiques nous préférons utiliser la cloche à vide.

## II.2. Méthodes expérimentales

Les expériences menées sur le Kapton<sup>®</sup> et les polysulfones ont consisté en des analyses complémentaires des données expérimentales existantes dans la littérature et utiles afin d'apprécier les résultats des modèles moléculaires de polymères hydratés et les résultats des calculs de solubilité par DM. Ainsi, les mesures de densité permettent de comparer directement l'évolution de la densité des polymères en fonction de leur teneur en eau des expériences, avec l'évolution de la densité des modèles. Quant aux mesures infrarouges (IR), elles donnent des indications sur la présence de clusters d'eau dans les polymères, clusters également analysés par DM sur les modèles. Enfin, les expériences de sorption d'eau peuvent être interprétées en terme de clusters d'eau par la théorie de Zimm et Lundberg (cf. partie I.1.1.b),<sup>61</sup> mais permettent aussi de suivre l'évolution de la solubilité de l'eau dans les polymères en fonction de l'humidité relative à laquelle ils sont exposés.

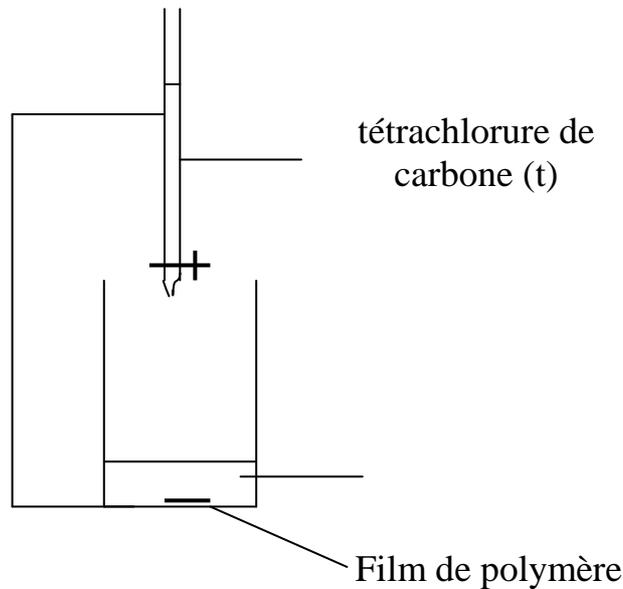
### II.2.1. Mesures de densité

Les masses volumiques des échantillons exposés à des atmosphères de différentes humidités relatives (HR) ont été mesurées par flottaison. Cette méthode consiste à placer un échantillon de polymère dans un mélange de liquides miscibles dont les masses volumiques encadrent celle du polymère. Les deux liquides considérés ici sont l'heptane de masse volumique  $\rho_h = (0,681 \pm 0,004) \text{ g.cm}^{-3}$  et le tétrachlorure de carbone de masse volumique  $\rho_t = (1,594 \pm 0,005) \text{ g.cm}^{-3}$  à 20°C. 50 cm<sup>3</sup> d'heptane sont initialement placés dans un bécher avec l'échantillon de polymère. Ce dernier étant plus dense, il coule. L'ajout progressif de tétrachlorure de carbone permet d'obtenir un mélange liquide de masse volumique égale à celle du polymère, ce qui conduit expérimentalement au maintien de l'échantillon à mi-hauteur du bécher de liquide. La Figure II.2 décrit le dispositif expérimental. La masse volumique du mélange liquide  $\rho$  est alors égale à celle du polymère, et peut être calculée dans l'hypothèse d'un mélange idéal par l'équation :

$$\rho = \frac{\rho_h V_h + \rho_t V_t}{V_h + V_t} \quad (\text{eq.II.1})$$

$V_t$  : volume de tétrachlorure de carbone en  $\text{cm}^3$

$V_h$  : volume d'heptane en  $\text{cm}^3$



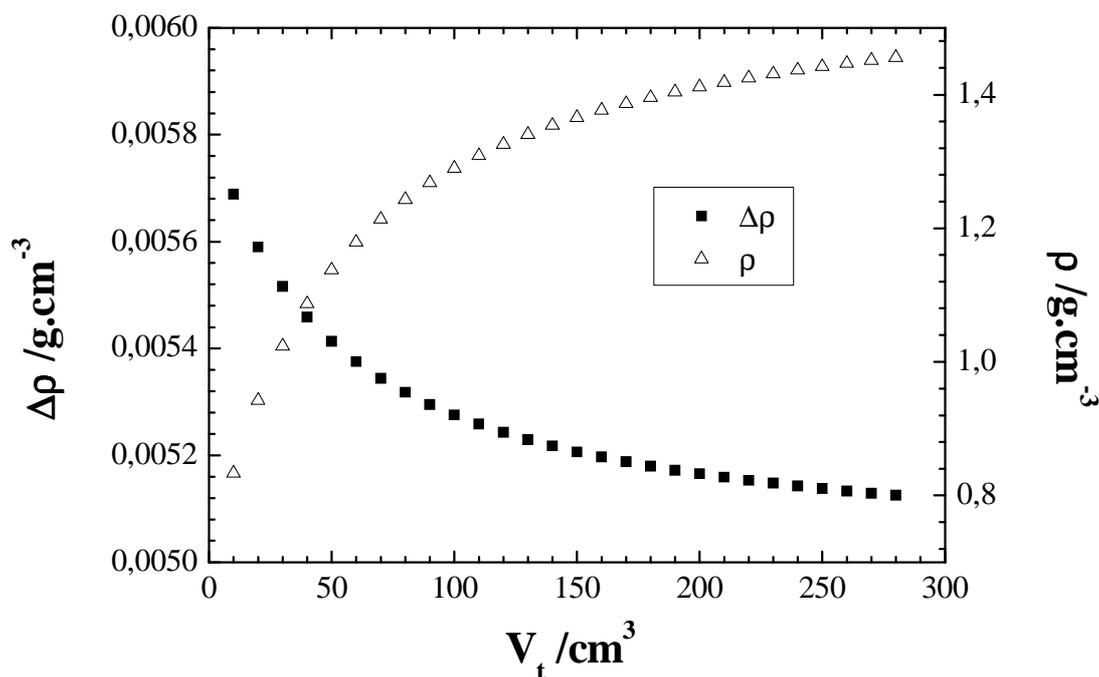
**Figure II.2.** Dispositif expérimental de détermination de la masse volumique par flottaison.

Le calcul d'incertitude sur la masse volumique donne :

$$\Delta\rho = \frac{V_t |\rho_h - \rho_t|}{(V_h + V_t)^2} \Delta V_h + \frac{V_h |\rho_t - \rho_h|}{(V_h + V_t)^2} \Delta V_t + \frac{V_t}{(V_h + V_t)} \Delta\rho_t + \frac{V_h}{(V_h + V_t)} \Delta\rho_h \quad (\text{eq.II.2})$$

Dans cette méthode, l'erreur ne dépend pas de la masse de l'échantillon de polymère.

La Figure II.3 rapporte l'évolution de l'erreur sur la densité calculée suivant l'équation II.2, en prenant comme volume d'heptane  $50 \text{ cm}^3$ , et comme erreur sur la détermination des volumes  $0,1 \text{ cm}^3$ . L'évolution de la densité avec  $V_t$  calculée suivant l'équation II.1 est également rapportée.



**Figure II.3.** Evolution de la densité et de son erreur calculées suivant les équations II.1 et II.2 en fonction du volume de tétrachlorure de carbone  $V_t$  ajouté à un volume initial d'heptane de  $50 \text{ cm}^3$ .

Etant donné les densités des polymères étudiés, l'erreur sur les mesures effectuées sera de l'ordre de  $0,006 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Pour comparaison, doubler le volume initial d'heptane  $V_h$ , nous permettrait de considérer une erreur de mesure de l'ordre de  $0,005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . L'emploi de volumes plus importants n'est donc pas envisagé ici pour réduire l'erreur de détermination de la densité.

## II.2.2. Mesures infrarouges

Des spectres infrarouges en transmission sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker modèle IFS 28. Le domaine des nombres d'ondes étudié s'étend de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . L'étude des différences de spectres (polymère hydraté-polymère sec) dans le domaine des liaisons OH

(3000-4000 cm<sup>-1</sup>) nous permettra d'obtenir des informations sur l'arrangement de l'eau dans les polymères.

### II.2.3. Expériences de sorption

#### II.2.3.a. Mesure de la sorption en fonction de la température

Ces mesures ont été réalisées en immergeant des morceaux de ~9 cm<sup>2</sup> de films de polymères dans de l'eau, à une température T contrôlée, pendant plus de quatre heures afin d'atteindre la saturation en eau des échantillons. Les échantillons sont ensuite extraits de l'eau, essuyés avec un chiffon propre et pesés en un minimum de temps afin d'éviter la perte d'eau au cours de cette opération. Ces mesures ont été effectuées à 24, 50, 80 et 100°C. Les échantillons sont ensuite séchés ~2h sous une cloche à vide avec un plateau chauffant à 120°C et repesés afin de déterminer leur masse à l'état sec ( $m_{sec}$ ). A partir de leur masse à saturation en eau ( $m_{sat}$ ) et de leur masse à sec ( $m_{sec}$ ) il est possible de déterminer la teneur en eau dans ces échantillons à saturation ( $w_{\infty}$ ) par l'équation suivante I.28:

$$w_{\infty} = \frac{m_{eau}}{m_{sec}} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \quad (\text{eq.I.28})$$

L'erreur de mesure est alors :

$$\Delta w = (2 + w) \frac{\Delta m}{m_{sec}} \quad (\text{eq.II.3})$$

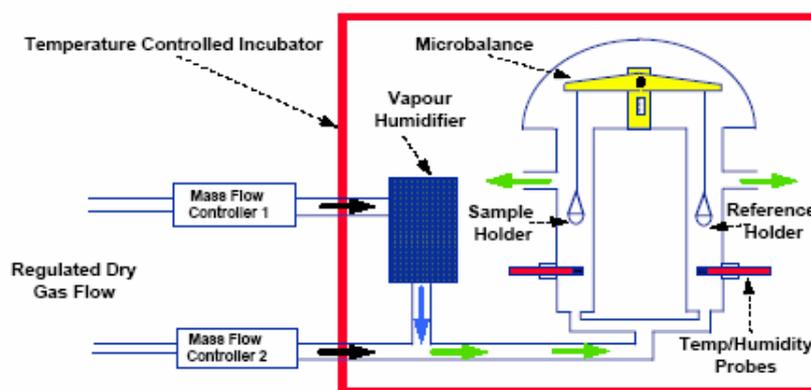
Ainsi, l'erreur minimale  $\Delta w_{min}$  (maximale  $\Delta w_{max}$ ) est donnée par l'échantillon de masse sèche la plus importante (faible), et de prise en eau la plus faible (importante). Ainsi, sur nos différents tests à 24°C,  $\Delta w_{min} \sim 0,15$  wt% et  $\Delta w_{max} \sim 0,35$  wt%.

Les teneurs massiques en eau à saturation ainsi obtenues permettent d'estimer l'enthalpie de dissolution de l'eau  $\Delta H_s$  dans les polymères en utilisant une loi d'Arrhénius

(équation I.27). Cela permet également de connaître la solubilité de l'eau dans les polymères étudiés à 100°C, *i.e.* la température de simulation des modèles moléculaires hydratés.

### II.2.3.b. Mesures dynamiques de sorption d'eau

Les essais de sorption ont été réalisés sur un DVS-1000 (Dynamic Vapour Sorption) de la société « Surface Measurement Systems » (Londres, Angleterre) (Figure II.4).



**Figure II.4.** Schéma d'un système dynamique de sorption de vapeurs.

Cet appareil mesure la masse d'un échantillon dans des milieux à humidités contrôlées. Les atmosphères sont obtenues par l'application d'un flux de 100 cm<sup>3</sup>/mn d'un mélange d'azote et de vapeur d'eau. Le taux d'humidité ainsi obtenu est contrôlé au niveau de l'échantillon et de la référence par des sondes d'humidité Rotronic d'une précision de  $\pm 0,4\%$  HR. La mesure de masse est assurée par une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique d'une précision de 0,1  $\mu\text{g}$ . La masse des échantillons utilisés est  $\sim 20$  mg. La plage d'utilisation du DVS est de 5 à 85°C en température et de 0 à 95% HR en humidité relative. Au-delà de 95% HR, des phénomènes de condensation peuvent fausser les mesures.

L'annexe 2 traite de la précision des mesures DVS sur les teneurs massiques en eau obtenues, de l'influence des variations de température sur l'humidité relative réelle imposée, et de l'influence, sur les mesures de masses, de la sorption d'azote par les polymères. Il s'avère que sur les échantillons étudiés, l'erreur sur  $w$  due à l'incertitude de mesure de la masse est  $\Delta w \sim 0,001\%$ , qu'un écart de  $0,1^\circ\text{C}$  entraîne une erreur de  $0,4\%$  HR et que la non-prise en compte de la solubilité de l'azote entraîne une sous-estimation de la masse d'eau à saturation de l'ordre de  $\sim 0,003\%$ . De ce fait, si les teneurs massiques sont précises, nous reporterons toujours nos données en fonction de l'humidité mesurée par la sonde au niveau de l'échantillon plutôt que de l'humidité de consigne.

---

# Chapitre III : Modélisation moléculaire

---



Depuis ses débuts, le développement de la dynamique moléculaire a été intimement lié au développement des capacités informatiques. De nos jours, des simulations de quelques nanosecondes sur des systèmes de plusieurs dizaines de milliers d'atomes sont réalisables. Les temps de simulation sont en fait limités par le pas d'intégration ( $\Delta t$ ), pas qui doit être suffisamment petit afin d'assurer une intégration des équations du mouvement stable. En dynamique moléculaire, les atomes sont représentés par des points auxquels on affecte la masse atomique correspondante. Les interactions entre ces atomes sont approximées par un champ de forces issues de la mécanique classique. Ainsi, la dynamique moléculaire permet de suivre les déplacements de chaque atome dans l'espace par la résolution des équations du mouvement pour chaque atome dans le champ de forces généré par ses voisins. De ce fait, la dynamique moléculaire permet de comprendre des mécanismes à un niveau moléculaire.

### **III.1.1. Modélisation moléculaire des polymères secs et hydratés**

La modélisation moléculaire des polymères peut être divisée en trois étapes comme le montre la Figure III.1:

- 1/ Préparation des systèmes à la dynamique moléculaire
- 2/ Dynamique moléculaire, ou calcul des énergies potentielles et des trajectoires des atomes
- 3/ Exploitation des données précédemment calculées par des outils spécifiques

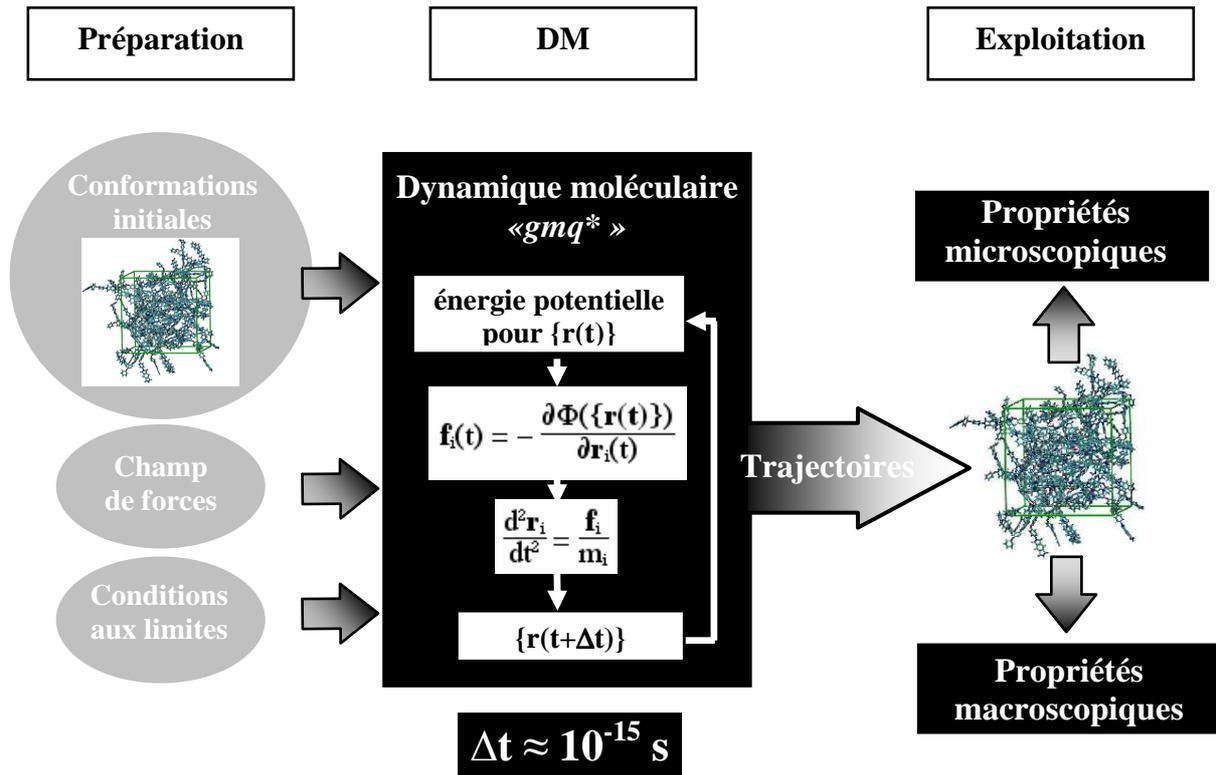
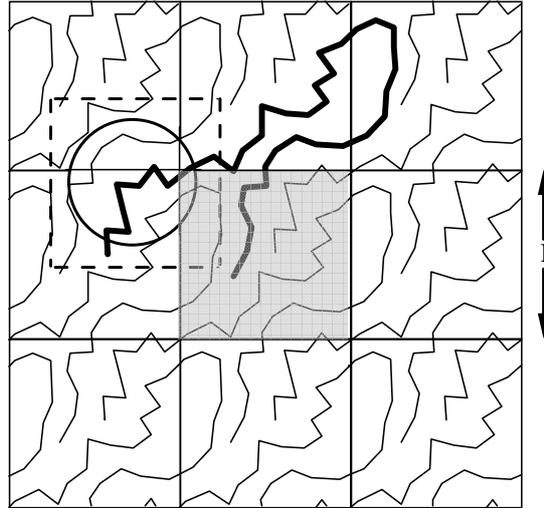


Figure III.1. Représentation schématique de la modélisation moléculaire.

### III.1.1.a. Conditions aux limites

Nous travaillons avec des limites périodiques. De ce fait, les boîtes de simulation se répètent périodiquement dans les trois directions de l'espace. Cela permet de s'affranchir des effets de surface ou de discontinuités. La Figure III.2 montre la projection d'une boîte de simulation de côté  $L$  dans le plan  $xy$  avec ses images.



**Figure III.2.** Projection dans le plan xy d'une boîte de simulation de côté L (en gris) avec ses images.

### III.1.1.b. Champ de forces utilisé

Comme nous l'avons dit précédemment, en dynamique moléculaire les atomes sont représentés par des points avec une masse correspondant à la masse atomique de l'atome considéré. Les interactions entre atomes sont ensuite approximées par des forces issues de la mécanique classique.

Dans le code “*gmq*”,<sup>263</sup> développé au LMOPS, le champ de forces est une somme de fonctions analytiques avec un certain nombre de contraintes. Les vibrations des liaisons sont annulées par le processus SHAKE,<sup>264</sup> avec une tolérance de  $10^{-6}$ , afin d'éviter tout problème de non équipartition de l'énergie cinétique. Cela nous permet d'utiliser un pas d'intégration  $\Delta t = 10^{-15}$  s (Figure III.1).

L'expression analytique du potentiel est :

$$U_{pot} = \sum_{\theta} U_{bend}(\theta) + \sum_{\tau} U_{tors}(\tau) + \sum_{i-sp^2} U_{oop}(i-sp^2) + \sum_{(i,j)_{nb}} U_{LJ}(|r_{ij}|) + \sum_{(i,j)_{nb}} U_{coul}(|r_{ij}|) \quad (\text{eq.III.1})$$

Avec :

$$- U_{bend}(\theta) = \frac{1}{2} k_{\theta} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2$$

$\theta$ : angle de flexion  
 $\theta_0$ : angle à l'équilibre  
 $k_{\theta}$ : constante de flexibilité de l'angle en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

Pour modéliser les déformations des angles de flexion.

$$- U_{tors}(\tau) = \sum_{n=0}^6 a_n \cos^n(\tau)$$

$\tau$ : angle de torsion  
 $a_n$ : coefficients du polynôme en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

Pour reproduire les mouvements de torsion.

$$- U_{oop}(i - sp^2) = \frac{1}{2} k_{oop} d^2$$

$d$ : distance entre l'atome  $i-sp^2$  et le plan défini par ses trois voisins en m  
 $k_{oop}$ : constante de force en  $\text{kg.s}^{-2}$

Permet de conserver la structure planaire d'un carbone  $sp^2$  par exemple

$$- U_{LJ}(|r_{ij}|) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^6 \right]$$

$\epsilon$ : puit du potentiel en J  
 $\sigma$ : diamètre de collision en Å (distance à laquelle le potentiel s'annule)  
 $r_{ij}$ : distance entre les atomes  $i$  et  $j$  en Å

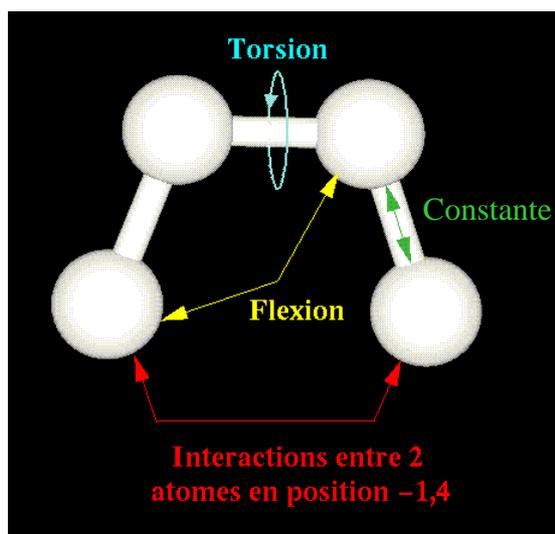
Décrit les interactions de Van der Waals des atomes d'une même molécule séparés par plus de 2 liaisons et les interactions d'atomes de molécules différentes.

$$- U_{coul}(|r_{ij}|) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_{ij}|}$$

$\epsilon_0$ : permittivité du vide ( $8,854187 \text{ F.m}^{-1}$ )  
 $q_i, q_j$ : charges des atomes  $i$  et  $j$  en eV  
 $r_{ij}$ : distance entre les atomes  $i$  et  $j$

Prend en compte les interactions coulombiennes dans les mêmes conditions que  $U_{LJ}$ .

La Figure III.3 donne une représentation graphique des forces engagées dans le champ de forces  $gmq$  utilisé ici.



**Figure III.3.** Représentation schématique des forces impliquées dans le champ de forces de *gmq*.

Toutefois, les interactions à longue distance comme les interactions de Lennard-Jones et les interactions coulombiennes sont coûteuses en temps de calcul. Ainsi, les interactions de Lennard-Jones sont tronquées pour un rayon de  $\sim 10$  Å. Du fait de la convergence lente du terme en  $1/r$  de  $U_{coul}$ , le potentiel coulombien est quant à lui approximé par la méthode d'Ewald.<sup>265,266</sup>

Les paramètres des champs de forces sont généralement optimisés pour une famille de molécules. Les paramètres utilisés pour la modélisation du PMDA-ODA sont extraits du champ de forces TRIPOS 5.2.<sup>267</sup> Pour les polysulfones, les paramètres relatifs à la modélisation du groupement  $SO_2$  n'étant pas tous traités par TRIPOS 5.2, les paramètres de la liaison S-O, de la flexion C-S-C et des torsions C-C-S-C et C-C-S-O sont issus du champ de forces MM3.<sup>268</sup>

Les charges atomiques sont quant à elles déterminées par calcul *ab initio* sur de petits fragments de motifs en utilisant le programme *Gaussian*<sup>269</sup> au niveau B3LYP/6-31G\*\*.<sup>270</sup> Les

charges partielles  $q_i$  sont ensuite extraites via une procédure de fit du potentiel électrostatique (ESP).<sup>271</sup>

*III.1.1.c. Préparation des configurations initiales des chaînes par la méthode PMC-DM.*

Dans un premier temps, les chaînes de polymères sont obtenues en assemblant les motifs de répétition préalablement générés avec le software HyperChem<sup>®</sup> Standard 5.1.<sup>272</sup> L'assemblage géométrique des chaînes n'est pas représentatif de l'état conformationnel des chaînes du polymère. Les simulations de DM étant limitées à quelques nanosecondes, il est impossible de décorrélérer ces chaînes par DM seulement. Une technique hybride pivot de Monte Carlo-Dynamique Moléculaire,<sup>270,273-284</sup> déjà validée sur de nombreux polymères tels que des alcanes et du PE,<sup>274-276</sup> du PVC,<sup>282</sup> différents polyimides,<sup>270,273,277,280,285</sup> du PEEK,<sup>280</sup> du PBMA,<sup>286</sup> ou de la cellulose,<sup>287</sup> est donc utilisée. Cette méthode est basée sur l'hypothèse de Flory qui stipule que les configurations des chaînes à l'état fondu sont gouvernées par les interactions intramoléculaires avec les proches voisins.<sup>288</sup> Cela signifie que, au-dessus de la  $T_g$  du polymère, on peut simuler une chaîne de manière isolée en ne prenant en compte que les interactions intramoléculaires avec un nombre restreint d'atomes voisins. Les configurations ainsi déterminées doivent être similaires à celles obtenues par la simulation de plusieurs chaînes à l'état fondu en utilisant le potentiel total dans le champ de forces. Une des données critique est de définir les « atomes voisins ». Le paramètre  $n_{bonds}$  définit le nombre maximum de liaisons sur la chaîne principale qui peut séparer un atome de ses « voisins ».  $n_{bonds}$  doit systématiquement être optimisé pour chaque polymère. Cette optimisation s'effectue en comparant les configurations obtenues par la méthode PMC-DM, et celles obtenues par DM seule avec le potentiel total, sur des oligomères du polymère simulés à haute température. En

effet, la simulation d'oligomères à haute température doit nous permettre de décorréler ces petites chaînes par DM en des temps de simulation raisonnables.

Le déroulement de la technique PMC-DM est le suivant. Nous nous plaçons au-dessus de la  $T_g$  du polymère (état fondu), puis un angle de torsion est aléatoirement choisi et une valeur d'angle statistiquement choisie par l'algorithme du pivot de Monte Carlo lui est appliquée. L'énergie  $U_n$  de la configuration ainsi obtenue est calculée via l'hypothèse de Flory, et comparée à l'énergie  $U_{n-1}$  de la configuration précédente. Le critère de Métropolis<sup>289</sup> est appliquée à la différence d'énergie  $\Delta U = U_n - U_{n-1}$  :  $\exp(-\Delta U/k_bT) > R_n$  avec  $R_n$  un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Si ce critère est vérifié, la nouvelle configuration est acceptée. Entre chaque tentative de pivot sont effectuées 0,01 ps de DM afin d'échantillonner les modes vibratoires.

Les chaînes ainsi obtenues sont aléatoirement placées dans une boîte avec une densité proche de la densité expérimentale du polymère. La boîte de simulation ainsi créée est prête pour être utilisée en DM.

#### III.1.1.d. Dynamique moléculaire

- *Principe*

Les coordonnées de tous les atomes précédemment placés dans la boîte de simulation sont connues. Ainsi, la première étape de la DM est de calculer l'énergie potentielle  $\Phi\{r(t)\}$  de cette configuration initiale. La dérivée première de cette énergie par rapport à l'atome  $i$  donne la somme des forces qui s'appliquent à l'atome  $i$  à l'instant  $t$  :

$$f_i(t) = \frac{-\partial\Phi\{r(t)\}}{\partial r_i(t)} \quad (\text{eq.III.2})$$

On applique ensuite la seconde loi de Newton :

$$f_i(t) = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{eq.III.3})$$

L'intégration de cette équation permet d'accéder à la vitesse de déplacement de l'atome  $i$ , et sa double intégration permet d'obtenir la position de l'atome  $i$  à l'instant  $t + \Delta t$ . Ce calcul effectué sur l'ensemble des atomes du système donne les coordonnées de tous les atomes de la boîte à l'instant  $t + \Delta t$ . Comme nous l'avons précédemment précisé, dans nos simulations,  $\Delta t = 10^{-15}$  s.

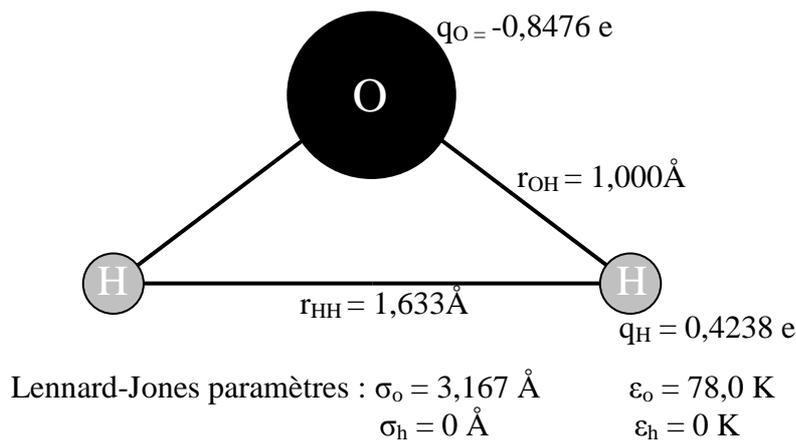
- *Préparation de la boîte aux simulations de production*

La boîte préalablement construite en III.1.1.c est à une température  $T > T_g$  et ne prend pas encore en compte toutes les interactions du potentiel  $gmq$ . Il faut introduire le potentiel de Van de Waals et le potentiel électrostatique. Afin d'éviter le piégeage d'atomes dans les cycles lors de l'introduction du potentiel de Van der Waals, des atomes « fantômes » sont succinctement introduits aux centres des cycles et liés aux atomes constitutifs du cycle par un potentiel harmonique avec une constante de force de 300 kg/s<sup>2</sup>. Le potentiel de Van der Waals est alors introduit progressivement en 10 ps. Les atomes fantômes sont alors retirés. Le potentiel électrostatique peut enfin être appliqué. La boîte de simulation est alors équilibrée à cette température pendant 200 ps dans l'ensemble NVT (N nombre d'atomes, V volume, T température, constantes). La température est maintenue constante par un couplage avec un bain thermo staté avec une constante de couplage de 0,1 ps.<sup>290</sup> Après avoir atteint l'équilibre, *i.e.* l'équipartition de l'énergie cinétique entre les différents degrés de liberté, le système est refroidi jusqu'à 300 K à -1K/ps dans l'ensemble NVT. Le système est ensuite équilibré 100 ps à 300 K dans l'ensemble NVT avant d'être simulé à la température souhaitée (300 ou 373 K) dans l'ensemble NPT, les composantes de la diagonale du tenseur de pression  $\mathbf{P}$  étant maintenues constantes à 1 bar alors que les composantes non diagonales sont maintenues à 0.

Le système est ensuite relaxé (typiquement 500 ps) avant l'introduction d'eau et avant l'acquisition des simulations de production.

- *Introduction de l'eau et simulations de production*

L'introduction de l'eau dans les systèmes hydratés se fait sur des systèmes relaxés. Le modèle d'eau choisi parmi la multitude de modèles existants (cf. partie I.3.3.a) est le modèle rigide SPC/E présenté dans la Figure III.4.<sup>291</sup>



**Figure III.4.** Représentation du modèle SPC/E de l'eau avec ses paramètres.<sup>291</sup>

Une boîte de simulation de molécules d'eau SPC/E avec une densité égale à la densité de l'eau à la température considérée ( $958 \text{ kg.m}^{-3}$  à 373 K) et de la même taille que la boîte de polymère équilibrée dans laquelle doivent être insérées les molécules d'eau, est préparée. Des atomes fantômes sont succinctement introduits aux centres des cycles du polymère afin d'éviter l'introduction de  $\text{H}_2\text{O}$  dans ces cycles. Puis la boîte d'eau et la boîte de polymère sont superposées. Les molécules d'eau sont ensuite classées en fonction du nombre d'atomes du polymère compris dans une sphère de rayon  $d$  (classiquement choisi entre 3 et 4  $\text{ \AA}$ ). Les  $n$

premières molécules qui comptent le moins d'atomes de polymère dans leur sphère sont sélectionnées pour être introduites dans le polymère.  $n$  est calculé à partir de la teneur massique en eau que l'on souhaite insérer. Cette technique d'introduction permet d'éviter des recouvrements énergétiquement trop importants. Les atomes fantômes sont ensuite retirés, et une minimisation de 30 ps est effectuée afin de limiter les recouvrements résiduels. Le système peut directement être simulé dans l'ensemble NPT pour les runs de production. Les systèmes secs sont également simulés en parallèle afin de pouvoir comparer les évolutions des systèmes hydratés et des systèmes secs.

Comme souvent rapporté dans la littérature sur les simulations de polymères hydratés,<sup>101,196,208,209,211,215,216,232</sup> les lois de combinaisons de Lorentz-Berthelot<sup>292</sup> sont utilisées pour modéliser les interactions de Van der Waals entre l'eau et le polymère.

### III.1.2. Test de Widom et son optimisation

Le test de Widom est une des techniques les plus courantes afin de calculer la solubilité de gaz dans les modèles de polymère (cf. partie I.4.1.a). Ce test a été utilisé sur nos systèmes afin de déterminer la solubilité de l'eau.

- *Equations sur la solubilité*

L'équilibre thermodynamique entre l'eau dans le polymère et l'eau en phase vapeur dans le milieu environnant est défini par l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans le polymère  $\mu_{eau}^{polymère}$  et dans l'environnement du polymère  $\mu_{eau}^{gaz}$ . Dans l'ensemble NVT dans lequel sont réalisées nos tests de Widom, cela s'écrit :

$$\mu_{eau}^{polymère}(T,V) = \mu_{eau}^{gaz}(T,V) \quad (\text{eq.III.4})$$

Les développements<sup>293-295</sup> couramment utilisés du potentiel chimique dans l'ensemble NVT distinguent 2 parties dans son expression,  $\mu = \mu^{idéal} + \mu^{excès}$ .

Ainsi Ben-Naim<sup>293</sup> donne comme expression du potentiel chimique :

$$\mu = \mu^{id} + \mu^{ex} = -k_B T \ln \left( \frac{qV}{(N+1)\Lambda^3} \right) - k_B T \ln \left\langle \exp \left( \frac{-\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_N \quad (\text{eq.III.5})$$

Avec  $q$  une fonction de partition intramoléculaire

$N$  le nombre de particules dans le système

$\Lambda$  la longueur d'onde thermique de de Broglie

$k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

$\Delta U$  la différence d'énergie entraînée par l'insertion d'une particule supplémentaire

La partie idéale « id » est la partie qui vient de l'intégration sur les degrés de liberté, *i.e.* le potentiel chimique du composé dans la phase gaz aux mêmes conditions de température et de pression. La partie en excès « ex » vient de l'intégration sur l'ensemble des coordonnées et implique donc les interactions intermoléculaires.

La densité  $\rho$  de particules  $N$  dans un système de volume  $V$ ,  $\rho = \frac{N}{V} \approx \frac{N+1}{V}$ .

Ainsi l'équation III.4 peut s'écrire :

$$-k_B T \ln \left( \frac{q}{\rho_{eau}^{polymère} \Lambda^3} \right) - \mu_{eau}^{ex polymère} \approx -k_B T \ln \left( \frac{q}{\rho_{eau}^{gaz} \Lambda^3} \right) - \mu_{eau}^{ex gaz} \quad (\text{eq.III.6})$$

Avec  $\rho_{eau}^{polymère}$  la densité de molécules d'eau dans le polymère

Et  $\rho_{eau}^{gaz}$  la densité de molécules d'eau dans la phase gaz en équilibre avec le polymère

Dans l'ensemble NVT, si l'on considère l'eau comme étant un gaz parfait :  $\mu_{eau}^{ex gaz} = 0$ .

$$\text{Ainsi : } \mu_{eau}^{ex\ polymère} = -k_B T \ln \left\langle \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_V \approx k_B T \ln \left( \frac{\rho_{eau}^{polymère}}{\rho_{eau}^{gaz}} \right) \quad (\text{eq.III.7})$$

$\rho_{eau}^{polymère}$  correspond à la densité en molécules d'eau par unité de volume dans un polymère et peut être déduite des mesures expérimentales de teneurs massiques en eau des polymères.

$\rho_{eau}^{gaz}$  est la densité en molécules d'eau par unité de volume dans le milieu en équilibre avec le polymère et peut être déduite de l'activité de l'eau ou de l'humidité relative (HR) de ce milieu d'après la loi des gaz parfaits appliquée à l'eau :

$$\rho_{eau}^{gaz} = \frac{N}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{p_{sat} \cdot HR}{RT} \quad (\text{eq.III.8})$$

$p$  est la pression partielle de l'eau dans le milieu

$p_{sat}$  est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température  $T$  calculée suivant l'équation de Goff et Gratch (équation I.17)

$\left\langle \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_N$  peut être obtenue par la technique de Widom.

- *Technique de Widom*

Le test de Widom<sup>244</sup> consiste à introduire aléatoirement une particule dans un système de  $N$  particules d'énergie potentielle  $U_{pot}^N$  connue et à mesurer l'énergie potentielle  $U_{pot}^{N+1}$  ainsi obtenue.  $\Delta U = U_{pot}^{N+1} - U_{pot}^N$ . Widom est un test statistique qui demande un grand nombre d'insertions. Des problèmes de convergence dans les systèmes denses ont été relevés du fait que dans ces systèmes, la probabilité d'insérer une particule sur une particule déjà présente est forte, et conduit à une différence d'énergie potentielle  $\Delta U$  très importante. L'eau est encore un

cas particulier car dans son cas,  $\Delta U$  ne dépend pas seulement de l'endroit où la molécule est insérée mais aussi de son orientation.

- *Test d'insertion EVMS (Excluded Volume Map Sampling)*

Les polymères étant des systèmes denses où une grande partie de l'espace est occupé, le test de Widom peut être optimisé afin d'exclure ce volume et ainsi ne réaliser le test que sur la partie où les insertions sont potentiellement réalisables.<sup>230,232,247,296</sup> La technique utilisée ici

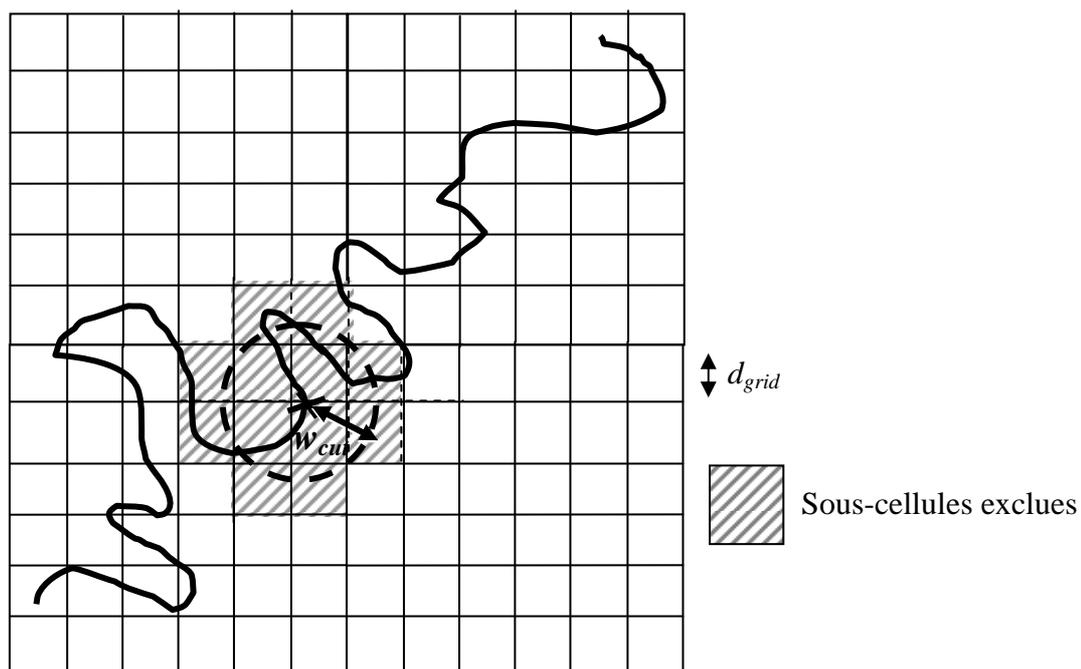
pour déterminer le volume exclu est une technique géométrique. L'espace est divisé en sous-cellules de côté  $d_{grid}$ . Chaque atome du polymère se voit attribué un même rayon  $w_{cut}$  optimisable. Toutes les sous-cellules chevauchées par ce rayon  $w_{cut}$  sont éliminées pour le test d'insertion. L'optimisation de  $w_{cut}$  est faite en effectuant une insertion dans chacune de ces

sous-cellules éliminées afin de vérifier que  $\left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \right\rangle_N \sim 0$ . Le paramètre  $w_{cut}$  est donc

testé jusqu'à atteindre la valeur maximale qui permet d'éliminer un maximum de volume tout en respectant cette condition. Le biais généré ainsi par la non prise en compte de ces cellules au cours du test d'insertion EVMS est reporté sur le résultat final en ajoutant des valeurs de

$\left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \right\rangle_N = 0$  dans la proportion de cellules éliminées et d'insertions effectuées par

cellule. La Figure III.5 montre l'élimination des cellules dans le rayon  $w_{cut}$  d'un atome d'une chaîne de polymère.



**Figure III.5.** Schématisation de l'étape d'exclusion des cellules.

---

# Chapitre IV : Kapton<sup>®</sup> et PMDA-ODA

---



#### IV.1. Etude par DM de l'arrangement de l'eau dans le PMDA-ODA

Le modèle moléculaire du PMDA-ODA (Figure I.6), *i.e.* le monomère constitutif du Kapton<sup>®</sup>, a été validé à travers la réalisation de 9 systèmes de 2 chaînes de 50 monomères PMDA-ODA (~4000 atomes) et 5 systèmes de 6 chaînes de 50 monomères (~12000 atomes). Leurs propriétés, en termes de densité, énergie cohésive, fraction de volume libre (FFV) et propriétés conformationnelles, sont en accord avec les données expérimentales.

De l'eau a été ajoutée aux modèles moléculaires de 6 chaînes. Le modèle utilisé pour l'eau est le modèle SPC/E, connu pour reproduire de manière satisfaisante les propriétés de l'eau liquide. Plusieurs systèmes avec des teneurs massiques en eau comprises entre 1,4% et 10% ont été réalisés. Les modèles secs et hydratés ainsi obtenus ont été simulés 5 ns à 373 K afin de garantir une mobilité suffisante aux molécules d'eau pour considérer leurs arrangements comme indépendants de la phase d'introduction des molécules.

Nous avons ainsi pu observer les relaxations locales de la matrice polymère induites par l'eau. Sur les modèles moléculaires, le gonflement du polymère s'est avéré nul jusqu'à une teneur massique en eau de ~3%, avant d'augmenter avec la teneur en eau. Ce comportement suggère une première phase de remplissage des trous du modèle par l'eau.

L'arrangement des molécules d'eau a été étudié à travers les liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau avec le polymère, mais aussi avec les autres molécules d'eau. Ainsi, il apparaît que les sites d'interactions de l'eau dans les modèles de PMDA-ODA hydratés sont les oxygènes carbonyles et les oxygènes éthers du polymère, mais aussi les oxygènes des molécules d'eau. L'attractivité des oxygènes éthers est toutefois faible. Nous avons montré que pour des teneurs en eau proches de la saturation expérimentale, de nombreux sites hydrophiles accessibles n'interagissent pas avec l'eau. D'où une preuve que la

saturation expérimentale ne peut être justifiée par l'inaccessibilité des ces sites. Les temps de vie des liaisons hydrogène ont également été exploités.

Entre 60 et 70% des molécules d'eau sont liées au même instant à deux sites *via* leurs deux hydrogènes et forment ainsi des « ponts ». Ces ponts peuvent être réalisés entre deux sites du polymère, un site du polymère et un oxygène d'une autre molécule d'eau, et aussi entre deux molécules d'eau. Des clusters de molécules d'eau, *i.e.* des molécules d'eau formant des liaisons hydrogène entre elles, ont été observés dans ces modèles. Cette observation est en désaccord avec l'interprétation des courbes de solubilité basée sur la théorie de Zimm et Lundberg, mais est corroborée par des observations en infrarouges, en RMN et par des mesures diélectriques relevées dans la littérature. Les clusters d'eau examinés dans les simulations adoptent une géométrie plutôt linéaire et peuvent être constitués de plus de 10 molécules d'eau.

L'ensemble des résultats sont rapportés dans la publication ci-jointe « A molecular dynamics simulation study of water in amorphous Kapton<sup>®</sup>. » publiée dans *Macromolecules* 2008, *41*, 3349-3362.

# Molecular Dynamics Simulation Study of Water in Amorphous Kapton

Grégory Marque,<sup>†</sup> Sylvie Neyertz,<sup>\*,†</sup> Jacques Verdu,<sup>‡</sup> Valéry Prunier,<sup>§</sup> and David Brown<sup>†</sup>

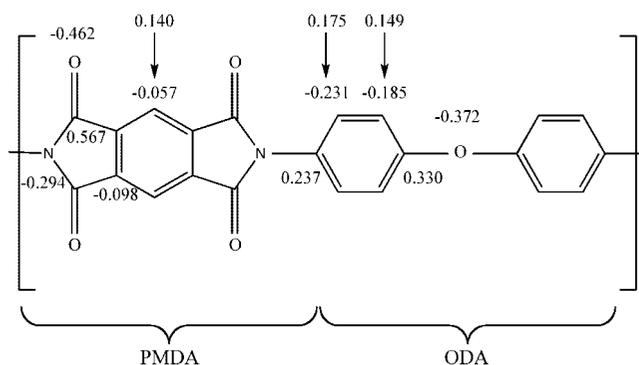
LMOPS, UMR CNRS 5041, Université de Savoie, Bâtiment IUT, 73376 Le Bourget-du-Lac, France, LIM, UMR CNRS 8006, ENSAM, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France, and EDF R&D, Site des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing, France

Received September 28, 2007; Revised Manuscript Received February 8, 2008

**ABSTRACT:** Molecular dynamics (MD) simulations of more than 40 model systems of dry and hydrated poly(pyromellitimide-1,4-diphenyl ether) (PMDA-ODA) polyimide, also known as Kapton, were undertaken in order to study the specific interactions between water and a glassy polymer matrix. Dry amorphous Kapton models were generated using a hybrid pivot Monte Carlo-MD single-chain sampling technique and were found to reproduce many features found experimentally. Water was subsequently introduced into the polyimide systems with weight percentages ranging from 1.4 to 10 wt % at 373 K. At the lower concentrations, water is found to occupy the pre-existing void space in the polymer matrix. On the other hand, there are significant changes in the volumetric, energetic, and conformational properties of the chains for water contents above ~3%. The static and dynamic properties of the hydrogen bonds have been analyzed. In all cases under study, water is preferentially hydrogen-bonded to two sites, thus forming bridges. These water bridges, whose occurrence depends on the weight percentage of the penetrant, can link either two polymer sites, one polymer site and another water, or two other waters. Water clusters have been analyzed and found to be in agreement with findings from NMR, dielectric, and infrared attenuated total reflection (ATR) measurements. Their geometries are more chainlike and at high water contents approach a cocontinuous network. Such a characterization at the molecular level calls into question the commonly used interpretation of solubility curves based on the Zimm–Lundberg theory.

## 1. Introduction

Water absorption by polymers is largely studied because of the influence of water on the structural,<sup>1,2</sup> electrical,<sup>3–5</sup> and mechanical<sup>6–9</sup> properties of the polymers. Several theories have been proposed in the literature in order to characterize this phenomenon. For example, it has been suggested that absorption is mainly related to the void volume of the polymer.<sup>10</sup> On the other hand, water absorption has been directly correlated to the molecular formula of the polymer through a molar additive function of terms due to the constitutive groups of the monomer.<sup>11</sup> It is also possible to apply the classical thermodynamic approach of polymer–solvent miscibility.<sup>11,12</sup> Nevertheless, no real explanations of the underlying mechanisms have been provided by the aforementioned theories.<sup>13</sup> Another approach is to study sorption isotherms, that is, plots of water volume fraction as a function of water activity,<sup>13–15</sup> despite the fact that experimental characterizations do not always agree on the shape of the isotherms. This is the case, for example, for poly(pyromellitimide-1,4-diphenyl ether), also known as PMDA-ODA or Kapton (Figure 1).<sup>16</sup> At low activities, it is unclear whether there is a dual-mode sorption<sup>17–21</sup> or a quasi-linear moisture uptake versus relative humidity.<sup>22–26</sup> At high activities, some authors report a linear dependence<sup>20,22–24,26</sup> whereas others observe an upward curvature.<sup>17–19,21,25</sup> The latter has been interpreted by Yang and co-workers<sup>17,18</sup> in terms of water cluster formation by using equations derived from the Zimm–Lundberg theory.<sup>27</sup> However, dielectric measurements, NMR, and infrared attenuated total reflection (ATR) studies suggest the existence of water clusters at lower activities.<sup>25,28–31</sup> In addition, Yang et al. studied hygrothermally aged Kapton and found that it did



**Figure 1.** Kapton (PMDA-ODA) monomer with partial charges. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms.

not display the upwardly curving shape at high activities, which was interpreted by the authors as “the absence of clustering in the aged film” and was attributed to chemical modifications giving rise to more hydrophilic films.<sup>18</sup> This is difficult to understand as, at high activities, there is a lot of water to accommodate in the dense polyimide. In polyimides other than PMDA-ODA, water uptake is usually reported as being fairly close to a linear function of the relative humidity, but it is not always obvious either due to experimental uncertainties.<sup>32</sup>

Within this context, it is interesting to attempt to complement experimental studies by using molecular dynamics (MD) simulations. Many MD studies of hydrated polar bulk polymers have now been reported in the literature. They include PA<sup>33–35</sup> or amide-based structures,<sup>36–39</sup> PMMA,<sup>40</sup> BPA-PC,<sup>41</sup> PVA,<sup>41–49</sup> and EVOH copolymers,<sup>50</sup> PEO<sup>51–56</sup> and PEO-based polymer electrolytes,<sup>57,58</sup> PBO,<sup>59</sup> perfluorinated ionomers,<sup>60,61</sup> poly(phenyl sulfones)<sup>62</sup> and sulfonated polyimides,<sup>63</sup> reverse micelles,<sup>64–66</sup> PE and PP,<sup>67,68</sup> epoxy resins,<sup>69–71</sup> novolac resins,<sup>72</sup> polyacrylates,<sup>73</sup> biodegradable polyesters,<sup>74</sup> or biopolymers.<sup>75–77</sup> They show that water interacts both with the polymer and with

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: Neyertz@univ-savoie.fr.

<sup>†</sup> LMOPS, UMR CNRS 5041, Université de Savoie.

<sup>‡</sup> LIM, UMR CNRS 8006, ENSAM.

<sup>§</sup> EDF R&D.

other water molecules through hydrogen bonds and that it eventually moves within the matrix. However, the situation is often somewhat complicated. Goudeau et al.<sup>34,35</sup> propose that steric hindrance prevents water from accessing half of the hydrophilic amide groups in polyamide 6,6. In addition, they find water molecules bound to two hydrophilic sites as well as water clusters of a significant size (>10 molecules), even at low activities.<sup>34,35</sup> Some authors have also attempted to use molecular modeling techniques in order to study water solubility and, if possible, determine the water content at saturation in a polymer.<sup>33,41,69,78–80</sup> Their methods are based on a combination of the usual Widom test-particle insertion<sup>81</sup> with a thermodynamic integration,<sup>33,41,78</sup> a grid-search calculation,<sup>69,82</sup> or an excluded volume map sampling.<sup>79,80</sup>

Although a few MD simulations of short PMDA-ODA oligomers have been reported in the literature,<sup>83–86</sup> we are only aware of one study on long-chain amorphous Kapton.<sup>87,88</sup> However, the method used to create the chains is known to give a bias in the configurations due to the ever-increasing density that a growing chain end experiences.<sup>89</sup> Despite a complicated series of heating-cooling and compression-decompression cycles,<sup>90</sup> the density of this model attained only 95% of the experimental value.<sup>88</sup> This was attributed by the authors to errors in the parametrization,<sup>88</sup> but it may well be due in part to the poor choice of generation procedure.<sup>91</sup> We have previously studied the effect of 3.3 weight (wt) % water on short oligomers of PMDA-ODA and shown the coexistence of preferential sites for water on the chain backbones and water clusters.<sup>85</sup> These oligoimides were in the glassy state and were considered as a first approximation for their long-chain counterparts. However, the lack of experimental data on such short chains made it difficult to validate our models.

Here, we extend this study to the more realistic long-chain Kapton, both in the pure and in the hydrated states. The interaction potential is presented in Section 2. The pivot Monte Carlo-molecular dynamics (PMC-MD) technique<sup>91–103</sup> is validated for Kapton and used to generate realistic pure bulk models in Section 3. In Section 4, different weight percentages of water (from 1.4 to 10 wt %) are inserted into the polymer matrices. Changes in the volumetric and energetic properties, specific interactions between polymer and water, and the existence of water clusters are discussed as a function of the water content.

## 2. Interaction Potential

The force field for polyimides is basically the same as that described elsewhere<sup>85,91,100,103</sup> and will only be briefly outlined. The very high-frequency bond stretching modes are removed using rigid constraints,<sup>104</sup> which allows for the use of an integration time step of  $\Delta t = 10^{-15}$  s and avoids problems with the equipartition of kinetic energy. The so-called “bonded” potentials include terms for restraining angle-bending and torsional rotations around the dihedral angles, as well as out-of-plane potentials to keep  $sp^2$  structures planar. The “non-bonded” potentials are applied to all atom pairs belonging to different molecules and those on the same chain that are separated by more than two bonds. The van der Waals interactions between atoms of types  $i$  and  $j$  are of the Lennard–Jones (LJ) 12-6 form. The electrostatic potential is calculated using the Ewald summation method.<sup>105,106</sup> All polyimide–polyimide parameters were taken from the TRIPOS 5.2 force field,<sup>107</sup> while their partial charges (Figure 1) were obtained by performing *ab initio* calculations using the Gaussian computer program<sup>108</sup> at the B3LYP/6-31G\*\* level.<sup>100</sup> Water potential parameters, including charges, were taken from the extended single point-charge model, SPC/E,<sup>109</sup> which is known to provide a good representation of bulk water.<sup>110–112</sup> In the same vein as most of the other simulations of hydrated polymers

with the SPC/E model for water,<sup>34–36,39,42,43,64,65,69,85</sup> Lorentz–Berthelot combination rules<sup>113</sup> were used for van der Waals interactions. The MD simulations were performed using the gmq program<sup>114</sup> either in its scalar or in its parallel form on the Linux servers of the LMOPS and the University of Savoie as well as on the EDF “Rendvous” cluster in France.

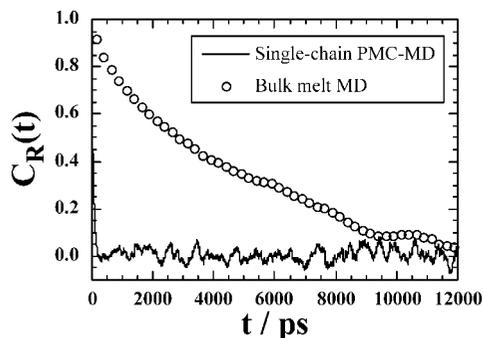
## 3. Dry Kapton

**3.1. Hybrid Pivot Monte Carlo-Molecular Dynamics (PMC-MD) Single-Chain Sampling.** The hybrid PMC-MD method<sup>91–103</sup> was used to generate the starting configurations for PMDA-ODA, since it has already been validated for a variety of chains such as alkanes and PE,<sup>92–94</sup> PVC,<sup>97</sup> six different polyimides,<sup>91,98,100,103</sup> PEEK,<sup>98</sup> PBMA,<sup>115</sup> and cellulose.<sup>116</sup> In this approach, the configurational phase-space of the polymer is sampled using pivot Monte Carlo (PMC) moves<sup>117,118</sup> for rotatable torsions, while standard MD algorithms are used to explore the various oscillatory modes of the chains. The method is based on Flory’s “local energy approximation”;<sup>119</sup> that is, the hypothesis that polymer configurations in the pure melt are very similar to those obtained by sampling an isolated molecule, where only a certain number of specific near-neighbor intramolecular interactions are considered between atoms separated by no more than a fixed number of backbone bonds ( $n_{\text{bonds}}$ ). Our experience using realistic potentials, and without any assumptions of ideality, is that this approach works very well for a large number of polymers,<sup>91–103,115,116</sup> among which are several polyimides with  $n_{\text{bonds}} = 4$ .<sup>91,98,100,103</sup> However, the value of  $n_{\text{bonds}}$  needs to be properly checked each time a new chemical structure is considered. The procedure to find and validate  $n_{\text{bonds}}$  is to compare the configurational and conformational properties of chains sampled by the PMC-MD method (“single-chain”) with those of a fully interacting dense system of the same chains decorrelated by MD only (“bulk melt”). If the generation procedure is appropriate, the structural characteristics of both types of chains should be very similar. However, in order to decorrelate the bulk melt chains under a time scale accessible to MD simulations, this test generally needs to be carried out both at high temperature and on short oligomers. Since it has been shown that the test results are independent of chain size,<sup>92–98,115,116</sup> the assumption is that it should also be applicable to longer chains which cannot be relaxed with MD alone.

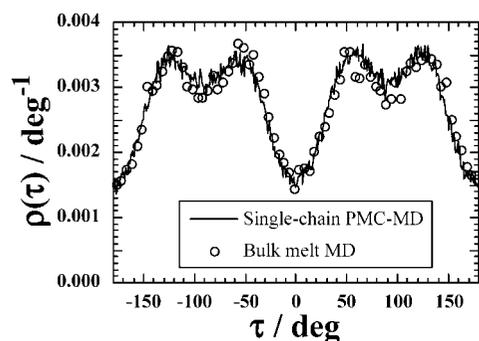
“Single-chain” PMDA-ODA test systems contained one 158-atom chain (4-mers) simulated for 20 000 ps at 1000 K, with the PMC-MD method and a preset value of  $n_{\text{bonds}}$ . The corresponding cubic “bulk melt” box contained 27 such oligomers run by MD for 15 000 ps under NpT conditions at 1000 K in which the isotropic pressure,  $p$ , is maintained at 1 bar by loose-coupling with a coupling constant of 5 ps,<sup>120</sup> and the temperature,  $T$ , is held constant by weak-coupling to a heat bath with a coupling constant of 0.1 ps.<sup>121</sup> Optimal convergence of the Ewald sum<sup>122,123</sup> was obtained using  $\alpha = 0.3$  and  $K_{\text{max}} = 12$ , while the real-space potential was truncated at  $R_c = 8.5$  Å. The van der Waals potentials were also truncated at  $R_{\text{vdW}} = 8.5$  Å, and long-range corrections to the energy and the pressure were applied.<sup>113</sup> In order to ensure that the chains were truly decorrelated from their initial configurations, the normalized autocorrelation functions for the end-to-end vector  $\mathbf{R}_i$  of the individual chains as a function of time were calculated:

$$C_{\mathbf{R}}(t) = \frac{\langle \mathbf{R}_i(0) \mathbf{R}_i(t) \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle^2}{\langle \mathbf{R}_i^2 \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle^2} \quad (1)$$

The  $C_{\mathbf{R}}(t)$  for both single-chain and bulk melt chains are displayed in Figure 2. They show that decorrelation is indeed attained in both cases over the time scale considered despite



**Figure 2.** Normalized autocorrelation function for the end-to-end vectors,  $C_R(t)$ , of 158-atom PMDA-ODA chains, sampled both with single-chain PMC-MD (lines) and with full potential bulk melt MD (circles) at 1000 K.

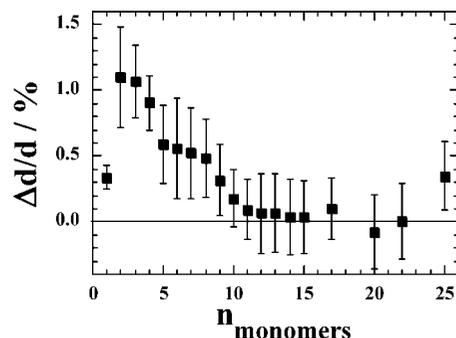


**Figure 3.** Single-chain-sampled (lines) versus bulk melt (circles) probability densities for the C–C–O–C  $\tau$  pivot torsion angle in 158-atom PMDA-ODA chains using  $n_{\text{bonds}} = 4$  at 1000 K.

the much longer decorrelation time in the MD simulation. The autocorrelation functions for significant dihedral angles and square end-to-end distances support this conclusion.

Figure 3 reports the distributions of the ODA C–C–O–C pivot torsion angle  $\tau$  (see Figure 1) for both single-chain and bulk melt relaxed chains. They become superimposable for a value of  $n_{\text{bonds}} = 4$ . A similar level of agreement was found in the distributions of the mean-square end-to-end distances  $\langle R^2 \rangle$ , mean-square radii of gyration  $\langle S^2 \rangle$ , and the other pivot torsional angle, that is, the C–N–C–C link between the PMDA and ODA moieties (Figure 1). This clearly shows that the hybrid PMC-MD method with  $n_{\text{bonds}} = 4$  is appropriate to generate starting Kapton configurations for the subsequent MD runs. PMC-MD calculations with different numbers of monomers ( $n_{\text{monomers}}$ ) show that  $\langle R^2 \rangle / n_{\text{monomers}}$  becomes number-independent from  $n_{\text{monomers}} \sim 30$ . A length of 50 PMDA-ODA monomers, amounting to 1952 atoms per chain, was thus chosen for the remaining studies.

**3.2. Generation of Dense Kapton Models.** Once generated by PMC-MD single-chain sampling in the melt (750 K), that is, above its glass transition temperature ( $\sim 650$ – $690$  K),<sup>20,26,124,125</sup> uncorrelated PMDA-ODA chains are randomly reorientated and distributed in a periodic cubic MD box at an initial density close to the experimental value of  $\sim 1400$  kg  $\text{m}^{-3}$ .<sup>20,25,31,126–129</sup> As described before,<sup>91,98–100,103</sup> a “phantom” atom is briefly placed at the center of mass of each 5-atom and 6-atom ring in order to avoid unphysical spearings and interlockings<sup>130</sup> during the introduction of excluded volume. The “bonded potentials” are then switched on. To remove the huge overlap energies of the initial structures, the excluded-volume potential is introduced very progressively during short MD simulations under constant-volume and temperature conditions (NVT). Phantom atoms are then removed, and electrostatic interactions are switched on. For long chain Kapton, the optimal



**Figure 4.** Average relative differences  $\Delta d/d = (d_{\text{PMC-MD}} - d_{\text{MD}})/d_{\text{PMC-MD}}$  with their associated standard errors in the intramolecular distances between ODA ether oxygens separated by  $n_{\text{monomers}}$ : the chain configurations obtained at the end of the PMC-MD procedure are compared to the corresponding ones at the end of the full-potential equilibration for five 11712-atom polymer models at 750 K.

nonbonded parameters are  $\alpha = 0.25$ ,  $K_{\text{max}} = 11$ , and  $R_c = R_{\text{vdW}} = 9$  Å. Systems are then relaxed under NVT conditions at 750 K until thermal equilibrium is established; that is, the kinetic energy is equipartitioned between the different degrees of freedom. The bulk systems are then progressively cooled toward 300 K at a rate of  $-1$  K  $\text{ps}^{-1}$ , relaxed for 100 ps at NVT, and then switched to constant-pressure (NPT) conditions, in which the on-diagonal and off-diagonal components of the pressure tensor,  $\mathbf{P}$ , are maintained at  $\sim 1$  and 0 bar, respectively, by a standard loose-coupling method where cell lengths and angles vary in time.<sup>114</sup> Systems were allowed to relax until the densities and energies stabilized. Production runs were then continued for, at least, another 600–1000 ps.

It has been shown in the past for *n*-alkane chains<sup>92,94</sup> and more recently for highly flexible bead-spring models<sup>131</sup> that the introduction of the full potential into an initially noninteracting ensemble of chains can lead to a change in the intrachain distances at intermediate length scales. In order to check whether our 50-mer PMDA-ODA chains are also affected, intermediate intramolecular distances between ODA oxygens were calculated both for the chain conformations obtained at the end of the PMC-MD sampling ( $d_{\text{PMC-MD}}$ ) and following their equilibration in the 6-chain (11712-atom) bulks at 750 K ( $d_{\text{MD}}$ ). Figure 4 reports the relative difference,  $\Delta d/d = (d_{\text{PMC-MD}} - d_{\text{MD}})/d_{\text{PMC-MD}}$ , averaged over five 11712-atom simulation boxes as a function of  $n_{\text{monomers}}$ . While there are slight deformations at intermediate distances, the average  $\Delta d/d$  values are typically less than 1%, thus showing that, in the case of these relatively rigid PMDA-ODA chains, this effect remains very limited.

**3.3. Validation of the Dry Kapton Model.** The density of a simulated system is a fundamental property, since it results from the growth procedure, the accuracy of the force field, and the other parameters of the model. Moreover, most of the polymer properties, such as free volumes, are directly or indirectly linked to the density. The average densities at 300 K for nine 3904-atom and five 11712-atom dry polymer models are displayed in Table 1. They are within less than 1% of the experimental value,  $\langle \rho_{\text{experiment}}^{300\text{K}} \rangle = 1399 \pm 4$  kg  $\text{m}^{-3}$ , obtained from the average of seven values found in the literature.<sup>20,25,31,126–129</sup> Using the coefficient of volumetric expansion for amorphous Kapton reported as being  $\sim 1.92 \cdot 10^{-4}$  K $^{-1}$  between 300 and 373 K,<sup>132</sup> we can estimate  $\langle \rho_{\text{experiment}}^{373\text{K}} \rangle$  as being equal to  $\sim 1380$  kg  $\text{m}^{-3}$ . This differs by only 0.2% from  $\langle \rho_{\text{model}}^{373\text{K}} \rangle = 1377 \pm 2$  kg  $\text{m}^{-3}$  (Table 1), which further validates our dry polymer models at 373 K.

The average total intermolecular potential energies  $\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}} \rangle$  are also given in Table 1. In agreement with other long-chain polyimides,<sup>99,100</sup> the cohesive energies of the dry systems are mostly dominated (up to  $\sim 90\%$ ) by van der Waals interactions.  $\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}} \rangle$

**Table 1. Results of NPT Simulations Undertaken for Dry Kapton at 300 and 373 K and for Hydrated Kapton at 373 K<sup>a</sup>**

systems	no. of atoms	$\langle\rho\rangle$	$\langle V\rangle$	$\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}}\rangle$	$\langle\delta\rangle$	$\langle\text{FFV}\rangle$	$\langle r_{0.5}\rangle$
dry 300 K (9 systems)	3904	1385 ± 7	45850 ± 230	-115.5 ± 0.9	20.5 ± 0.1	0.124 ± 0.005	3.10 ± 0.05
dry 300 K (5 systems)	11 712	1387 ± 2	137900 ± 200	-116.5 ± 0.4	20.56 ± 0.04	0.123 ± 0.001	3.10 ± 0.05
dry 373 K (5 systems)	11 712	1377 ± 2	138290 ± 150	-114.5 ± 0.5	20.31 ± 0.05	0.128 ± 0.001	3.10 ± 0.05
hydrated 373 K 1.4% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	11 979	1397 ± 3	138310 ± 260	-129.0 ± 0.4			
hydrated 373 K 3.4% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	12 360	1420 ± 2	138680 ± 150	-150.0 ± 0.3			
hydrated 373 K 5.4% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	12 741	1438 ± 2	139660 ± 160	-171.5 ± 0.4			
hydrated 373 K 10% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	13 617	1453 ± 4	144180 ± 360	-218.3 ± 0.6			

<sup>a</sup> All results have been averaged over the production runs and are presented with their standard errors. Average pressures in all systems were 1 ± 1 bar. The relaxed densities  $\langle\rho\rangle$  are given in kg m<sup>-3</sup>, and the volumes  $\langle V\rangle$  of the MD cells are in Å<sup>3</sup>. The potential intermolecular energies  $\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}}\rangle$  are in kJ mol<sup>-1</sup> (Kapton monomer)<sup>-1</sup>, the Hildebrand solubility parameters  $\langle\delta\rangle$  are in (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>, and the nearest-neighbor intermolecular distances  $\langle r_{0.5}\rangle$  are in Å. (FFV) is the fractional free volume.

is directly linked to the average volume of the MD cell  $\langle V\rangle$  and to the Hildebrand solubility parameter  $\delta$  (Table 1) by:

$$\delta = \sqrt{\frac{\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}}\rangle}{\langle V\rangle}} \quad (2)$$

While there are several empirical techniques to evaluate Hildebrand solubility parameters,<sup>11</sup> these are rarely fully satisfactory. Indeed, the  $\delta$  parameters for an ODA-ODA homopolyimide were found to be 27.9 (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> using the Hoy method,<sup>133</sup> 25.8 (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> with the Fedors method,<sup>134</sup> and 21.4 (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> with the Hoftyzer–van Krevelen method.<sup>11,135</sup> These shortcomings have been linked to the inability of the various group contribution approaches to take into account specific interactions. However, it is widely accepted that, as a requirement for a polymer to be soluble in a solvent, the absolute difference of their respective solubility parameters should be as small as possible.<sup>11</sup> As such, our model  $\langle\delta\rangle = 20.5$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> at 300 K is in good agreement with the  $\delta$  values of the solvents commonly used for PMDA-ODA. These solvents are typically H-bonding, and, as such, the hydrogen bonding contribution  $\delta_{\text{h}}$  to the overall  $\delta$ ,  $\delta^2 = (\delta_{\text{d}}^2 + \delta_{\text{p}}^2 + \delta_{\text{h}}^2)$ , with  $\delta_{\text{d}}$  and  $\delta_{\text{p}}$  being the dispersive and polar contributions, respectively, is not negligible:  $\delta = 22.7$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> and  $\delta_{\text{h}} = 12.9$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> for m-cresol,  $\delta = 22.9$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> and  $\delta_{\text{h}} = 7.2$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> for N-methyl-2-pyrrolidone,  $\delta = 22.8$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> and  $\delta_{\text{h}} = 10.2$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> for dimethylacetamide, and  $\delta = 24.9$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> and  $\delta_{\text{h}} = 11.3$  (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> for dimethylformamide.<sup>11</sup>

Structures can be characterized in several ways. No sign of crystallinity was found in the indiscriminate intermolecular radial distribution functions for the chains  $g_{\text{inter}}(r)$ . They are in good agreement with the  $d$ -spacing parameters commonly reported for PMDA-ODA, that is, 4.45–4.6 Å.<sup>126,136</sup> The average nearest-neighbor intermolecular distances,  $r_{0.5}$ , arbitrarily defined as  $g_{\text{inter}}(r_{0.5}) = 0.5$  show that the preparation procedure is fully repeatable. The distributions of pivot C–N–C–C angles show favored positions at -152°, -28°, 28°, and 152°, which agree with the Kapton ultraviolet spectrum.<sup>137</sup> The rotational barriers are much lower in the case of the more flexible C–O–C–C ether linkage, and the distributions are a lot smoother. As seen in the Kapton oligomers,<sup>85</sup> both dianhydride and diamine units can stack in a planar fashion, which leads to short-range order. The dianhydride–diamine interactions are especially relevant with respect to charge-transfer complexes (CTC),<sup>125,138</sup> which have been characterized in PMDA-ODA by UV/visible spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and photoconductivity.<sup>139</sup> Although electrons cannot be formally transferred in classical MD simulations, CTC can only form if there is a sound structural basis for stacking. In addition, there are favored interactions between two dianhydride moieties, which are supposed to form low-energy configurations.<sup>83,140</sup>

The fractional free volume, FFV, available in the dry models can be empirically calculated using  $\text{FFV} = (V - V_0)/V$ , where  $V$  is the actual volume and  $V_0$  is the zero point molar volume.

The latter was taken as being 1.3 times the van der Waals volume  $V_{\text{w}}$  of the PMDA-ODA monomer calculated by a group contribution method.<sup>11,141</sup> From the simulated values at 300 K (Table 1), the  $\langle\text{FFV}\rangle$  is 0.12, which compares favorably with the experimentally reported FFV of 0.11–0.12.<sup>20,127,129</sup> However, the way in which the void space is actually distributed remains experimentally unclear, as positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is not able to provide such information. This has been attributed to the strong effective charges of the PMDA-ODA carbonyl oxygens and nitrogens (see partial charges in Figure 1), which are thought to trap positrons.<sup>142</sup> As such, we cannot use an approach whereby PALS spectra are directly compared to data obtained from atomistic simulations.<sup>130,143,144</sup>

Instead, we use here a simpler geometric technique, referred to as the “phantom sphere approach” and widely encountered in atomistic simulations,<sup>130,145–148</sup> to characterize the void space. The probe accessible volume (PAV) is obtained by repeated trial insertions of virtual probes of preset radius into the dense polymer configurations without any preassumption on the actual form of the holes. Standard van der Waals radii are assumed for atoms in the polymer (C = 1.7 Å, O = 1.5 Å, N = 1.55 Å, and H = 1.2 Å), and the virtual probe insertions are “accepted” or “rejected” according to whether the probe overlaps with any of the atoms in the system. The accessible volume is then defined as the total volume of the system multiplied by the percentage of “accepted” insertions. It should be noted that the PAV is here that part of the volume that is accessible to the center of the probe. No attempt is made to obtain the actual volume the entire probe can access, as the holes can adopt complicated geometries and the probes can overlap in different ways. This fairly crude method is thus only intended as a way to compare different model systems under the same conditions.

In these calculations, the probe radius was set to 0.54 Å, so as to give a percentage of PAV equal to the FFV. As before,<sup>149</sup> the qualitative distribution of the PAV was obtained by analyzing the connectivity of the positions of accepted probe insertions. Effectively two accepted probes are considered to be linked, that is, in the same hole, if the distance between them is less than some arbitrary distance. Hole sizes are then obtained from a standard cluster analysis of the interconnected points. Here, the arbitrary distance linking the probe centers was also set to 0.54 Å. Results for the distribution of PAV (not displayed) show the monotonically decreasing form found for other glassy polymers.<sup>144,148</sup> Under those conditions, the small holes (i.e.,  $\text{PAV} < 10 \text{ \AA}^3$ ) are ~30 times more numerous than the medium holes ( $10 \text{ \AA}^3 \leq \text{PAV} < 20 \text{ \AA}^3$ ) and there are only few big holes ( $\text{PAV} \geq 20 \text{ \AA}^3$ ). No cavitation was observed. The distributions are also quite homogeneous between the different systems, which confirms the excellent reproducibility of the preparation procedure.

## 4. Hydrated Kapton

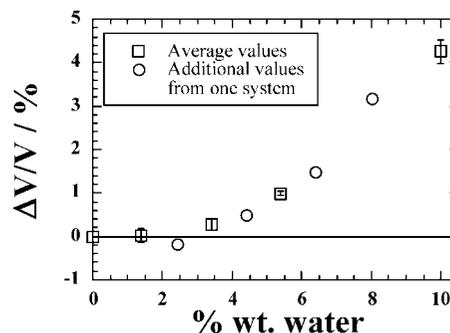
**4.1. Water Insertion.** While water molecules can be inserted randomly into the polymer,<sup>34,35,37,38,40,41</sup> this can lead to large

overlaps or even sparring in the case of cyclic molecules. Here, we use a more specific technique.<sup>85</sup> A sample of SPC/E water is equilibrated at a density of  $958 \text{ kg m}^{-3}$  at 373 K, that is, the experimental density of liquid water at the boiling point, in a simulation box of the same size as the preprepared dry polymer. After that, both simulation boxes are superimposed and the water molecules to insert are chosen among those that overlap least with the polymer atoms within a sphere of specified radius. The radius criteria and the initial water configurations can be changed in order to obtain different starting configurations for the water in the polymer matrix. However, providing that water mobility is sufficient, the results should not be dependent on the insertion technique. Following water insertion, a short step of minimization is needed to remove any slight overlaps. Systems are then ready to be simulated under NPT conditions.

Experimental measurements of the limiting weight percentage of water uptake by amorphous Kapton in contact with water vapor at its saturation pressure in the temperature range from 25 to 80 °C vary between  $\sim 2\%$  and  $\sim 6\%$ .<sup>3,16,23–26,28–30,124,150–155</sup> The scatter in experimental data is thought to be related to the film preparation history, the measurement technique, and in some cases the thickness of the films.<sup>16,24,26,150</sup> For example, Ree et al.<sup>26</sup> report a value of 3.4 wt % at 25 °C obtained by microbalance measurements. Given the experimental uncertainties, it was decided here to study a broader range of weight percentages: 0%,  $\sim 1.4\%$  (89 H<sub>2</sub>O),  $\sim 2.4\%$  (152 H<sub>2</sub>O),  $\sim 3.4\%$  (216 H<sub>2</sub>O),  $\sim 4.4\%$  (279 H<sub>2</sub>O),  $\sim 5.4\%$  (343 H<sub>2</sub>O),  $\sim 6.4\%$  (406 H<sub>2</sub>O),  $\sim 8\%$  (508 H<sub>2</sub>O), and  $\sim 10\%$  (635 H<sub>2</sub>O); figures in parentheses are the corresponding actual number of water molecules inserted into the dry polymer systems of 11 712 atoms.

It should be recalled here that, in a periodic model system, we are not limited to the amount of water that can be added to the polymer system, although phase separation is expected at very high water contents. On the other hand, in any real experiment, water in the polymer will be in equilibrium with some external water in a state with the same chemical potential. Although it may well be difficult, or even impossible, to obtain an external state of water with the same chemical potential at the highest concentrations examined here, there is, nevertheless, no fundamental reason to expect any discontinuities in the behavior with respect to water content because of this. The general trends are thus assessed here using a wider range of water contents than is experimentally accessible.

All five large 11 712-atom dry polymer models were used as starting points for the hydrated systems with 1.4%, 3.4%, 5.4%, and 10%. The 2.4%, 4.4%, 6.4%, and 8% simulations were carried out on one 11 712-atom system. Water mobility was characterized in a preliminary study. After 500 ps at 300 K, the water molecules were still not really decorrelated from their initial positions. On the other hand, heating the samples to 500 K led to a visible decorrelation of water from its initial distribution. Finally, a temperature of 373 K was chosen as a compromise in order to be both more experimentally realistic and still satisfactory in terms of water mobility. It has been shown experimentally that water concentration in Kapton is unchanged in the 30–85 °C temperature range and that it only depends on relative humidity.<sup>23</sup> Furthermore, with the heat of dissolution of water in Kapton being  $\sim -44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,<sup>23</sup> the decrease of water solubility with temperature is almost entirely compensated by the increase of saturated vapor pressure, which indicates a low temperature effect on the water content at saturation.<sup>156,157</sup> All hydrated systems were simulated for 5000 ps, which was considered sufficient for the study of the structural properties of water in the polymer matrices. The Ewald parameters were  $\alpha = 0.27$ ,  $K_{\text{max}} = 13$ , and  $R_c = 9 \text{ \AA}$ , and the total number of hydrated 11 712-atom model simulations



**Figure 5.** Average relative variations of the MD cell volumes  $\Delta V/V = (V_{\text{hydrated}} - V_{\text{dry}})/V_{\text{dry}}$  as a function of the water content at 373 K. Those averaged over five hydrated systems are displayed with squares along with their standard errors. Circles give the additional average values obtained from a single system.

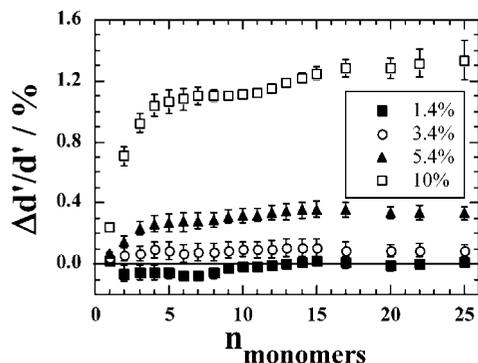
amounted to 24. Please note that all results presented for the water contents of 1.4%, 3.4%, 5.4%, and 10% are averaged over the five independent systems.

**4.2. Volumetric and Energetic Properties.** The average relative variations of the volumes  $\Delta V/V = (V_{\text{hydrated}} - V_{\text{dry}})/V_{\text{dry}}$  at 373 K are reported in Figure 5 as a function of the water content.

Up to  $\sim 3\%$  wt water, the model volume remains basically equal to that of the dry sample, which suggests that water is likely to occupy pre-existing void spaces in the polymer. From  $\sim 3\%$  wt water onward, the hydrated volumes increase, but this cannot be explained by a direct correlation with the added volume of the water molecules. Indeed, the “volume occupied” by a single water molecule can be defined as the difference between the total probe accessible volume in a hydrated system using a probe of zero radius, with and without taking into account water, divided by the total number of water molecules. This analysis, at all wt % water, gives about  $17 \text{ \AA}^3$  per water molecule, that is, the same as that found using the same approach for a simulation box of pure liquid SPC/E water and as that used in other simulation studies.<sup>34</sup> It should be noted that this is significantly less than the  $\sim 30 \text{ \AA}^3$  obtained for the partial molecular volume of water from the density of liquid water.<sup>110</sup> This is not surprising, as our approach is based on a simple geometric notion of the volume “occupied” by a water molecule, whereas the partial molecular volume is the change in total volume of the system provoked by the addition of one more water molecule. For the hydrated polymer systems, the actual increases in total volume per water molecule are only equal to  $\sim 4 \text{ \AA}^3$  at 5.4% and  $\sim 9 \text{ \AA}^3$  at 10% wt water. This suggests that, even at the highest concentrations, there is still some way to go to reach the limiting value of  $\sim 30 \text{ \AA}^3$ .

At the higher concentrations, the polymer matrix starts swelling, which is concomitant with changes in average model polymer–polymer distances and accessible void spaces. Figure 6 gives the average relative variations,  $\Delta d'/d' = (d'_{\text{hydrated}} - d'_{\text{dry}})/d'_{\text{dry}}$ , of ODA oxygen intramolecular distances as a function of both  $n_{\text{monomers}}$  and water content. There is a definite tendency toward an opening of the chains for the 5.4% and 10% systems for all analyzed intramolecular distances. Intermolecular distances tend to vary in the same direction.

Above  $\sim 3\%$  wt water, the PAV calculated without taking into account the penetrants also starts to increase, whatever the probe radius used in the insertion procedure. However, there are more small holes with respect to the dry samples. For example, in the 10% wt water systems, this amounts to a  $\sim 35\%$  increase in the amount of small holes when using the same probe radius and distance linking the probe centers of  $0.54 \text{ \AA}$  as before. On the other hand, the larger holes tend to disappear for high



**Figure 6.** Average relative differences,  $\Delta d'/d' = (d_{\text{hydrated}} - d_{\text{dry}})/d_{\text{dry}}$ , with their standard errors in the intramolecular distances,  $d$ , between ODA ether oxygens separated by  $n_{\text{monomers}}$ : the hydrated ( $d_{\text{hydrated}}$ ) systems are compared to the dry ( $d_{\text{dry}}$ ) systems for various water contents at 373 K.

water contents. The fact that the extra volume is mainly created in the form of small holes suggests that the relaxation of the polymer induced by the presence of water is very local. This is also consistent with the geometries of the water clusters (see later).

The rather discontinuous behavior seen here of the volume first stagnating before beginning to swell over  $\sim 3\%$  wt water ( $0.3\% \pm 0.1\%$  change in volume at 3.4 wt %) warrants, perhaps, further comment. Previously, we have obtained 1.8% volume swelling of 4-mers of a very similar PMDA-ODA model at 300 K with 3.3% wt water.<sup>85</sup> This former result for short oligomers is more in agreement with the experimental results of Lim et al.,<sup>25</sup> who measured the density of just one type of Kapton at just one wt % (2.85%) at 23 °C and found a volume swelling of  $\sim 2.5\%$ . However, several hygroscopic expansion coefficients for Kapton at room temperature<sup>158,159</sup> suggest that the volume expansion is actually at the most 0.6%–1% at high relative humidities (RH). This is corroborated by dilatometry measurements, which find a maximum of 0.7% volume swelling close to the saturation pressure at room temperature.<sup>160</sup> Furthermore, in the dielectric water sorption analysis of Giacomelli Penon et al.,<sup>155</sup> the change in sample thickness is deemed as being negligible in comparison with the increase in dielectric permittivity caused by the penetrating water. Most of the experimental data thus suggest that the swelling (up to saturation) remains very limited. It should also be noted that the time scale available to MD simulations is too short for the full range of natural glassy polymer relaxations to occur, and that it is not the first time a stagnation in the swelling behavior of glassy hydrated polymers has been seen; this is the case, for example, for PMMA, where swelling is thought to occur once free volume is saturated.<sup>40</sup> Within this context, our results on the volume changes in hydrated Kapton seem very reasonable.

As far as our model density is concerned, it increases as a function of water content (results not shown). Experimentally, density is often measured using density gradient columns, but, once again, there are no consistent trends in the literature for glassy polymers. Indeed, there are two limiting cases for these types of polymers: one assumes the sample volume does not change upon sorption of water, while the other assumes the mixture to obey volume additivity. In practice, the experimental data often lie between these limiting cases.<sup>161</sup> An increase in density has been reported for Kapton,<sup>25</sup> atactic PMMA,<sup>162</sup> PEEK,<sup>163</sup> the Matrimid polyimide,<sup>161</sup> bisphenol A-based polysulfone,<sup>161</sup> Nylon,<sup>164</sup> and aromatic polyamides.<sup>165</sup> In the case of starch<sup>166</sup> and isotactic PMMA,<sup>162</sup> an initial increase of density is seen at low RH, followed by a decrease at higher RH. Other experimental studies carried out on starch<sup>167</sup> and some sulfonated polyimides<sup>168</sup> report a decrease in density with water

content. While different polymers may behave in different ways and the experimental conditions of the aforementioned references do vary, the most common case for glassy polymers and that reported for Kapton<sup>25</sup> does seem to be an increase in density with hydration, which is once again consistent with our model.

Polymer–polymer ( $\langle U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter}} \rangle$ ), polymer–water ( $\langle U_{\text{pol-wat}}^{\text{inter}} \rangle$ ), and water–water ( $\langle U_{\text{wat-wat}}^{\text{inter}} \rangle$ ) intermolecular potential energies were extracted and are reported in Table 2. They were further resolved into their van der Waals (“LJ”) and Coulombic (“Coul”) contributions. As expected from the analyses shown previously, polymer–polymer interactions do not change much up to  $\sim 3\%$  wt water. At larger water contents, the swelling leads to a limited increase in the ( $\langle U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter,LJ}} \rangle$ ) and ( $\langle U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter,Coul}} \rangle$ ) values, while there are no real variations in the overall intramolecular terms. In contrast, both the pol–wat and wat–wat interactions become more negative as an almost linear function of the water content. The pol–wat interactions are stabilized by both van der Waals and Coulombic terms, while the main contribution in the wat–wat energies is of electrostatic origin. With an entropy which is expected to increase with additional water, the results of Table 2 suggest that the uptake of water should be thermodynamically favorable at all the wt % values considered here. As noted before, this is hard to compare to experimental data because one would have to obtain an external state of water with the same chemical potential as the highest model concentrations.

**4.3. Specific Interactions.** Specific intermolecular radial distribution functions  $g_{\text{inter}}(r)$  were calculated in order to characterize polymer–water and water–water interactions. As seen in other atomistic simulations,<sup>34,35,37–39,42,44,45,47,50–53,55,59,60,62,64–66,70,71,73,85,169</sup> the water hydrogens  $H_{\text{wat}}$  tend to form hydrogen bonds with the hydrophilic sites on the polymer, that is, for Kapton, the carbonyl oxygens  $O_{\text{carb}}$  and to a lesser extent the ether oxygens  $O_{\text{eth}}$  (Figure 7). This is consistent with the <sup>13</sup>C NMR study of Waters et al. where the carbonyl group was found to be the main interaction site for water on the polymer,<sup>170</sup> in contradiction to a much earlier work which had suggested the ether linkage.<sup>23</sup> In addition, there is a well-known correlation between water solubility and the concentration of polar groups in polyimides.<sup>20</sup> The other important hydrophilic sites are the oxygens from neighboring water molecules  $O_{\text{wat}}$ . Similar results are found if the  $g_{\text{inter}}(r)$  functions are calculated with respect to  $O_{\text{wat}}$  instead of  $H_{\text{wat}}$ , albeit at distances larger by  $\sim 1$  Å.

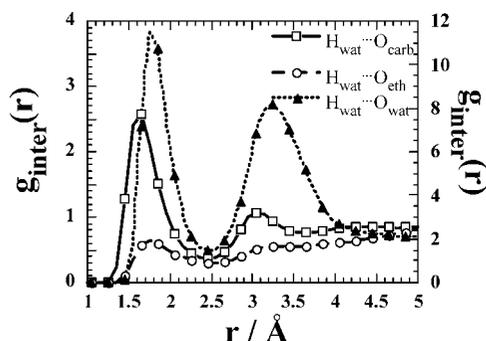
Hydrogen bonds can be defined using simple geometrical criteria.<sup>34,36,42,44,47,53,59,70</sup> This involves at least the distance between a  $H_{\text{wat}}$  and a hydrophilic site (A), but it can also use the value of the  $A \cdots H_{\text{wat}} - O_{\text{wat}}$  angle. Our experience is that this last criterion is not really discriminating, and so we just use the experimentally quoted value of a hydrogen bond being defined each time a  $H_{\text{wat}}$  is less than 2.4 Å from a hydrophilic site ( $d_{\text{H-O}} \leq 2.4$  Å).<sup>171</sup> In addition, 2.4 Å corresponds to the distance of the first minimum in the  $g_{\text{inter}}(r)$  for  $H_{\text{wat}} \cdots O_{\text{wat}}$  and  $H_{\text{wat}} \cdots O_{\text{carb}}$  (Figure 7). Our  $A \cdots H_{\text{wat}} - O_{\text{wat}}$  angle distributions (not shown but accumulated in histograms of  $\delta \cos \theta$  to avoid any bias) between hydrophilic sites and  $H_{\text{wat}} - O_{\text{wat}}$  identified as forming a hydrogen bond show a single Gaussian peak centered at 180°, and only 6% of  $A \cdots H_{\text{wat}} - O_{\text{wat}}$  angles (those within the 125°–130° range) fall below the criterion of 130° used elsewhere.<sup>34,45–47</sup> The simple distance criterion described above is thus considered sufficient to detect hydrogen bonds, as was noted before for PEO.<sup>53</sup>

The H-bonding in the relaxed systems was analyzed with respect to each hydrogen atom in water and with respect to each water molecule using all three types of acceptors:  $O_{\text{wat}}$ ,  $O_{\text{carb}}$ , and  $O_{\text{eth}}$ . This provided a large amount of information concerning the probabilities of occurrence of all the different possible combinations of H-bonds. To rationalize this information, we first present the data from the point of view of the water

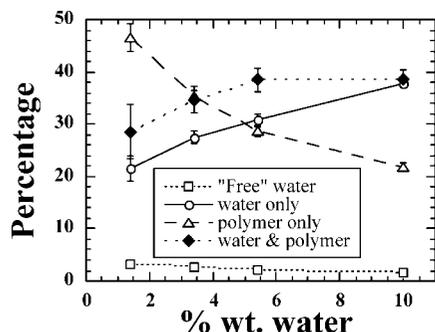
**Table 2. Average Polymer–Polymer (Pol–Pol), Polymer–Water (Pol–Wat), and Water–Water (Wat–Wat) Potential Energies for Dry and Hydrated Kapton at 373 K<sup>a</sup>**

energies	dry (5 systems)	hydrated 1.4% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	hydrated 3.4% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	hydrated 5.4% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)	hydrated 10% wt H <sub>2</sub> O (5 systems)
$\langle U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter}} \rangle$	-114.5 ( $\pm 0.5$ )	-114.4	-113.9	-113.2	-109.6
$\langle U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter-LJ}} \rangle$	-104.2 ( $\pm 0.4$ )	-104.4	-104.0	-103.4	-100.5
$\langle U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter-Coul}} \rangle$	-10.2 ( $\pm 0.3$ )	-10.0	-9.8	-9.8	-9.1
$\langle U_{\text{pol-wat}}^{\text{inter}} \rangle$		-10.3 ( $\pm 0.6$ )	-22.7	-33.9	-56.1
$\langle U_{\text{pol-wat}}^{\text{inter-LJ}} \rangle$		-1.7 ( $\pm 0.5$ )	-4.3	-6.9	-12.6
$\langle U_{\text{pol-wat}}^{\text{inter-Coul}} \rangle$		-8.6 ( $\pm 0.4$ )	-18.3	-27.0	-43.4
$\langle U_{\text{wat-wat}}^{\text{inter}} \rangle$		-4.3 ( $\pm 0.7$ )	-13.5	-24.5	-52.6
$\langle U_{\text{wat-wat}}^{\text{inter-LJ}} \rangle$		1.1 ( $\pm 0.1$ )	3.3	6.0	12.9
$\langle U_{\text{wat-wat}}^{\text{inter-Coul}} \rangle$		-5.4 ( $\pm 0.8$ )	-16.8	-30.5	-65.5

<sup>a</sup> Intermolecular  $\langle U^{\text{inter}} \rangle$  energies are reported along with the specified van der Waals  $\langle U^{\text{LJ}} \rangle$  and Coulombic  $\langle U^{\text{Coul}} \rangle$  contributions in kJ mol<sup>-1</sup> Kapton monomer<sup>-1</sup>. The figures in parentheses give the maximum standard errors for each line.



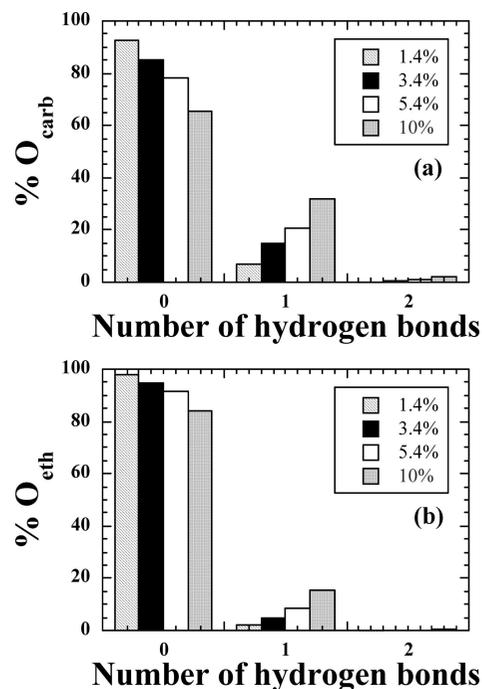
**Figure 7.** Intermolecular radial distribution functions  $g_{\text{inter}}(r)$  between  $H_{\text{wat}}$  and different H-bond acceptor sites in a 3.4% system at 373 K. Note that the scale on the left axis is for the  $H_{\text{wat}}\cdots O_{\text{carb}}$  and  $H_{\text{wat}}\cdots O_{\text{eth}}$  rdf's and that on the right is for the  $H_{\text{wat}}\cdots O_{\text{wat}}$  rdf.



**Figure 8.** Percentages of the different types of water molecules plotted as a function of the water content (see text for details). The error bars are the standard errors from the five independent samples at each water content.

molecules by distinguishing four broad types of water: (1) “free” water, that is, water not H-bonded to any acceptor sites, (2) water only H-bonded to other water molecules, (3) water only H-bonded to acceptor sites on the polymer, and (4) water H-bonded both to other water molecules and to acceptor sites on the polymer. The change in the percentages of each type of water is presented as a function of the water content in Figure 8.

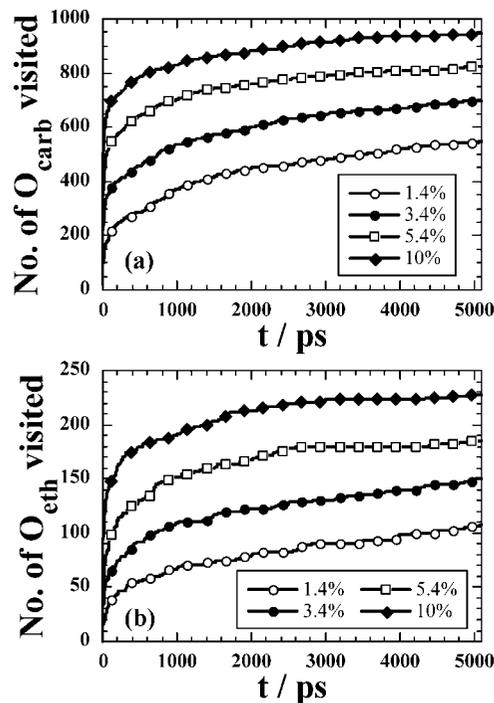
It is clear that the amount of free water is relatively low, even at 1.4% wt water, and that it decreases with water content. Most of the water molecules thus manage to form at least one H-bond with an acceptor site. At the lowest concentration studied, almost half of the water molecules are only H-bonded to  $O_{\text{carb}}$  or  $O_{\text{eth}}$  sites on the polymer chain. With increasing water content, the percentage of polymer-only H-bonded water molecules drops rapidly to  $\sim 20\%$  at the expense of their water-only and water and polymer counterparts. The steady increase in the amount of water-only H-bonded to other water molecules strongly suggests a trend toward water clustering, and this will be examined in more detail in a later section.



**Figure 9.** Distributions of the number of hydrogen bonds formed with water molecules at 373 K for the Kapton (a) carbonyl oxygens  $O_{\text{carb}}$  and (b) ether oxygens  $O_{\text{eth}}$ . Results are averaged over 5000 ps and five systems for each water content. The maximum standard error for a given water content is 0.6%.

We now consider the same data from the point of view of the  $O_{\text{carb}}$  and  $O_{\text{eth}}$  acceptor sites on the polymer. Although Figure 8 shows that the proportion of water H-bonded to the polymer gradually falls from  $\sim 80\%$  at 1.4% wt water to around 60% at 10% wt water, the actual number of polymer sites H-bonded to water gradually increases. Figure 9 shows the average percentages of polymer sites hydrogen-bonded with water as a function of the water content.

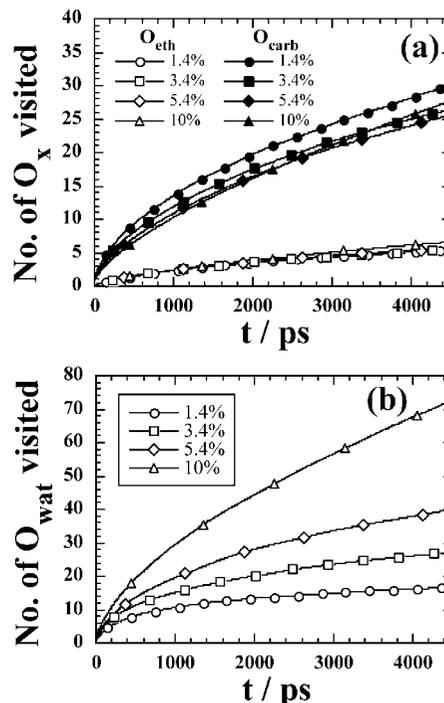
In the system with 89 water molecules (1.4% wt water),  $\sim 88$  carbonyl oxygens ( $\sim 7\%$  of  $O_{\text{carb}}$ ) and  $\sim 6$  ether oxygens ( $\sim 2\%$  of  $O_{\text{eth}}$ ) are hydrogen-bonded with a water molecule. As we have seen in Figure 8 though, only  $\sim 75\%$  of water molecules are H-bonded to the polymer chains at this water percentage. This suggests that a certain proportion of the water molecules are H-bonded to two sites, and this will also be examined in detail later. At 3.4% wt water, however, the 216 water molecules present are coordinated, at any one time, to  $\sim 182$  carbonyl oxygens ( $\sim 15\%$   $O_{\text{carb}}$ ) and  $\sim 15$  ether oxygens ( $\sim 5\%$   $O_{\text{eth}}$ ). So, despite the excess in the number of available coordination sites on the chain, some water molecules choose, as we will see in the next section, to coordinate preferentially to other water molecules. In this respect, Kapton behaves differently from the more hydrophilic polymers such as PVA and hydrogels where



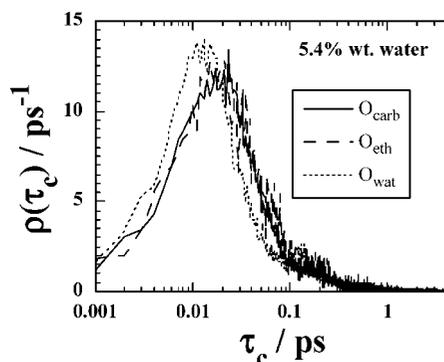
**Figure 10.** Average cumulative numbers of (a)  $O_{\text{carb}}$  and (b)  $O_{\text{eth}}$  which have formed at least one hydrogen bond with a water molecule plotted as a function of time for the different hydrated Kapton systems at 373 K. For reference, there are 1200 atoms of  $O_{\text{carb}}$  and 300 atoms of  $O_{\text{eth}}$  in each simulation box.

there is a higher average of water oxygens in the first solvation shell of a polymer oxygen.<sup>42,45,47</sup> This tail-off continues at higher water contents so that, at 10% wt with 635 water molecules, we find on average  $\sim 412$  carbonyl oxygens and  $\sim 47$  ether oxygens being hydrogen-bonded with a water molecule. This corresponds to only  $\sim 1/3$  of the  $O_{\text{carb}}$  and  $\sim 1/6$  of the  $O_{\text{eth}}$ . It has been suggested that this behavior could be simply due to the fact that some sites are inaccessible.<sup>34</sup> Yet, it is clear from Figure 10 that the cumulative numbers of hydrophilic sites that have formed, at least once, a hydrogen bond with a water molecule during the simulations increase steadily and are well above the instantaneous average values, which can be inferred from Figure 9. This weakens the hypothesis of inaccessible sites, although the duration of these simulations is too short to assess whether all sites can actually be visited.

The analyses shown in Figure 10 have also been made from the standpoint of the water molecules. In Figure 11, we plot the average cumulative number of different acceptor sites visited by a water molecule during the course of the simulation. These functions gradually increase with time, which demonstrates clearly that the water molecules do visit a number of different sites within the time span of the simulation. For the acceptor sites on the polymer (Figure 11a), there is, within the error bars (not shown for the purpose of clarity), little variation with the water content. The actual underlying distributions (not shown) are quite broad, symmetric, and roughly Gaussian. For example, at 10% wt water, some molecules manage to visit more than 60  $O_{\text{carb}}$  during the simulation whereas others visit very few. It is also noticeable that the water molecules visit about 5 to 6 times as many carbonyl oxygens than ether oxygens in the same amount of time. This ratio is quite different from the static probabilities, which, as discussed above, are typically in excess of 10:1 in favor of carbonyl oxygens but are closer to the limiting value of 4:1, that is, the ratio of the number of carbonyl to ether oxygens in the systems. This suggests that visits to  $O_{\text{eth}}$  are shorter than those to  $O_{\text{carb}}$  (see H-bond lifetime analyses).



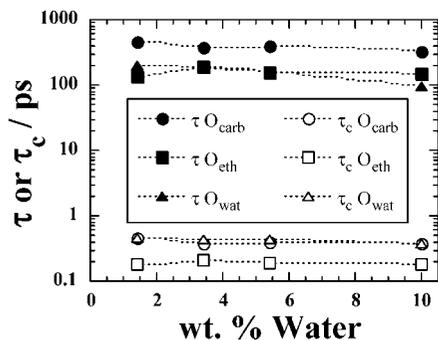
**Figure 11.** Average cumulative numbers of acceptor sites visited by a water molecule plotted as a function of time for the different hydrated Kapton systems at 373 K. The resolution is made into (a)  $O_{\text{carb}}$  (filled symbols) and  $O_{\text{eth}}$  (open symbols) sites on the polymer chain and (b) water oxygens. For reference, 1.4% = 89  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.4% = 216  $\text{H}_2\text{O}$ , 5.4% = 343  $\text{H}_2\text{O}$ , and 10% = 635  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 12.** Probability densities of continuous H-bond lifetimes in a hydrated Kapton system with 5.4% wt water. H-bonds between water hydrogens and different types of acceptors have been considered. Note that the x-axis is on a logarithmic scale so as to better visualize the maximum at short times.

Figure 11b gives the average cumulative number of water oxygens that have formed an H-bond with a water molecule. The influence of the total water content of the samples is clearly quite different. In this case, increasing amounts of water lead to, in absolute terms, an increased number of water–water encounters. The reconciliation of this behavior with the absence of a water content effect for the number of polymer acceptor sites visited is that the increase in the number of water–water encounters occurs within water clusters, that is, within the increasing proportion of water which is only H-bonded to other water molecules (Figure 8). To put things in proportion, carrying out the same analysis for a simulation of pure SPC/E liquid water at 373 K gives a water–water encounter rate of  $\sim 170$  molecules per 1000 ps.

The dynamics of the H-bonds were also analyzed in two other standard ways. First, continuous lifetimes  $\tau_c$  of individual H-bonds were measured<sup>36,43,45,47,56,70</sup> and used to calculate both



**Figure 13.** Mean values of the continuous H-bond lifetimes,  $\tau_c$ , and H-bond correlation times,  $\tau$ , as evaluated from eq 6, plotted as a function of the water content. Note the logarithmic scale on the y-axis. The maximum standard errors are 0.013 ps for  $\tau_c$  and 50 ps for  $\tau$ .

an average lifetime and a distribution of lifetimes,  $\rho(\tau_c)$ , for each specific type of H-bond. As pointed out previously,<sup>47</sup> this analysis is not without its drawbacks if it is made using stored configurations. Infrequent storage limits the resolution at low lifetime values, whereas a higher frequency will often cause practical problems with respect to file space. Results can be very sensitive to the actual definition of an H-bond,<sup>172</sup> and long-lived H-bonds may be either missed or, at best, truncated if the duration of the simulation is too limited. Nevertheless, it has been shown by Tamai et al.<sup>43</sup> using a resolution of 0.01 ps that a significant proportion of continuous lifetimes in a series of hydrogels are quite short. In order to resolve this short time behavior in our hydrated Kapton models, we have carried out extra simulations of 50 ps with the configurations being stored at every 1 fs time step. Averages were obtained at four different concentrations of water: 1.4, 3.4, 5.4, and 10% wt water. Typical results for the corresponding  $\rho(\tau_c)$  obtained in a 5.4% system are plotted in Figure 12.

The high resolution used here for  $\rho(\tau_c)$  shows that there is a maximum probability for the lifetimes in the region of 0.01–0.03 ps. The distributions for H-bonds with  $O_{\text{wat}}$  are slightly offset toward lower lifetimes compared to those for acceptors on the polymer chain, but 1 ps seems to be a long continuous lifetime whatever the type of H-bond.

As noted before, one should remain cautious, as the results are indeed found to be sensitive to the definition of an H-bond. Increasing the cutoff for the H $\cdots$ A distance to, for example, 2.6 Å significantly reduces the mean lifetimes, as there are a larger number of short lifetimes. In fact, it is found here that the value of  $d_{\text{H}\cdots\text{O}} = 2.4$  Å maximizes the continuous lifetimes for all types of H-bonds. On the other hand, Figure 13 shows that the average  $\tau_c$  lifetimes (using the H-bond defining distance of  $d_{\text{H}\cdots\text{O}} \leq 2.4$  Å) are clearly relatively insensitive to the amount of water present. The fact that the H-bond  $\tau_c$  values involving  $O_{\text{eth}}$  are approximately half of those with  $O_{\text{carb}}$  or  $O_{\text{wat}}$  is presumably due to the less negative charge of the ether site (see Figure 1).

Another well-known problem with the continuous lifetime analysis is that it does not give any information about the reforming of the same H-bond. The standard approach<sup>59</sup> to characterizing such an eventuality is a correlation function analysis.<sup>172,173</sup> A function is defined for each pair  $ij$  of possible H-bond donors and acceptors, which just takes the values 1 and 0 according to whether an H-bond is present between them. In our case, this is simply based on their distance apart at time  $t$ ,  $r_{ij}(t)$ , in the following way:

$$H\{r_{ij}(t)\} = 1 \quad \text{if} \quad r_{ij}(t) \leq d_{\text{H}\cdots\text{O}} \quad (3a)$$

$$H\{r_{ij}(t)\} = 0 \quad \text{if} \quad r_{ij}(t) > d_{\text{H}\cdots\text{O}} \quad (3b)$$

The autocorrelation function  $R(t) = \langle H\{r_{ij}(0)\} H\{r_{ij}(t)\} \rangle$  then gives a different measure of the time required for an H-bond to

decay. In practice, we obtain this characteristic time for each type of H-bond from the normalized form of  $R(t)$ , which we refer to as  $C(t)$ .<sup>47</sup> The normalization is straightforward for these types of functions that only take values of 1 and 0 as  $R(0) = \langle H\{r_{ij}(0)\} H\{r_{ij}(0)\} \rangle = \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle$ :

$$\begin{aligned} C(t) &= \frac{R(t) - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2}{\langle H^2\{r_{ij}(0)\} \rangle - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2} \\ &= \frac{R(t) - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2}{\langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2} \\ &= \frac{R(t) - R^2(0)}{R(0) - R^2(0)} \end{aligned} \quad (4)$$

The normalized  $C(t)$  function thus gives the probability of an H-bond still existing between two atoms at some later time, given that it did exist at the time origin. As it could have been broken and reformed several times in the intervening time, it does not give the same information as the continuous lifetime analysis. We note in passing that the normalized form that has been given in the past,  $C(t) = R(t)/R(0)$ ,<sup>36,43,45,47,56,70,172</sup> is not strictly correct, since the long time limit is  $R(0)$  rather than 0. However, as  $R(0)$  is generally small compared to 1, this is not usually a problem.

The resulting  $C(t)$  values all showed a similar behavior with an initial fast, highly nonexponential relaxation giving way at long times to a slow exponential decay. This is qualitatively very similar to that found for water in PVA<sup>47</sup> and water in epoxy–amine networks.<sup>70</sup> The combination of both of these quite different behaviors has posed problems in the past to obtain correlation times. Some authors have fitted the short time relaxation to a single exponential,<sup>36,43</sup> despite its clear nonexponential form, or simply defined the correlation time as  $C(\tau) = 1/e$ .<sup>70</sup> We have not found these approaches satisfactory, nor the alternative of fitting a stretched exponential, also known as KWW (Kohlrausch–Williams–Watts), form.<sup>47</sup> On the other hand, satisfactory fits to the data out to at least 3 ns were obtained using a weighted sum of a single exponential and a stretched exponential:

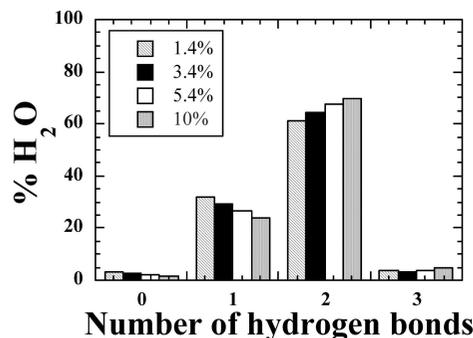
$$C(t) = \lambda \exp\left(-\frac{t}{\gamma}\right) + (1 - \lambda) \exp\left(-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right) \quad (5)$$

The corresponding relaxation times,  $\tau$ , could then be obtained from the best-fit values of the  $\lambda$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  parameters and the analytical integration of eq 5:

$$\begin{aligned} \tau &= \int_0^\infty C(t) dt \\ &= \int_0^\infty \lambda \exp\left(-\frac{t}{\gamma}\right) + (1 - \lambda) \exp\left(-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right) dt \\ &= \lambda\gamma + (1 - \lambda) \frac{\alpha}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

where the gamma function,  $\Gamma(x)$ , was estimated to high precision using a standard numerical technique.<sup>174</sup>

The values of  $\tau$  obtained for H-bonds with the three types of acceptor sites are displayed as a function of water content in Figure 13. They fall in the same range,  $10^2$ – $10^3$  ps, as that found for water in PVA at 375 K and at similar weight fractions.<sup>47</sup> They are considerably longer than the  $\sim 6$  ps correlation times obtained for pure SPC/E water at 373 K. In this study, the  $\tau$  correlation times for  $O\text{---}H\cdots O_{\text{wat}}$  and  $O\text{---}H\cdots O_{\text{eth}}$  are roughly similar, whereas those for the  $O\text{---}H\cdots O_{\text{carb}}$  H-bonds are about twice as long. The difference between  $O_{\text{carb}}$  and  $O_{\text{eth}}$  can once again be linked to the lower partial charges of  $O_{\text{eth}}$  with respect to  $O_{\text{carb}}$ . In the case of the  $O\text{---}H\cdots O_{\text{wat}}$  H-bond, it is likely that the higher mobility of water counteracts its inherent strength and, on average, correlation times are less long than



**Figure 14.** Distributions of the number of hydrogen bonds formed by one water molecule at 373 K. Results are averaged over 5000 ps and five systems for each water content. The maximum standard error for a given water content is 0.7%.

those for polymer–water interactions. Interestingly, we do not find the same phenomenon when looking at the short-time  $\tau_c$ , as the strong  $O-H\cdots O_{\text{wat}}$  H-bond augments its continuous lifetime with respect to that for the weaker  $O-H\cdots O_{\text{eth}}$  H-bond. The fact that  $\tau$  and  $\tau_c$  might at least partially depend on different factors is not unexpected, as there are about 3 orders of magnitude of difference between both characteristic times for the same H-bond type (Figure 13). For both  $\tau$  and  $\tau_c$ , though, a definite trend with increasing water content is not obvious over the relatively narrow range of hydrations used here. Nevertheless, the results are not inconsistent with findings from MD simulations over much wider ranges of water content for more hydrophilic PVA hydrogels<sup>47</sup> or PEO solutions,<sup>56</sup> where increasing water content leads to clear decreases in H-bond correlation times.

**4.4. Water Bridging.** The average number of  $A\cdots H-O$  hydrogen bonds per water molecule is displayed for several water contents in Figure 14.

Very few waters are either not bound to any or bound to three hydrophilic sites at the same time, suggesting that these are unfavorable states. On the other hand, a large majority of water molecules (from 60% to 70%) are hydrogen-bonded to two hydrophilic sites, in agreement with what has been proposed by experimentalists<sup>13,14</sup> and seen in other simulations of hydrated polymers.<sup>34,51,53</sup> As shown in Table 3, these so-called “water bridges” can link either two polymer sites (“P–W–P bridges”), two other water molecules (“W–W–W bridges”), or one polymer site and another water molecule (“P–W–W bridges”). The preferential polymer sites are the protruding  $O_{\text{carb}}$ , which can either form P–W–P  $O_{\text{carb}}$ –water– $O_{\text{carb}}$  and P–W–W  $O_{\text{carb}}$ –water– $O_{\text{wat}}$  bridges or combine to a lesser extent with  $O_{\text{eth}}$  to form P–W–P  $O_{\text{carb}}$ –water– $O_{\text{eth}}$  bridges. In general, the  $O_{\text{eth}}$  show the same trend as the  $O_{\text{carb}}$  but are attenuated by their much lower accessibility with almost no P–W–P  $O_{\text{eth}}$ –water– $O_{\text{eth}}$  and a few P–W–W  $O_{\text{eth}}$ –water– $O_{\text{wat}}$  bridges. Unlike what has been found for flexible polymers such as PEO- or PEG-based surfactants,<sup>52,53,64,65</sup> there are actually very few intramolecular P–W–P bridges: less than 0.5% of the  $O_{\text{carb}}$ –water– $O_{\text{carb}}$ , less than 0.02% of the  $O_{\text{carb}}$ –water– $O_{\text{eth}}$ , and 0%  $O_{\text{eth}}$ –water– $O_{\text{eth}}$  imply two sites on the same PMDA-ODA chain, irrespective of the water content. This is clearly related to the fact that the  $O_{\text{carb}}$  on the same PMDA moiety are over 5.5 Å apart and about as far from the closest  $O_{\text{eth}}$ . The rigid nature of the polyimide monomers makes it virtually impossible for these atoms to be bridged by a water molecule, and thus, over 99.5% of the P–W–P bridges are actually intermolecular. We do find some “cyclic bridges” where both hydrogens from the same water molecule form a loop with only one acceptor, but this involves at the most in all the simulations under study 0.6% of the  $O_{\text{carb}}$  and less than 0.05% of the  $O_{\text{eth}}$

and  $O_{\text{wat}}$  sites. Interestingly, the P–W–W bridges are by far the most common occurrence over 3.4% (and as many as the P–W–P bridges in the 1.4% systems), which suggests that it is easier for a water molecule coordinated to a polymer site to bridge with another water. Their number increases linearly with water content, which is consistent with the increase in the number of carbonyl oxygens and ether oxygens H-bonded to water (see Figure 9) and the linear decrease of the polymer–water interaction energy. The P–W–P and W–W–W bridges also display a quasi-linear increase of their average number with water content, but the evolution of their percentages show that the latter progressively replace the former at the higher concentrations. This is consistent with the swelling behavior seen in Figures 5 and 6. Proportionally, water tends to coordinate more and more to itself, thus eventually forming larger W–W–W networks at 10%.

**4.5. Water Clusters.** In the literature, several experimentalists<sup>13,17,18,25</sup> use the Starkweather interpretation<sup>15</sup> of the Zimm–Lundberg theory<sup>27</sup> in order to exploit solubility curves. In this approach, the linear part of the water volume fraction versus water activity curve is interpreted as the homogeneous dissolution of the water molecules in the polymer without formation of clusters, whereas the deviation of the curve at high activities is thought to be related to the clustering of water molecules.<sup>13,15</sup> According to this interpretation, clusters should thus not be present in Kapton, except at very high activities (see Introduction).<sup>17</sup> However, this contradicts NMR, dielectric, and infrared ATR studies.<sup>25,28–31</sup>

We have analyzed the clusters in our hydrated Kapton models by using the aforementioned hydrogen bond criterion ( $d_{H\cdots O} \leq 2.4$  Å) for defining water clusters, that is, water molecules which are hydrogen-bonded together. Average results obtained from the MD simulations for the 1.4% system are displayed in Figure 15a in the form of a histogram of the total amount of water contained in clusters of a given size. For comparison, we have also calculated the distributions of clusters in subsets of 89 water molecules (i.e., as many as in the 1.4% wt samples), selected in two other ways from samples of pure bulk water of the same size as the polymer samples. The first method was to just choose purely at random 89 water molecules and then perform the cluster analysis. Repeating this procedure many times gave an average distribution (not shown) containing mostly (~93%) individual molecules with relatively small amounts of water in clusters. A second distribution, plotted in Figure 15a, was obtained for the as-inserted water. These latter results were generated from the initial configurations of hydrated polymer obtained using the method described in section 4.1. All five polymer samples were used, and the results were averaged over 10 superimpositions of independent water configurations in each case.

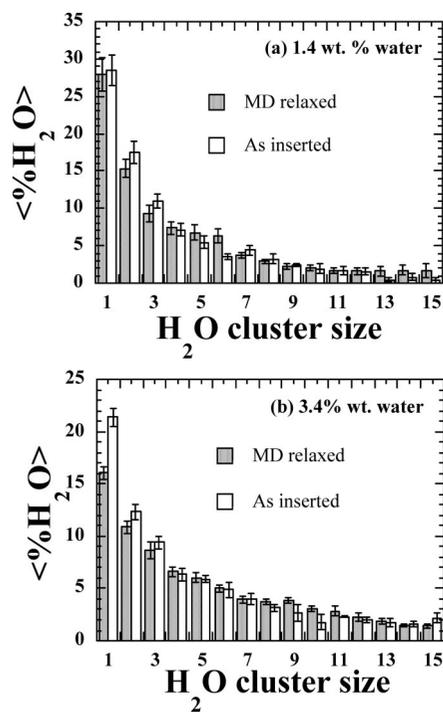
The MD relaxed and as-inserted distributions at 1.4% wt water, shown in Figure 15a, are quite similar. This seems to confirm the general impression that the water initially occupies the existing voids without disrupting the polymer, and suggest that more than ~70% of the water molecules present are involved in clusters of one sort or another even at the lowest concentration studied. The same comparisons have also been carried out at higher concentrations. Results for 3.4% wt water are displayed in Figure 15b as it illustrates a trend seen for all the concentrations > 1.4% wt water. At these higher concentrations, the percentage of isolated water molecules in the relaxed MD samples is systematically less than that found in the as-inserted ones. This suggests that the water does have an inherent tendency to alter the initial cluster distribution once allowed to relax. It will be shown later that this is not the only difference.

The fact that water clusters are present at low water contents apparently disagrees with the interpretation of the solubility

Table 3. Water Bridges between Two Hydrophilic Sites<sup>a</sup>

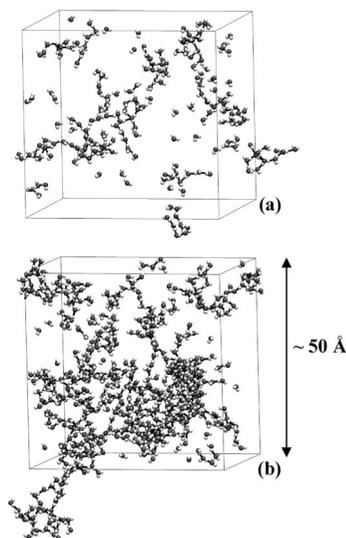
bridge type	% water	(no. of bridges)	percentage for a specific % water	bridge type	% water	(no. of bridges)	percentage for a specific % water
P-W-P O <sub>carb</sub> -water-O <sub>carb</sub> (±3, ±2)	1.4	24	40	P-W-W O <sub>carb</sub> -water-O <sub>wat</sub> (±4, ±1)	1.4	24	40
	3.4	42	27		3.4	70	46
	5.4	55	21		5.4	122	48
	10	78	16		10	226	45
P-W-P O <sub>carb</sub> -water-O <sub>eth</sub> (±0.9, ±0.5)	1.4	2.8	4.6	P-W-W O <sub>eth</sub> -water-O <sub>wat</sub> (±0.7, ±0.5)	1.4	2.2	3.6
	3.4	6.3	4.1		3.4	6.7	4.4
	5.4	9.1	3.6		5.4	13.3	5.2
	10	15.9	3.2		10	26.8	5.4
P-W-P O <sub>eth</sub> -water-O <sub>eth</sub> (±0.2, ±0.1)	1.4	0.1	0.2	W-W-W O <sub>wat</sub> -water-O <sub>wat</sub> (±4, ±2)	1.4	7	12
	3.4	0.3	0.2		3.4	28	18
	5.4	0.4	0.2		5.4	57	22
	10	1.0	0.2		10	152	30

<sup>a</sup> P refers to a polymer site, and W refers to a water site. The bridges have been analyzed over 5000 ps at 373 K both as a function of water content and as a function of the hydrophilic sites being either O<sub>carb</sub>, O<sub>eth</sub>, or O<sub>wat</sub>. Results for each specific bridge type and each water content include the average number of bridges in the simulation cells and its total percentage with respect to the other bridge types. Their respective maximum standard errors are displayed in parentheses next to the name of the bridge. The number of intramolecular P-W-P bridges found is very small and never more than 0.5% of the total.



**Figure 15.** Average percentage of water molecules in clusters of a given size in the (a) 1.4% wt water and (b) 3.4% wt water systems at 373 K, along with the associated standard errors. The MD relaxed results are compared to those for the as-inserted water molecules (see text for details).

curves presented above. Furthermore, clusters can be much larger than two or three water molecules, that is, in agreement with what has been found in MD simulations of other polymer matrices.<sup>34,36,42,47,50,60,61,67,68,72</sup> The origin of the discrepancy between the aforementioned experimental interpretation and atomistic simulations is likely to be due to a difference in the definition of the clusters. In Figure 15, clusters are defined through a series of hydrogen-bonded water molecules, which implicitly includes the concept of connectivity. On the other hand, Zimm-Lundberg theory is based on the *cluster function*, originally introduced by Kirkwood and Buff,<sup>175</sup> which compares the environment of a water molecule in the polymer with respect to that expected of a homogeneous distribution.<sup>27</sup> This statistical function indicates relative densities of water molecules but not physical clusters. Indeed, Figure 16 shows that cluster geometries are not trivial and that they are actually closer to chains or open networks of water molecules rather than to dense droplets. At the higher percentages, it even approaches a



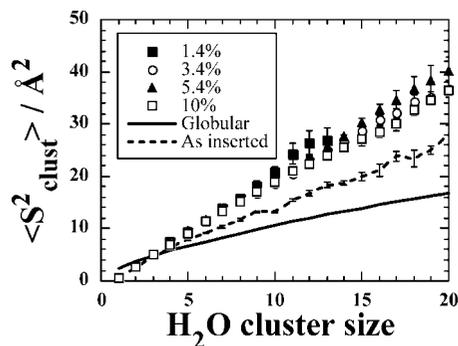
**Figure 16.** Schematic representations of the water clusters and their hydrogen bonds in (a) a 3.4% system and (b) a 10% system. The polymer is not shown, and the atoms are not folded back into the periodic box in order to better visualize the extent of the clusters. The images were generated using VMD 1.8.2.<sup>176</sup>

cocontinuous network, similar to what has been seen in some other atomistic simulations of polymers in water.<sup>36,38,42,44,51,60</sup>

The average mean square radii of gyration of the clusters ( $\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle$ ) are displayed as a function of cluster size and water content in Figure 17. The linear increase of  $\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle$  confirms that the clusters systematically tend to adopt linear or open network geometries rather than globular ones, with the latter implying an increase in  $\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle$  proportional to a power of 2/3 in the cluster size. In fact, in the limit that globular clusters have a uniform density given by that of bulk liquid water, it is simple to show that

$$\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle \approx \frac{3}{5} \left( \frac{3Nm}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$

where  $N$  is the number of molecules in the cluster and  $m$  is the mass of a water molecule. This line is also drawn in Figure 17 using a density of 958.05 kg/m<sup>3</sup>, that is, that of liquid water at 373 K. Also drawn in Figure 17 are the results obtained for the as-inserted water molecules. Values of the mean square radii of gyration of clusters in this latter case fall between the relaxed MD values and those of the globular limit. This again suggests a certain rearrangement of the cluster distribution once the water is allowed to relax.



**Figure 17.**  $\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle$  for the water clusters as a function of cluster size. Results are averaged over five systems for each water content, and their standard errors are displayed. The line represents the theoretical values for globular clusters based on the expression given in eq 7. The dashed line gives the results obtained from the as-inserted water molecules.

These nonspherical geometries have also clearly been characterized in other simulation studies.<sup>34,60,61</sup> In addition, linear or open network clusters do not give rise to such a high local density of water molecules, which could explain the discrepancy between the experimental interpretation of the Zimm–Lundberg cluster function and the actual presence of clusters. It should also be noted that the experimental solubility curves are obtained through macroscopic weighing techniques, which are subject to large errors for low activities. As far as other experimental techniques are concerned, the models are consistent with the dielectric measurements of Xu et al. where Kapton films containing water revealed a characteristic double-loss peak.<sup>28</sup> Its two components, which are also seen in the  $^2\text{H}$  NMR spectra, were originally designated as  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$ . They were attributed, respectively, to sites where isolated water molecules are loosely coupled to the polymer chains ( $\gamma_1$ ) and clusters of water molecules ( $\gamma_2$ ). Since NMR ruled out the possibility of small liquidlike droplets, it was postulated that those clusters probably consisted of small chains of molecules.<sup>28</sup> The results of Xu et al. were confirmed in other studies using either dielectric relaxation or NMR spectroscopies.<sup>25,29,30</sup> It was further shown that the  $\text{D}_2\text{O}$  molecules in the  $\gamma_2$  sites exhibit a preferred orientation perpendicular to the plane of the film,<sup>30</sup> and that the dipole moment associated with the  $\gamma_2$  relaxation is very large,<sup>25</sup> which is also consistent with chains of small molecules. While it is not always easy to separate both contributions because of the large overlap of both peaks, the  $\gamma_2$  component is found in an attenuated form at water percentages as low as 1.6<sup>28,30</sup> or 1.1 wt %<sup>25</sup> and increases rapidly with the total moisture uptake. In addition, its large width is indicative of a wide range of cluster sizes and configurations.<sup>25</sup> This strongly supports the findings of the atomistic models. This is also the case for the infrared ATR characterization of Van Alsten et al. where the vibrational spectra show a bimodal distribution and where  $\sim 77\%$  of water is presumed to be in an aggregated form at 303 K and at saturation.<sup>31</sup> This estimation is in good agreement with our model average percentage of water molecules being found in clusters, which is  $\sim 84\%$  at 373 K for the 3.4% systems.

## 5. Conclusions

Fully atomistic MD simulations of dry and hydrated Kapton have been successfully carried out on more than 40 model systems. The pure polymer matrices were prepared using the efficient hybrid PMC-MD single-chain sampling technique, following the validation of the local energy parameter  $n_{\text{bonds}} = 4$ . No significant distortion of the chains on the intermediate length scales related to the introduction of the excluded volume potential was observed. Dry Kapton models were all found to

be in good agreement with experimental data in terms of densities, Hildebrand solubility parameters, conformational properties, and free volume fractions at both 300 and 373 K. In addition to validating the force field, it was also established that the generation procedure is highly reproducible.

Simulations at different weight percentages of water at 373 K consistently show that the polymer matrices prepared here only start to swell for water contents above  $\sim 3\%$  wt. In addition, even at 10% wt water content, the model volumes and interaction energies of the Kapton chains and the water penetrants are not simply additive. Local relaxation of the polymer induced by water is confirmed by the molecular distances and the probe accessible volume distribution of the matrix with a tendency for more small holes at 8% and 10% wt water.

At low water contents,  $\sim 75\%$  of water molecules are H-bonded to the hydrophilic sites on the polymer chains, principally to the more numerous, more attractive, and more accessible carbonyl oxygens  $\text{O}_{\text{carb}}$  and, to a lesser extent, to the ether oxygens  $\text{O}_{\text{eth}}$ . Wherever possible, water molecules prefer to be H-bonded to a second hydrophilic site and, in many cases, this is another water molecule. Indeed, these water bridges occur not only between two polymer sites but, more often, between two water molecules or between one polymer site and one water molecule. Despite the excess of hydrophilic sites on the polymer chain, coordination to the chain is progressively less favorable than coordination to another water at higher concentrations. Our simulations suggest that the hypothesis of “inaccessible” hydrophilic sites on the polymer chain is unfounded as the cumulative number of carbonyl and ether oxygens visited steadily increases. Furthermore, the H-bonding network fluctuates, with typical correlation times  $\tau$  being in the range of  $10^2$ – $10^3$  ps. As expected, the continuous H-bond lifetimes  $\tau_c$  are much shorter, that is,  $< 1$  ps. However, up to  $\sim 10\%$  wt water, both  $\tau$  and  $\tau_c$  in Kapton are relatively insensitive to the concentration.

Water clusters have been found to be present even at the lowest concentrations, in agreement with certain experimental findings. The discrepancy between the commonly used interpretation of the solubility curves based on the Zimm–Lundberg theory and the presence of clusters in the water range studied can be explained by the geometries of the clusters. They are clearly much closer to chains or open networks of water molecules rather than to dense droplets.

Water solubilities have not been reported in this paper, as initial tests with the Widom test-particle insertion method<sup>81</sup> gave values with very large error bars. It is thus intended to couple this technique with the grid-search calculation.<sup>69,82</sup> This should be the subject of a future publication, along with the analyses of water diffusion in Kapton. Furthermore, in order to assess whether the results presented here can be extended to other polymers with the same type of uptake curves, similar investigations are currently being carried out on long-chain polysulfones, for which experimental data is also available.<sup>13</sup> It would also be interesting to study other polyimides, where it is well-known that both chemical structure and morphology can affect water-sorption behavior.<sup>32</sup>

**Acknowledgment.** This work was funded by the joint “COPOLA” (COmposite and POLYmer AGEing) research program involving EDF, NEXANS France, LABORELEC, the CEA, the INRA, and the CNRS. “COPOLA” is also thanked for its scientific contribution. We gratefully acknowledge the University of Savoie and EDF for the provision of computer time.

## References and Notes

- Verdu, J. *Sci. Tech. Ingénieur* **1985**, A3165, 1–6.
- Han, S. O.; Drzal, L. T. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39 (9), 1791–1799.

- (3) Belluci, F.; Khamis, I.; Senturia, S. D.; Latanision, R. M. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (6), 1778–1784.
- (4) Deligöz, H.; Yalcinyuva, T.; Özgümüş, S.; Yildirim, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100* (1), 810–818.
- (5) Jacobson, P. A.; Rosa, L. G.; Kraemer, K.; Ducharme, S.; Dowben, P. A. *Mater. Lett.* **2007**, *61* (4–5), 1137–1141.
- (6) Baschek, G.; Hartwig, G.; Zahradnik, F. *Polymer* **1999**, *40* (12), 3433–3441.
- (7) Merdas, I.; Thominet, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (7), 1445–1451.
- (8) Kim, H. J.; Seo, D. W. *Int. J. Fatigue* **2006**, *28* (10), 1307–1314.
- (9) Dhakal, H. N.; Zhang, Z. Y.; Richardson, M. O. W. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (7–8), 1674–1683.
- (10) Adamson, M. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15* (7), 1736–1745.
- (11) Van Krevelen, D. W. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 3rd completely revised ed.; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- (12) Barton, A. F. M. *Handbook of solubility and other cohesion parameters*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1983.
- (13) Gaudichet-Maurin, E. Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. Ph.D. Thesis, ENSAM, Paris, 2005.
- (14) Puffr, R.; Sebenda, J. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1967**, *16*, 79–93.
- (15) Starkweather, H. W. *Macromolecules* **1975**, *8* (4), 476–479.
- (16) Han, H.; Gryte, C. C.; Ree, M. *Polymer* **1995**, *36* (8), 1663–1672.
- (17) Yang, D. K.; Koros, W. J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30* (3), 1035–1047.
- (18) Yang, D. K.; Koros, W. J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31* (6), 1619–1629.
- (19) Barrie, J. A.; Sagoo, P. S.; Johncock, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33* (6), 2253–2258.
- (20) Okamoto, K.-I.; Tanihara, N.; Watanabe, H.; Tanaka, K.; Kita, H.; Nakamura, A.; Kusuki, Y.; Nakagawa, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1992**, *30*, 1223–1231.
- (21) Larobina, D.; Lavorgna, M.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Vautrin, A. *Macromol. Symp.* **2007**, *247* (1), 11–20.
- (22) Hubbel, W. H., Jr.; Brandt, H.; Munir, Z. A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 493–507.
- (23) Sacher, E.; Susko, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23* (8), 2355–2364.
- (24) Pranjoto, H.; Denton, D. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 75–83.
- (25) Lim, B. S.; Nowick, A. S.; Lee, K.-W.; Viehbeck, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 545–555.
- (26) Ree, M.; Han, H.; Gryte, C. C. *High Perform. Polym.* **1994**, *6*, 321–333.
- (27) Zimm, B.; Lundberg, J. L. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60* (4), 425–428.
- (28) Xu, G.; Gryte, C. C.; Nowick, A. S.; Li, S. Z.; Pak, Y. S.; Greenbaum, S. G. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66* (11), 5290–5296.
- (29) Li, S. Z.; Pak, Y. S.; Adamic, K.; Greenbaum, S. G.; Lim, B. S.; Xu, G.; Nowick, A. S. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139* (3), 662–667.
- (30) Li, S. Z.; Chen, R. S.; Greenbaum, S. G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1995**, *33*, 403–409.
- (31) Van Alsten, J. G.; Coburn, J. C. *Macromolecules* **1994**, *27* (14), 3746–3752.
- (32) Seo, J.; Lee, A.; Lee, C.; Han, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1315–1323.
- (33) Knopp, B.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1997**, *30* (20), 6114–6119.
- (34) Goudeau, S.; Charlot, M.; Vergelati, C.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2004**, *37* (21), 8072–8081.
- (35) Goudeau, S.; Charlot, M.; Müller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (48), 18779–18788.
- (36) Netz, P. A.; Dorfmueller, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (25), 4875–4886.
- (37) Kotelyanskii, M. J.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E. *J. Membr. Sci.* **1998**, *139*, 1–16.
- (38) Kotelyanskii, M. J.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1999**, *9*, 301–306.
- (39) Tönsing, T.; Oldiges, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5542–5549.
- (40) Bharadwaj, R. K. *Macromolecules* **2002**, *35* (13), 5334–5336.
- (41) Nick, B.; Suter, U. W. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **2001**, *11*, 49–55.
- (42) Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1996**, *29* (21), 6750–6760.
- (43) Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1996**, *29* (21), 6761–6769.
- (44) Tamai, Y.; Tanaka, H. *Mol. Simul.* **1999**, *21*, 283–301.
- (45) Müller-Plathe, F.; Van Gunsteren, W. F. *Polymer* **1997**, *38* (9), 2259–2268.
- (46) Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **1998**, *31* (19), 6721–6723.
- (47) Müller-Plathe, F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (19), 8252–8263.
- (48) Müller-Plathe, F. *J. Membr. Sci.* **1998**, *141* (2), 147–154.
- (49) Karlsson, G. E.; Johansson, T. S.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S. *J. Macromol. Sci., Phys.* **2002**, *B41* (2), 185206.
- (50) Kucukpınar, E.; Doruker, P. *Polymer* **2004**, *45*, 3555–3564.
- (51) Tasaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (35), 8459–8469.
- (52) Heymann, B.; Grubmüller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 425–432.
- (53) Smith, G. D.; Bedrov, D.; Borodin, O. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (26), 5583–5586.
- (54) Smith, G. D.; Bedrov, D.; Borodin, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (39), 9548–9549.
- (55) Borodin, O.; Bedrov, D.; Smith, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (20), 5184–5193.
- (56) Borodin, O.; Bedrov, D.; Smith, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (20), 5194–5199.
- (57) Ennari, J.; Elomaa, M.; Sundholm, F. *Polymer* **1999**, *40*, 5035–5041.
- (58) Ennari, J.; Neelov, I.; Sundholm, F. *Polymer* **2004**, *45*, 4171–4179.
- (59) Kim, W.-K.; Mattice, W. L. *Macromolecules* **1998**, *31* (26), 9337–9344.
- (60) Elliott, J. A.; Hanna, S.; Elliott, A. M. S.; Cooley, G. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4855–4863.
- (61) Elliott, J. A.; Paddison, S. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2602–2618.
- (62) Pozuelo, J.; Riande, E.; Saiz, E.; Compan, V. *Macromolecules* **2006**, *39* (25), 8862–8866.
- (63) Hu, N.; Chen, R.; Hsu, A. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 872–882.
- (64) Allen, R.; Bandyopadhyay, S.; Klein, M. L. *Langmuir* **2000**, *16* (26), 10547–10552.
- (65) Bandyopadhyay, S.; Tarek, M.; Lynch, M. L.; Klein, M. L. *Langmuir* **2000**, *16* (3), 942–946.
- (66) Abel, S.; Waks, M.; Marchi, M.; Urbach, W. *Langmuir* **2006**, *22* (22), 9112–9120.
- (67) Fukuda, M.; Kuwajima, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (7), 3001–3009.
- (68) Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (15), 6476–6485.
- (69) Dömötör, G.; Hentschke, R. *Macromol. Theory Simul.* **2004**, *13*, 506–511.
- (70) Mijovic, J.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (8), 2557–2563.
- (71) Wu, C.; Xu, W. *Polymer* **2007**, *48*, 5440–5448.
- (72) Pawloski, A. R.; Torres, J. A.; Nealey, P. F.; De Pablo, J. J. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1999**, *17* (6), 3371–3378.
- (73) Chen, Z.; Gu, Q.; Zou, H.; Zhao, T.; Wang, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 884–891.
- (74) Entrialgo-Castano, M.; Lendlein, A.; Hofmann, D. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8* (5), 434–439.
- (75) Cheng, Y.-K.; Rossky, P. J. *Nature* **1998**, *392*, 696–699.
- (76) Mazur, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (49), 14707–14715.
- (77) Pal, S.; Maiti, P. K.; Bagchi, B. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S4317–S4331.
- (78) Knopp, B.; Suter, U. W.; Gusev, A. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6107–6113.
- (79) Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (1), 478–486.
- (80) Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1995**, *28* (7), 2544–2554.
- (81) Widom, B. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2808–2812.
- (82) Dömötör, G.; Hentschke, R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (7), 2413–2417.
- (83) Poon, T. W.; Silverman, B. D.; Saraf, R. F.; Rossi, A. R.; Ho, P. S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46* (18), 11456–11462.
- (84) Tiller, A. R. *Macromolecules* **1992**, *25* (18), 4605–4611.
- (85) Neyertz, S.; Brown, D.; Douanne, A.; Bas, C.; Albérola, N. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4617–4631.
- (86) Ramos, M.-M. D. *Vacuum* **2002**, *64* (3–4), 255–260.
- (87) Heuchel, M.; Hofmann, D. *Desalination* **2002**, *144*, 67–72.
- (88) Heuchel, M.; Hofmann, D.; Pullumbi, P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 201–214.
- (89) McKechnie, J. I.; Brown, D.; Clarke, J. H. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1562–1567.
- (90) Hofmann, D.; Fritz, L.; Ulbrich, J.; Paul, D. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **2000**, *10*, 419–436.
- (91) Neyertz, S. *Soft Mater.* **2007**, *4* (1), 15–83.
- (92) Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (2), 1684–1692.
- (93) Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6011–6018.
- (94) Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (5), 2078–2082.
- (95) Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102* (24), 9725–9735.
- (96) Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (24), 10063.
- (97) Neyertz, S.; Brown, D.; Clarke, J. H. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (5), 2076–2088.
- (98) Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (2), 708–717.
- (99) Neyertz, S.; Brown, D. *Macromolecules* **2004**, *37* (26), 10109–10122.

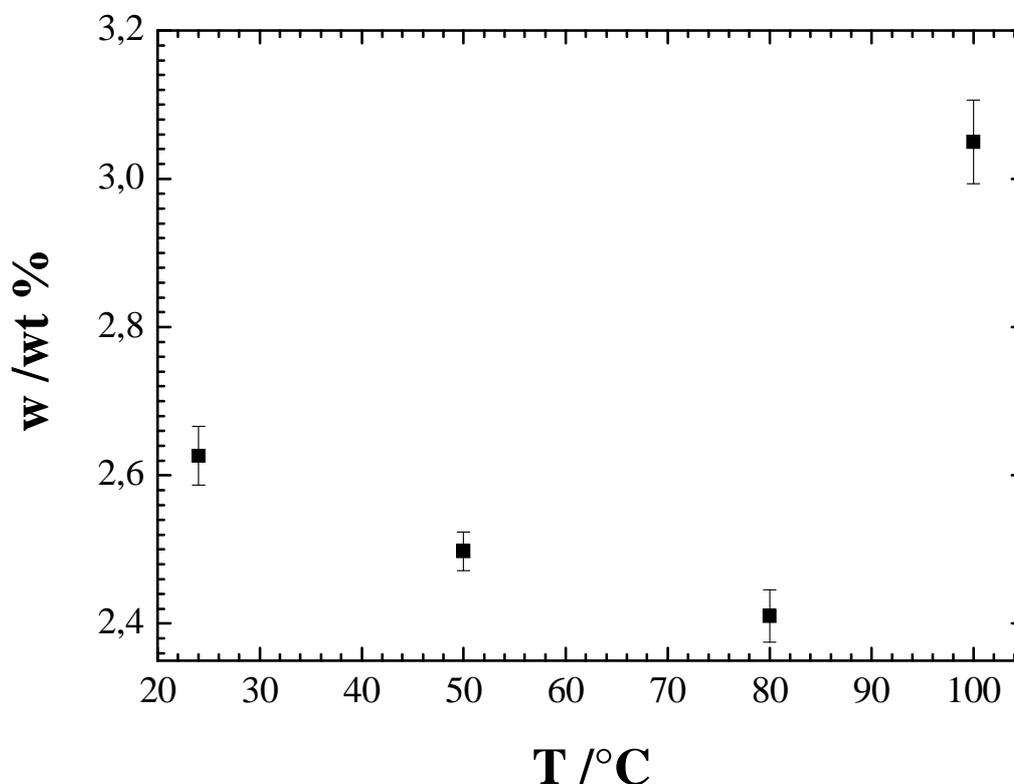
- (100) Pinel, E.; Brown, D.; Bas, C.; Mercier, R.; Albérola, N. D.; Neyertz, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1019810209.
- (101) Neyertz, S.; Douanne, A.; Brown, D. *Macromolecules* **2005**, *38* (24), 10286–10298.
- (102) Neyertz, S.; Douanne, A.; Brown, D. *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 517–529.
- (103) Neyertz, S. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 513–524.
- (104) Hammonds, K. D.; Ryckaert, J.-P. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *62*, 336–351.
- (105) Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253–287.
- (106) Smith, W. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *67*, 392.
- (107) Clark, M.; Cramer, R. D., III; Van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10* (8), 982–1012.
- (108) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scusera, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (109) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- (110) Heyes, D. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90* (20), 3039–3049.
- (111) Guillot, B. *J. Mol. Liq.* **2002**, *101* (1–3), 219–260.
- (112) Zhang, Z.; Duan, Z. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2005**, *149*, 335–354.
- (113) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, England, 1987.
- (114) Brown, D. *The gmq User Manual*, version 3; available at <http://www.lmops.univ-savoie.fr/brown/gmq.html>, **1999**.
- (115) Marceau, S. Architecture Multiéchelle et Propriétés Mécaniques de Nanocomposites. Ph.D. Thesis, University of Savoie, Bourget-du-Lac, 2003. Available at <http://www.lmops.univ-savoie.fr/people/smarceau/>.
- (116) Queyroy, S. Simulations moléculaires dynamiques de surfaces de polymère amorphe: cas de la cellulose. University of Savoie, France, Bourget-du-Lac, 2004.
- (117) Lal, M. *Mol. Phys.* **1969**, *17* (1), 57–64.
- (118) Madras, N.; Sokal, A. J. *Stat. Phys.* **1988**, *50* (1–2), 109–186.
- (119) Flory, P. J. *The Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Hanser Publishers: New York, 1988.
- (120) Brown, D.; Clarke, J. H. R. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *62*, 360–369.
- (121) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- (122) Brown, D.; Neyertz, S. *Mol. Phys.* **1995**, *84* (3), 577–595.
- (123) Fincham, D. *Mol. Simul.* **1994**, *13*, 1–19.
- (124) Vora, H. R.; Goh, S. H.; Chung, T.-S. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40* (6), 1318–1329.
- (125) Hasegawa, M.; Horie, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 259–335.
- (126) Stern, S. A.; Mi, Y.; Yamamoto, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1989**, *27*, 1887–1909.
- (127) Park, J. Y.; Paul, D. R. *J. Membr. Sci.* **1997**, *125*, 23–39.
- (128) Niyogi, S.; Adhikari, B. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38* (6), 1237–1243.
- (129) Ronova, I. A.; Rozhkov, E. M.; Alentiev, A. Y.; Yampolskii, Y. P. *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 425–439.
- (130) Hofmann, D.; Heuchel, M.; Yampolskii, Y.; Khotimskii, V.; Shantarovich, V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2129–2140.
- (131) Auhl, R.; Everaers, R.; Grest, G. S.; Kremer, K.; Plimpton, S. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12718–12728.
- (132) Pottinger, M. L.; Coburn, J. C.; Edman, J. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 825–837.
- (133) Hoy, K. L. *J. Paint Technol.* **1970**, *42*, 76.
- (134) Fedors, R. F. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14*, 147–154.
- (135) Bas, C.; Mercier, R.; Sanchez-Marciano, J.; Neyertz, S.; Albérola, N. D.; Pinel, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2413–2426.
- (136) Kim, T. H.; Koros, W. J.; Husk, G. R.; O'Brien, K. C. *J. Membr. Sci.* **1988**, *37*, 45–62.
- (137) LaFemina, J. P.; Arjavalingam, G.; Houghman, G. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5154.
- (138) Kotov, B. V. *Russ. J. Phys. Chem.* **1988**, *62* (10), 1408–1417.
- (139) Ghosh, M. K.; Mittal, K. L. *Polyimides: fundamentals and applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996.
- (140) Kitano, Y.; Usami, I.; Obata, Y.; Okuyama, K.; Jinda, T. *Polymer* **1995**, *36* (6), 1123–1126.
- (141) Bondi, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*; John Wiley & Sons: New York, 1968.
- (142) Brusa, R. S.; Dupasquier, A.; Galvanetto, E.; Zecca, A. *Appl. Phys.* **1992**, *A54*, 233–238.
- (143) Schmitz, H.; Müller-Plathe, F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (2), 1040–1045.
- (144) Kruse, J.; Kanzow, J.; Rätzke, K.; Faupel, F.; Heuchel, M.; Frahn, J.; Hofmann, D. *Macromolecules* **2005**, *38* (23), 9638–9643.
- (145) Boyd, R. H.; Pant, P. V. K. *Macromolecules* **1991**, *24* (14), 4078–4083.
- (146) Pant, P. V. K.; Boyd, R. H. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 679–686.
- (147) Lee, S.; Mattice, W. L. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1999**, *9*, 57–61.
- (148) Nagel, C.; Schmidtke, E.; Günther-Schade, K.; Hofmann, D.; Fritsch, D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2242–2248.
- (149) Pinel, E.; Bas, C.; Neyertz, S.; Albérola, N. D.; Petiaud, R.; Mercier, R. *Polymer* **2002**, *43*, 1983–1992.
- (150) Moylan, C. R.; Best, M. E.; Ree, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 87–92.
- (151) Bellucci, F.; Nicodemo, L. *Corrosion* **1993**, *49* (3), 235–247.
- (152) Han, H.; Seo, J.; Ree, M.; Pyo, S. M.; Gryte, C. C. *Polymer* **1998**, *39* (13), 2963–2972.
- (153) Han, H.; Chung, H.; Gryte, C. C.; Shin, T. J.; Ree, M. *Polymer* **1999**, *40*, 2681–2685.
- (154) Lee, C.; Shul, Y.; Han, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2190–2198.
- (155) Giacomelli Penon, M.; Picken, S. J.; Wübbenhorst, M.; De Vos, G.; Van Turnhout, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 115107-1–115107-6.
- (156) Merdas, I.; Tcharkhtchi, A.; Thominette, F.; Verdu, J.; Dean, K.; Cook, W. *Polymer* **2002**, *43*, 4619–4625.
- (157) Merdas, I.; Thominette, F.; Tcharkhtchi, A.; Verdu, J. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, *62*, 487–492.
- (158) Blumentritt, B. F. *Polym. Eng. Sci.* **1978**, *18* (16), 1216–1219.
- (159) Jou, J.-H.; Huang, R.; Huang, P.-T.; Shen, W.-P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43* (5), 857–875.
- (160) Kirchheim, R. Private communication, **2007**.
- (161) Rowe, B. W.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. *Macromolecules* **2007**, *40* (8), 2806–2813.
- (162) Miyagi, Z.; Tanaka, K. *Polymer* **1975**, *16* (6), 441–444.
- (163) Stober, E. J.; Seferis, J. C.; Keenan, J. D. *Polymer* **1984**, *25* (12), 1845–1852.
- (164) Hernandez, R. J.; Giacin, J. R.; Grulke, E. A. *J. Membr. Sci.* **1992**, *65* (1–2), 187–199.
- (165) Hu, Y. S.; Mehta, S.; Schiraldi, D. A.; Hiltner, A.; Baer, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 1365–1381.
- (166) Benczedi, D.; Tomka, I.; Escher, F. *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 3055–3061.
- (167) Ania, F.; Dunkel, M.; Bayer, R. K.; Balta-Calleja, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1246–1252.
- (168) Watari, T.; Fang, J.; Tanaka, K.; Kita, H.; Okamoto, K.-I.; Hirano, T. *J. Membr. Sci.* **2004**, *230* (1–2), 111–120.
- (169) Borodin, O.; Bedrov, D.; Smith, G. D. *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5687–5693.
- (170) Waters, J. F.; Likavec, W. R.; Ritchey, W. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 59–70.
- (171) Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond*; W. H. Freeman: San Francisco, 1960.
- (172) Rapaport, D. C. *Mol. Phys.* **1983**, *50* (5), 1151–1162.
- (173) Stillinger, F. H. *Adv. Chem. Phys.* **1975**, *31*, 1–101.
- (174) Lanczos, C. *SIAM J. Numer. Anal.* **1964**, *B1*, 86–96.
- (175) Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19* (6), 774–777.
- (176) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14* (1), 33–38.

## IV.2. Résultats expérimentaux sur le Kapton<sup>®</sup>

Les résultats obtenus sur les modèles moléculaires de PMDA-ODA hydratés, nous ont amenés à nous poser des questions sur la teneur en eau à saturation de ce polymère à 100°C, sur l'évolution de sa densité avec la teneur en eau, et également sur la présence de clusters d'eau. Des mesures de la saturation en eau du Kapton<sup>®</sup> en fonction de la température, des mesures de densité, des mesures infrarouges et des isothermes de sorption ont donc été réalisées sur ce polymère.

### IV.2.1. **Dépendance de la prise en eau avec la température**

Des échantillons de Kapton<sup>®</sup> ont été immergés dans de l'eau à 24, 50, 80 et 100°C pendant plus de 4h. Ces échantillons ont été essuyés et pesés à leur sortie de l'eau, puis séchés ~2h sous une cloche à vide avec un plateau chauffant à 120°C. A partir de leur masse à saturation en eau ( $m_{sat}$ ) et de leur masse à sec ( $m_{sec}$ ) il est possible de déterminer la teneur en eau dans ces échantillons à saturation ( $w_{\infty}$ ) par l'équation I.28. La Figure IV.1 rapporte les moyennes et leurs erreurs standards de 20 mesures à 24°C, 4 mesures à 50°C et 8 mesures à 80 et 100°C.



**Figure IV.1.** Moyennes et erreurs standards du pourcentage massique de prise en eau ( $w$ ) du Kapton<sup>®</sup> à différentes températures.

Le point à 100°C de la Figure IV.1 semble être aberrant. On peut peut-être l'expliquer par l'hydrolyse du Kapton<sup>®</sup>. En effet, l'augmentation de l'hydrophilie de polymères lors de leur hydrolyse par création de nouveaux sites d'absorption a déjà été donnée comme argument sur d'autres polymères.<sup>1</sup> Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons pesé 4 échantillons de Kapton<sup>®</sup> sec ( $m_{avant}^{sec}$ ), puis l'avons immergé dans de l'eau à 50°C pendant 63 heures, avant de le sécher et de le repeser ( $m_{après}^{sec}$ ).

Soit  $g$  le gain de masse associé à l'hydrolyse.

$$g = \frac{m_{\text{après}}^{\text{sec}} - m_{\text{avant}}^{\text{sec}}}{m_{\text{avant}}^{\text{sec}}} \quad (\text{eq.IV.1})$$

Le gain de masse moyen ainsi calculé pour le Kapton® avec son erreur standard est de  $(-1,0 \pm 0,1)\%$ . Ceci est la preuve que le Kapton® est sujet à l'hydrolyse. De plus, les films de Kapton® s'opacifient lors de ce traitement. L'hydrolyse ne se manifeste peut-être pas ou peu lors d'une immersion de ~4 heures à des températures faibles mais est manifeste à 100°C. Yang *et al.* avaient déjà observé une hydrolyse sur le Kapton®.<sup>144</sup> Ils avaient attribué cela à l'hydrolyse des groupements partiellement imidisés qui réagissent facilement avec l'eau et qui représentent, d'après ces auteurs, ~22 % des groupes imides dans du Kapton® commercial.

Si l'on considère en 1<sup>ère</sup> approximation que la loi d'Henry s'applique au Kapton®, et que la loi d'Arrhénius s'applique à la pression de vapeur saturante de l'eau, on peut écrire :  $C_s = S.p_s$  où  $C_s$  est la quantité d'eau à saturation,  $p_s$  la pression de vapeur d'eau à saturation et  $S$  la solubilité. Le détail des calculs est donné dans la partie I.1.1.b et conduit à l'équation suivante :

$$C_s = C_{s_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_s + \Delta H_v}{RT}\right) \quad (\text{eq.I.27})$$

Qui peut aussi s'écrire :

$$w_\infty = w_{\infty_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_s + \Delta H_v}{RT}\right) \quad (\text{eq.IV.2})$$

A partir d'une régression linéaire des points à 24, 50 et 80°C de la Figure IV.1, il est possible d'évaluer la valeur de  $\Delta H_s + \Delta H_v$ . Ainsi nous obtenons  $(\Delta H_s + \Delta H_v) = (-2 \pm 1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les modélisations moléculaires ont été effectuées à 100°C. Or à 100°C  $\Delta H_v^{100^\circ\text{C}} = 40,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .<sup>66</sup> L'enthalpie de dissolution  $\Delta H_s$  de l'eau dans le Kapton® est donc égale à ~43 kJ.mol<sup>-1</sup>.

La valeur déterminée pour le Kapton® est en accord avec les valeurs de Sacher et Susko.<sup>147</sup>

### IV.2.2. Gonflement

Les modèles moléculaires de PMDA-ODA, *i.e.* le monomère du Kapton<sup>®</sup>, ne montraient pas de gonflement jusqu'à une teneur massique en eau  $w$  de ~3 wt% (cf. partie IV.1). Les données expérimentales sur le gonflement du Kapton<sup>®</sup> étant dispersées (cf. partie I.2.1.b), nous avons réalisé des mesures de densité sur des films de Kapton<sup>®</sup> préalablement exposés à différentes humidités relatives HR. Les mesures de densité peuvent être exploitées en termes de gonflement en utilisant l'équation I.3. Trois mesures de densité ont été effectuées pour chaque teneur en eau. La moyenne des mesures et leurs erreurs standard sont rapportées sur la Figure IV.2. Comme on peut le voir sur la Figure IV.2, les modèles d'additivité des volumes et de volume constant développés dans la partie I.1.1.a, ne sont que des hypothèses éloignées du comportement réel du polymère lors de l'absorption d'eau. Dans l'hypothèse de l'additivité des volumes, le volume partiel d'une molécule d'eau est de  $30 \text{ \AA}^3$ , alors qu'il est par définition nul dans le modèle de volume constant. Notre cas semble être un cas intermédiaire. La perception du phénomène d'absorption d'eau par la dynamique moléculaire nous a amené à le repenser sous la forme de l'addition du volume de Van der Waals d'une molécule d'eau auquel s'ajoute un terme correctif lié à la présence de liaisons hydrogène. Ce modèle sera nommé « modèle de compacité constante ».

- *Modèle de compacité constante*

**Hypothèse de base : la compacité d'un polymère à l'état hydraté est égale à sa compacité à l'état sec :**

$$\rho_{\text{hydraté}}^* = \rho_{\text{sec}}^* \quad (\text{eq.IV.3})$$

La compacité  $\rho^*$  est le rapport entre le volume de Van der Waals  $V_{vdw}$  et le volume réellement occupé  $V$ . Ainsi,  $\rho^* = V_{vdw}/V$ . (eq.IV.4)

Le volume de Van der Waals d'une H<sub>2</sub>O est de 17Å<sup>3</sup> alors que son volume partiel dans l'eau liquide est de 30 Å<sup>3</sup>, d'où une compacité  $\rho^* = 17/30 = 0.566$ .

Pour un polymère,  $V = M/\rho$  avec  $M$  la masse molaire d'une mole de monomère et  $\rho$  la densité du polymère.  $V_{vdw}$ , le volume de Van der Waals d'une mole de monomère du polymère, peut être évalué à partir des contributions des groupements constitutifs du monomère donnés dans l'ouvrage de Van Krevelen.<sup>117</sup>

Le volume de Van der Waals du système hydraté  $v_{tot}$  en cm<sup>3</sup> suit la relation :

$$v_{tot} = v_{pol} + v_{eau} + \Lambda \quad (\text{eq.IV.5})$$

avec  $v_{pol}$  le volume de Van der Waals du polymère

$v_{eau}$  le volume de Van der Waals de l'eau

$\Lambda$  un terme provenant des liaisons H.

$$v_{tot} = m_{pol} \cdot \frac{V_{vdw-pol}}{M_{pol}} + m_{eau} \cdot \frac{V_{vdw-eau}}{M_{eau}} + \Lambda \quad (\text{eq.IV.6})$$

Avec  $V_{vdw-pol}$  le volume de Van der Waals d'une mole de motif de polymère

$M_{pol}$  la masse molaire d'un motif de polymère

$V_{eau}$  le volume de Van der Waals d'une mole d'eau

$M_{eau}$  la masse molaire de l'eau

$$v_{tot} = m_{pol} \cdot \left( \frac{V_{vdw-pol}}{M_{pol}} + w \cdot \frac{V_{vdw-eau}}{M_{eau}} \right) + \Lambda \quad (\text{eq.IV.7})$$

$$\rho_{hydraté}^* = \frac{v_{tot}}{V} \quad (\text{eq.IV.8})$$

$$\rho_{tot} = \frac{m_{pol}(1+w)}{V} \quad (\text{eq.IV.9})$$

$$\rho_{tot} = \frac{m_{pol}(1+w)}{m_{pol} \cdot \left( \frac{V_{vdw\_pol}}{M_{pol}} + w \cdot \frac{V_{vdw\_eau}}{M_{eau}} \right) + \Lambda} \cdot \rho_{hydrat\acute{e}}^* \quad (\text{eq.IV.10})$$

On a :

$$\Lambda = n_{Hbond} \times \delta V_w \quad (\text{eq.IV.11})$$

Où  $n_{Hbond}$  est le nombre de liaisons hydrogène formées par les H<sub>2</sub>O et  $\delta V_w$  est l'incrément sur le volume de Van der Waals correspondant à une liaison hydrogène.  $\delta V_w$  est fonction de l'angle de la liaison hydrogène, de sa nature et de sa longueur. Toutefois on peut considérer 2 valeurs limites pour les liaisons OH...O linéaires en fonction de la longueur des liaisons H :

$\delta V_w$  ( $d_{O-O} = 3.2\text{\AA}$ ) = -0.55 cm<sup>3</sup>/mol et  $\delta V_w$  ( $d_{O-O} = 2.4\text{\AA}$ ) = -1.8 cm<sup>3</sup>/mol.<sup>297</sup> Une étude fine corrélée à la distribution des liaisons H obtenue par DM dans nos systèmes serait plus précise

Un système avec un taux massique  $w$  a  $\left( \frac{w \cdot m_{pol}}{M_{eau}} \right)$  mol d'H<sub>2</sub>O ( $n_{H_2O}$ ). Plusieurs hypothèses

peuvent être faites quant à la quantité de liaisons H formées par les H<sub>2</sub>O :

- chaque H<sub>2</sub>O forme une seule liaison H,  $n_{Hbond} = n_{H_2O}$
- chaque H<sub>2</sub>O forme deux liaisons H,  $n_{Hbond} = 2n_{H_2O}$ .
- suivant les résultats de DM sur le Kapton<sup>®</sup>, en moyenne 1/3 des H<sub>2</sub>O forment 1 liaison

$$\text{H et 2/3 en forme 2, } n_{Hbond} = \frac{1}{3}n_{H_2O} + \left( \frac{2}{3}n_{H_2O} \times 2 \right) = \frac{5}{3}n_{H_2O}.$$

Avec l'hypothèse :  $\rho_{hydrat\acute{e}}^* = \rho_{sec}^* = \rho^*$ .

$$\rho_{tot} = \frac{m_{pol}(1+w)}{m_{pol} \cdot \left( \frac{V_{vdw\_pol}}{M_{pol}} + w \cdot \frac{V_{vdw\_eau}}{M_{eau}} \right) + n_{Hbond} \times \delta V_w} \cdot \rho^* \quad (\text{eq.IV.12})$$

Chaque hypothèse est annotée différemment sur la Figure IV.2.

- $\delta V_w (d_{O-O} = 3.2 \text{ \AA}) = -0.55 \text{ cm}^3/\text{mol} \Rightarrow \text{inf}$
- $\delta V_w (d_{O-O} = 2.4 \text{ \AA}) = -1.8 \text{ cm}^3/\text{mol} \Rightarrow \text{sup}$
- $n_{H_{bond}} = n_{H_2O} \Rightarrow 1$
- $n_{H_{bond}} = 2n_{H_2O} \Rightarrow 2$
- $n_{H_{bond}} = \frac{5}{3}n_{H_2O} \Rightarrow 5/3$

Ainsi, par exemple, le modèle à compacité constante noté « $\Delta V/V^{2-H_{inf}}$ » est le modèle qui utilise la limite inférieure de contribution des liaisons hydrogène en considérant que chaque molécule d'eau forme 2 liaisons hydrogène par ses atomes d'hydrogène à chaque instant.

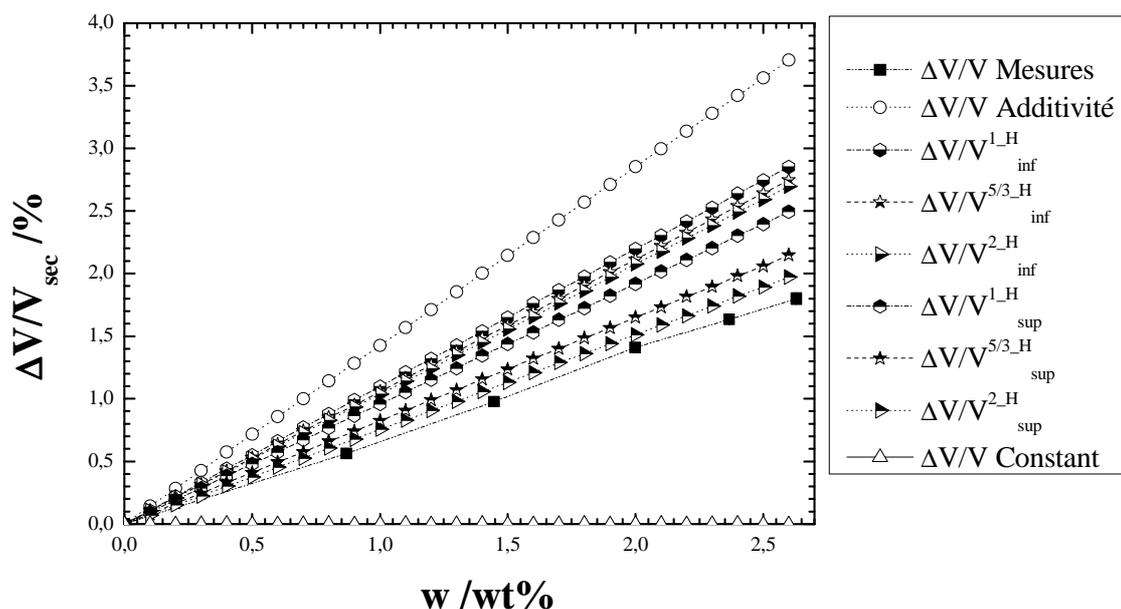
- *Application au Kapton®*

La compacité du Kapton® est  $\rho^* = V_{vdw}/V$  avec  $V = M/\rho$ .

$V_{vdw(Kapton)} = 186,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $M_{(Kapton)} = 382 \text{ g/mol}$  et  $\rho_{(Kapton)} = 1,43 \text{ g/cm}^3$ .

Ainsi,  $\rho^*_{(Kapton sec)} = 0,697$ .

La Figure IV.2 montre les résultats moyens obtenus à partir des mesures expérimentales de densité, ainsi que les gonflements prédits par les différents modèles considérés. Diverses hypothèses sont utilisées pour le modèle de compacité constante.

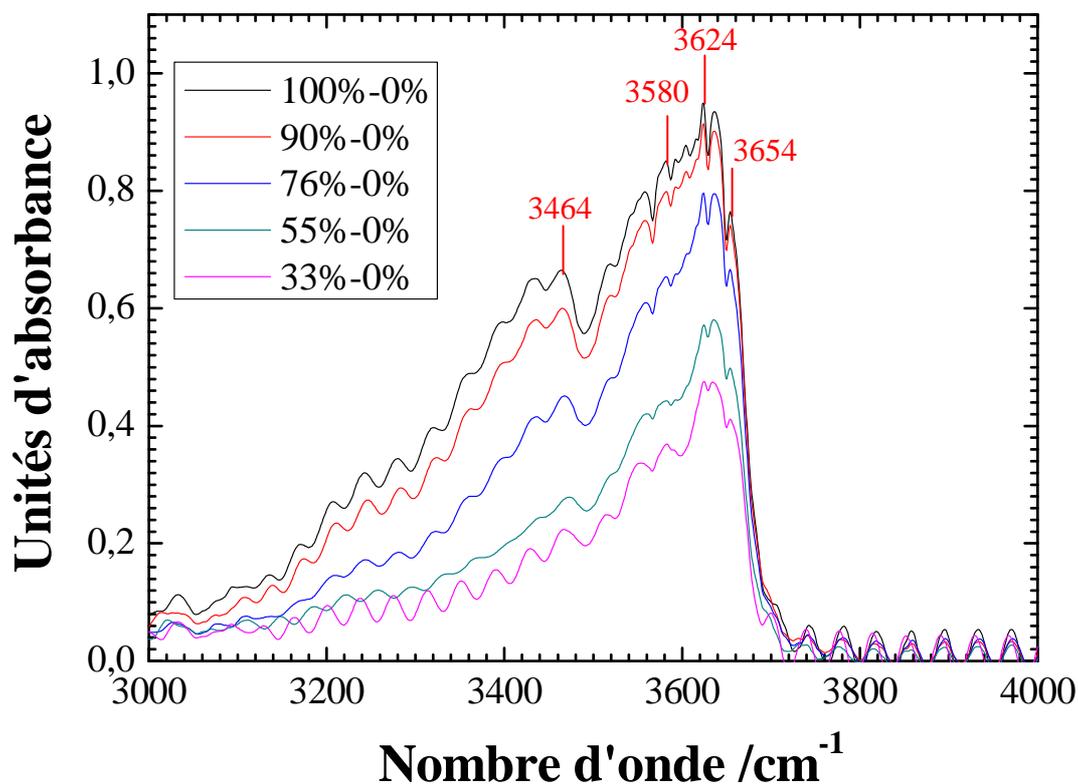


**Figure IV.2.** Gonflement expérimental du Kapton® calculé à partir des mesures de densité à 24°C et de l'équation I.3. Sont également reportés les gonflements prédits par les modèles d'additivité des volumes, de volume constant (cf. partie I.1.1.a), et de compacité constante des polymères suivant différentes hypothèses (voir texte).

La Figure IV.2 montre que le modèle à compacité constante, quelles que soient les hypothèses faites, est plus proche de la réalité expérimentale que les autres modèles. On s'aperçoit également de la sensibilité de ce modèle par rapport à l'hypothèse faite sur le nombre moyen de liaisons hydrogène effectuées par les molécules d'eau. Ainsi, ce modèle est susceptible d'apporter une information sur le mode de liaison des molécules d'eau dans un polymère, même si rien ne différencie ici les liaisons hydrogène formées avec le polymère de celles formées avec les autres molécules d'eau. Ainsi l'hypothèse haute du modèle à compacité constante où chaque H<sub>2</sub>O forme 2 liaisons H semble être le modèle le plus cohérent avec les mesures expérimentales.

### IV.2.3. Mesures infrarouges

Les résultats de DM sur les modèles de PMDA-ODA hydratés ont montré la présence de molécules d'eau associées entre elles (clusters d'eau), dès la plus faible teneur massique en eau simulée, *i.e.* 1,4 wt%. Des mesures infrarouges en transmission sur des films de Kapton<sup>®</sup> ont été effectuées afin d'observer qualitativement les populations d'eau dans le Kapton<sup>®</sup> en fonction de sa teneur en eau, et évaluer la pertinence de l'observation de clusters d'eau par DM. La présence de l'eau dans les polymères est particulièrement visible dans le domaine 3000-4000 cm<sup>-1</sup>. La Figure IV.3 montre les différences des spectres des polymères hydratés avec le spectre du polymère sec. Par exemple, la légende 100%-0% désigne la différence entre le spectre du polymère exposé à une HR de 100% et le spectre du polymère sec.



**Figure IV.3.** Différence des spectres infrarouges des polymères hydratés et du Kapton® sec. Les polymères hydratés ont été exposés à des atmosphères de 33, 55, 76, 90 et 100% HR. Les spectres ont été obtenus en transmission.

La Figure IV.3 est entachée de franges d'interférence, toutefois l'influence de l'eau est visible. Nos différences de spectres (Figure IV.3) sont très similaires à celles obtenues et publiées parallèlement à cette thèse par Musto *et al.*<sup>77</sup> L'utilisation de l'infrarouge à deux dimensions leur permet d'obtenir une meilleure résolution. Ainsi, ils attribuent leurs pics à 3660 et 3570  $\text{cm}^{-1}$  aux  $\text{H}_2\text{O}$  liées à des groupes carbonyles, les pics à 3616 et 3470 aux  $\text{H}_2\text{O}$  en clusters et trouvent un pic à 3270  $\text{cm}^{-1}$  qu'ils identifient comme l'harmonique du pic de l'eau à 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Notre spectre est en accord avec ces valeurs. On constate ici que le pic à 3464  $\text{cm}^{-1}$  est moins marqué aux faibles humidités relatives. Cela confirme les observations de Musto *et al* qui en infrarouge 2D s'aperçoivent que les  $\text{H}_2\text{O}$  absorbées en premier

interagissent essentiellement avec le polymère. En outre ils trouvent que ces H<sub>2</sub>O sont les dernières à être désorbées.

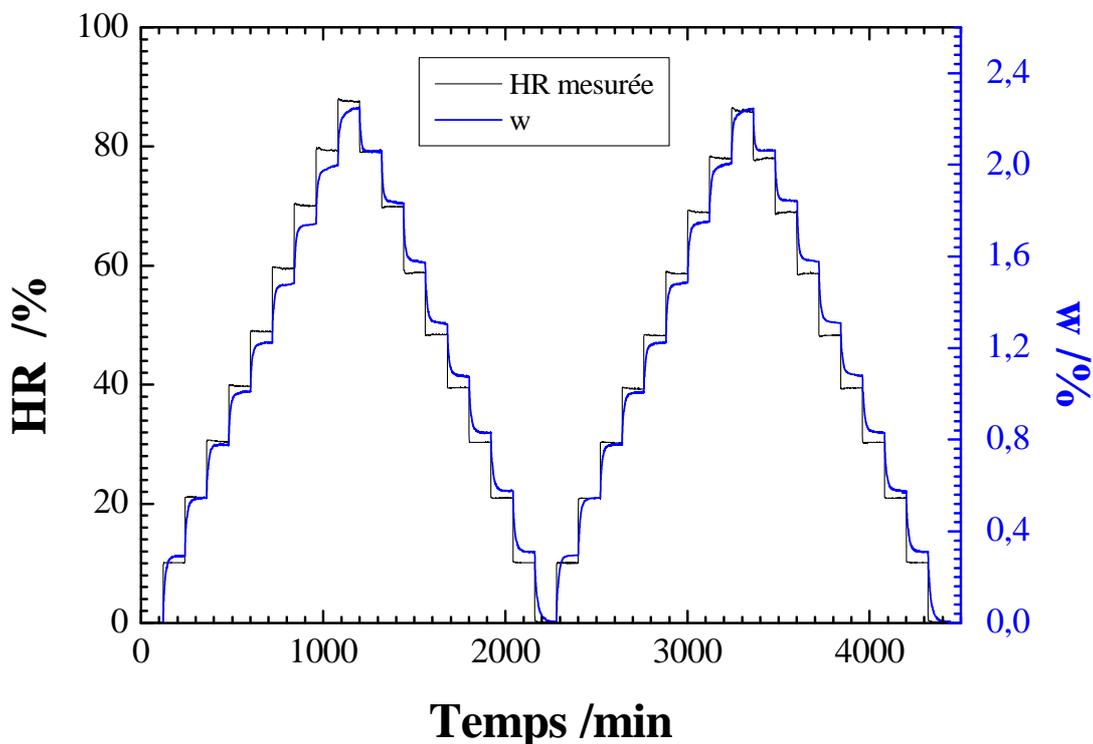
L'interprétation des mesures infrarouges valide l'observation de clusters d'eau par DM dans le PMDA-ODA pour des teneurs en eau inférieures à la saturation expérimentale.

#### IV.2.4. Isothermes de sorption

3 expériences de DVS ont été réalisées sur le Kapton<sup>®</sup> à 50°C.

- *Des équilibres non atteints*

La première de ces expériences dite *Expérience 1* a consisté en deux cycles d'absorption-désorption consécutifs réalisés avec des paliers de deux heures tous les 10% HR. La masse de l'échantillon sec pour HR = 0% est de 19,9865 mg. La Figure IV.4 reporte les taux d'humidité mesurés en fonction du temps ainsi que la prise de masse relative de l'échantillon en fonction du temps.

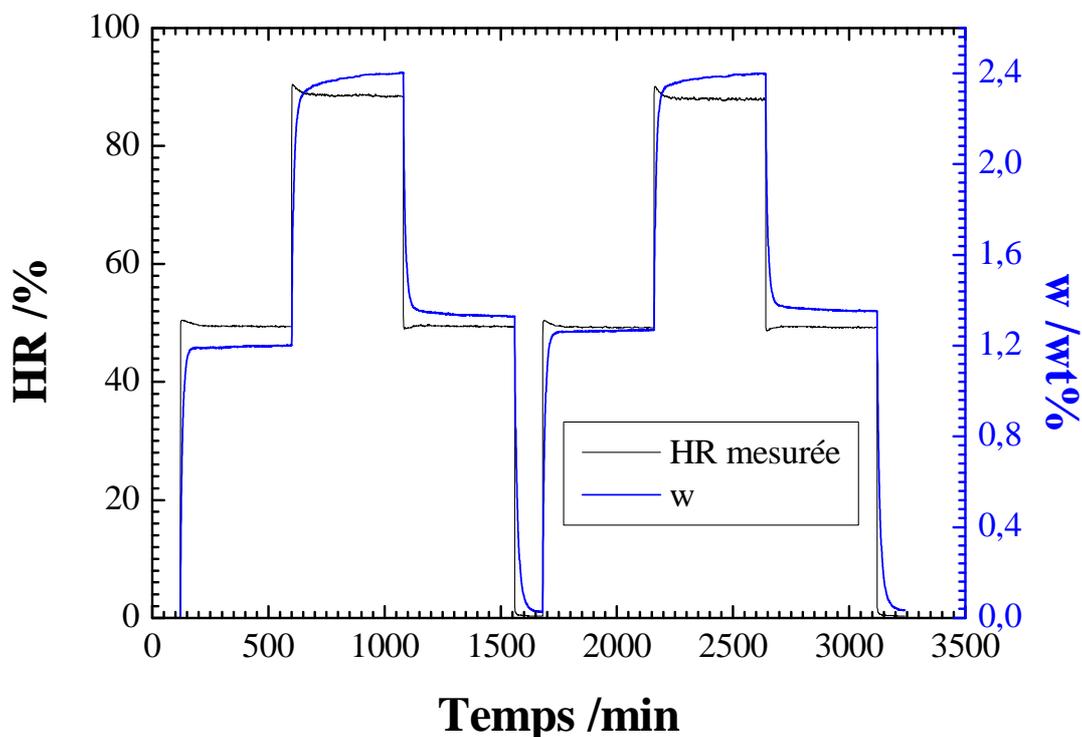


**Figure IV.4.** Humidité relative mesurée et prise de masse relative de l'échantillon  $w$  en fonction du temps lors de l'Expérience 1 à 50°C.

Sur la Figure IV.4 on peut s'apercevoir qu'en sorption, l'équilibre est atteint pour des taux d'humidité inférieurs à 50%. Au-delà il semble que les paliers soient trop courts. Par contre en désorption, les équilibres sont atteints plus facilement. Il existe donc une hystérésis entre la sorption et la désorption. Afin d'atteindre l'équilibre sur tous les paliers, une expérience supplémentaire identique à celle-ci a été réalisée (*Expérience 2*) en considérant des paliers de 4h. Toutefois, doubler la durée des paliers ne permet pas d'atteindre l'équilibre.

Enfin, une troisième expérience dite *Expérience 3* a été réalisée afin de voir s'il était possible d'atteindre l'équilibre avec le Kapton<sup>®</sup> lors des expériences de DVS. Cette expérience a consisté à faire seulement des paliers de 8 heures à 50 et 90% HR. La Figure IV.5 montre les taux d'humidité mesurés en fonction du temps ainsi que la prise de masse

relative de l'échantillon en fonction du temps lors de l'Expérience 3. La masse de l'échantillon sec est ici de 28,7276 mg.



**Figure IV.5.** Humidité relative mesurée et prise de masse relative de l'échantillon  $w$  en fonction du temps lors de l'Expérience 3 à 50°C.

On observe sur la Figure IV.5 que l'équilibre est atteint à 50% HR mais toujours pas à 90% HR. Il a déjà été proposé que la diffusion de l'eau dans une résine époxy se décompose en deux processus : un processus contrôlé par la diffusion de l'eau, et un autre processus, plus lent, contrôlé par le gonflement du polymère.<sup>23</sup> L'hypothèse faite ici est donc que le polymère gonfle au cours de l'expérience et est donc capable d'absorber plus d'eau au fur et à mesure de son gonflement. La cinétique de ce gonflement serait si faible, qu'une valeur d'équilibre ne serait pas atteinte après une exposition de 8h à 90% HR. Le gonflement du polymère n'ayant

pas atteint un équilibre, la prise en eau n'atteint pas non plus un équilibre. Cette hypothèse explique aussi l'hystérésis sorption-désorption. En effet, en sorption, nous passons du palier (P-10)%HR où le polymère est gonflé à un taux  $G(P-10)$ , au palier P%HR où le polymère est gonflé à un taux  $G(P)$  avec  $G(P) > G(P-10)$ . Si le temps de gonflement du polymère est supérieur au temps du palier, alors la valeur  $G(P)$  considérée comme valeur d'équilibre est une sous-estimation car le polymère est « sous-gonflé ». Gonflé à sa véritable valeur, le polymère accepterait plus d'eau. Au contraire, en désorption, nous passons du palier (P+10)%HR avec un taux de gonflement  $G(P+10)$ , au palier P%HR avec un gonflement  $G(P)$  tel que  $G(P) < G(P+10)$ . Si le temps de relaxation du polymère est supérieur au temps du palier, alors la valeur considérée comme valeur d'équilibre est en fait surestimée car le polymère est « sur-gonflé ». Si les paliers étaient suffisamment longs pour que le polymère soit totalement relaxé, l'hystérésis sur les valeurs d'équilibre entre la sorption et la désorption devrait disparaître.

Il est toutefois impossible de dire ici si le gonflement est plus important lorsque l'on passe de 0 à 10% HR ou de 80 à 90% HR. Il est également impossible de parler de vitesses de gonflement. En effet, au cours de la sorption, les « retards » de gonflement s'accumulent au fur et à mesure, ce qui explique peut-être le fait que l'équilibre soit de plus en plus difficile à atteindre. En désorption, on constate que lorsqu'on passe de 90 à 80% HR, l'équilibre est rapidement atteint. Ceci est possible car le polymère n'avait pas pu gonfler jusqu'à l'équilibre à 90% HR ( $G(90)$  non atteint) et était certainement plus proche du gonflement d'équilibre pour 80% HR. Ainsi, le premier palier de la désorption est à l'équilibre mais pas les suivants pour lesquels les « retards » de relaxation s'accumulent même si les paliers à 10% HR semblent atteindre l'équilibre.

- *Prise d'eau par paliers de 10% HR*

Il est difficile de parler d'isotherme de sorption obtenues au cours des expériences de DVS étant donné que l'équilibre n'est quasiment jamais atteint. Toutefois nous pouvons nous intéresser aux teneurs en eau des échantillons à la fin de chaque palier. Les valeurs atteintes sont alors les plus proches des véritables valeurs d'équilibre. Les Figures IV.6 et IV.7 reportent la prise en eau pour le cas de la sorption, ou la perte en eau dans le cas de la désorption, entre chaque palier, normalisée pour 1% HR ( $a_x$ ). L'équation IV.13 explicite l'expression de  $a_x$ .

$$a_x = \left| \frac{w_x - w_y}{x - y} \right| \quad (\text{eq.IV.13})$$

Avec  $x$  l'HR mesurée au niveau de l'échantillon sur le palier

$y$  l'HR du palier précédant dans le temps le palier  $x$

$w_x$  la teneur en eau de l'échantillon au palier  $x$

$w_y$  la teneur en eau de l'échantillon au palier  $y$

Ainsi, en sorption  $x \sim y + 10$  et en désorption  $x \sim y - 10$ .

Calcul de l'erreur sur  $a_x$  :

$$a_x = \left| \frac{w_x - w_y}{x - y} \right| = \left| \frac{w_x}{x - y} - \frac{w_y}{x - y} \right| \quad (\text{eq.IV.14})$$

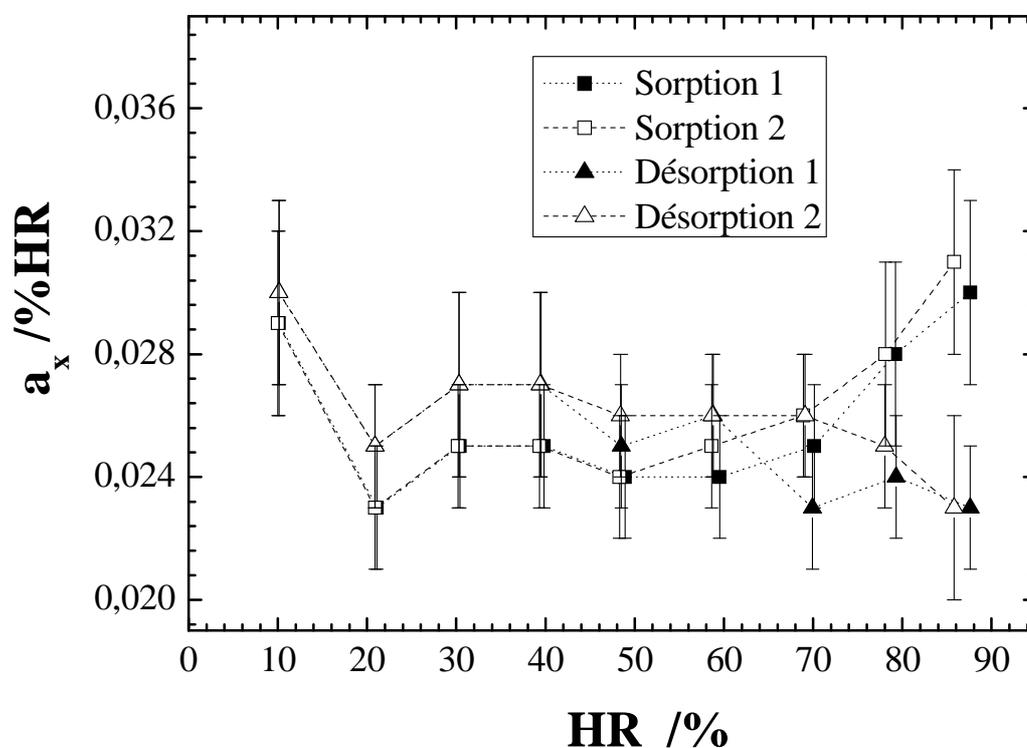
$$da_x = \frac{1}{x - y} dw_x - \frac{1}{x - y} dw_y + \frac{-(w_x - w_y)}{(x - y)^2} dx + \frac{w_x - w_y}{(x - y)^2} dy \quad (\text{eq.IV.15})$$

$$\Delta a_x = \left| \frac{1}{x - y} \right| \Delta w_x + \left| \frac{1}{x - y} \right| \Delta w_y + \left| \frac{w_x - w_y}{(x - y)^2} \right| \Delta x + \left| \frac{w_x - w_y}{(x - y)^2} \right| \Delta y \quad (\text{eq.IV.16})$$

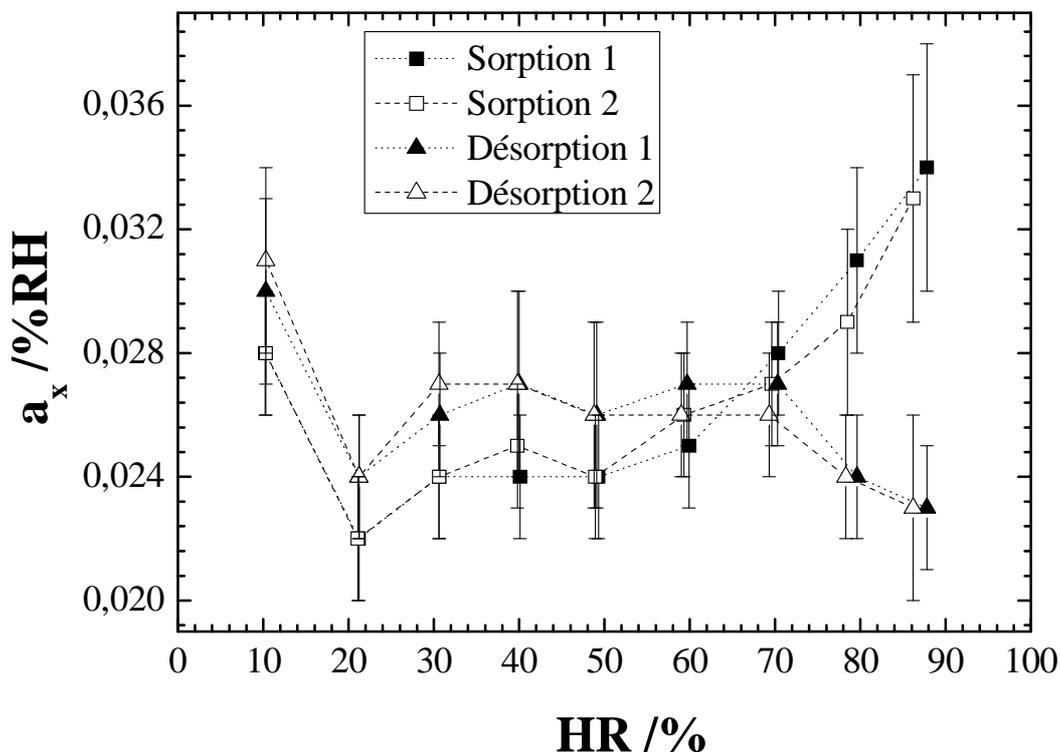
Avec  $\Delta w_x = \Delta w_y$  et  $\Delta x = \Delta y$

$$\Delta a_x = \left| \frac{2}{x-y} \right| \Delta w + \left| \frac{2(w_x - w_y)}{(x-y)^2} \right| \Delta x \quad (\text{eq.IV.17})$$

Comme vu précédemment,  $\Delta w = 0,001\%$  HR (partie II.2.3.b) et  $\Delta x = 0,4\%$  HR (erreur des sondes).



**Figure IV.6.** Prise de masse normalisée pour 1% HR (sorption) et perte de masse normalisée pour 1% HR (désorption) entre chaque palier ( $a_x$ ) lors de l'Expérience 1 de DVS du Kapton<sup>®</sup> à 50°C avec des paliers de 2h.



**Figure IV.7.** Prise de masse normalisée pour 1% HR (sorption) et perte de masse normalisée pour 1% HR (désorption) entre chaque palier ( $a_x$ ) lors de l'Expérience 2 de DVS du Kapton<sup>®</sup> à 50°C avec des paliers de 4h.

Les Figures IV.6 et IV.7 montrent des tendances similaires entre la sorption et la désorption d'eau dans le Kapton<sup>®</sup> à 50°C. Ainsi, nous pouvons distinguer 3 zones sur ces Figures.

En sorption :

- De  $a_{10}$  à  $a_{20}$  une zone « anormale » avec une forte valeur de  $a_{10}$  suivie d'une valeur faible de  $a_{20}$ .
- De  $a_{30}$  à  $a_{60}$  une zone stable où les prises en eau par palier sont quasi-constantes.
- De  $a_{70}$  à  $a_{90}$  une zone d'augmentation de la sorption.

Nous retrouvons ces mêmes zones en désorption :

- De  $a_{90}$  à  $a_{70}$ , soient les désorptions entre 90 et 60% HR, une zone d'augmentation de la désorption.
- De  $a_{60}$  à  $a_{30}$  une zone stable où les pertes d'eau par palier sont quasi-constantes.
- De  $a_{20}$  à  $a_{10}$  une zone « anormale » avec une faible valeur de  $a_{20}$  suivie d'une valeur forte de  $a_{10}$ .

On peut d'ores et déjà souligner le fait que si l'isotherme de sorption du Kapton<sup>®</sup> était rigoureusement linéaire, toutes les valeurs de prise d'eau par palier seraient égales. Ce n'est vraisemblablement pas le cas ici.

Ce découpage en 3 zones n'est pas aisément explicable. Cependant nous allons essayer ici de l'expliquer à travers le gonflement du polymère, même si ce n'est probablement pas le seul facteur intervenant dans la non linéarité.

Interprétons tout d'abord le comportement en sorption. Nous pouvons expliquer la forte absorption entre 0 et 10% HR par le fait que dans ce domaine, une très faible quantité d'eau est absorbée, il n'y a donc pas de forte contrainte de gonflement s'opposant à l'absorption d'eau. Le gonflement du polymère est peut-être amorcé entre 10 et 20% HR. Cet amorçage est peut-être à l'origine de la valeur de faible absorption sur ce palier. Entre 20% HR et 60% HR la prise en eau par palier est quasi-constante. Le gonflement du polymère serait donc quasi-constant. Au-delà la prise en eau par palier augmente. Cela indiquerait que le gonflement du polymère est de plus en plus important et rapide. Toutefois, l'auto accélération du gonflement à partir de 60% HR n'est peut-être que la conséquence du fait que l'équilibre n'étant jamais atteint, les « retards » de gonflement s'accumulent au fil des paliers pour augmenter artificiellement les forces de gonflement.

Okamoto a mesuré la solubilité de l'eau dans le PMDA-ODA et le Kapton<sup>®</sup> H en fonction de l'activité de l'eau. Il reporte une valeur élevée de la solubilité aux faibles activités, puis une stabilisation de sa valeur. Cette tendance est plus marquée sur le PMDA-ODA que sur le Kapton<sup>®</sup> H. Cela confirme nos résultats et particulièrement le fait que l'absorption d'eau entre 0 et 10% HR est systématiquement plus forte. Cela indique un phénomène d'absorption de type Langmuir. La précision de l'appareil de DVS permettant d'explorer le domaine d'HR entre 0 et 10% HR, un test a été réalisé dans ce domaine avec des paliers tous les 2% HR. Les résultats rapportés dans la partie VI (Figure VI.6) confirment le mécanisme d'absorption de Langmuir. Il est important de souligner que ce domaine de faibles HR est la plupart du temps ignoré dans la littérature, certainement à cause de la précision de mesure qu'il requiert. Ainsi, de nombreux mécanismes de Langmuir (concavité négative sur les isothermes de sorption) ont pu être ignorés. La Figure VI.6 de la partie VI montre par exemple un mécanisme de Langmuir aux très faibles teneurs en eau dans le PES, mécanisme omis lors de mesures précédentes moins ciblées.

Intéressons-nous maintenant au comportement en désorption. La désorption entre 90 et 60% HR est plus faible que par la suite. L'explication proposée est la suivante : au cours de la sorption précédent la désorption, le polymère n'a pas atteint les valeurs d'équilibre, ainsi, la teneur en eau est au départ de la désorption inférieure à ce qu'elle devrait réellement être. L'eau à désorber est donc moins importante qu'elle ne devrait être, d'où des pertes en eau par palier inférieures aux valeurs suivantes. Entre 50 et 20% HR, la désorption par palier est constante, la relaxation du polymère est donc constante. Entre 20 et 10% HR (point  $\Delta a_{20}$ ), la désorption est très faible. Cela correspond peut-être à la fin de la relaxation du polymère. Entre 10 et 0% HR, toute l'eau susceptible d'être absorbée sans gonfler le polymère est désorbée.

L'écart entre les prises et les pertes en eau par palier entre la sorption et la désorption s'explique par le fait que les équilibres ne sont pas atteints. Les mesures de gonflement effectuées dans la partie IV.2.2 ne sont pas suffisamment précises pour confirmer ou infirmer les hypothèses faites ici sur le gonflement du Kapton<sup>®</sup>. Un plus grand nombre de mesures avec un échantillonnage plus fin de la gamme de teneurs en eau des échantillons apporterait peut-être un supplément d'information. De plus, des études mécaniques dynamiques avec des taux de déformations de l'ordre des taux de gonflement permettraient d'étudier la « cinétique » de gonflement du polymère.

---

# Chapitre V: Les polysulfones

---



### V.1. Etude comparative par DM de l'arrangement de l'eau dans 3 polysulfones

Trois modèles moléculaires de polysulfones (le polyéthersulfone PES, le polysulfone PSU, et le polyphénylsulfone PPSU) ont été simulés à l'état sec et à l'état hydraté. Chaque modèle a été validé en simulant un modèle moléculaire sec de plus de 48000 atomes. Ainsi, les propriétés des modèles simulés à 300 K sont en accord avec les propriétés des polymères secs relevées dans la littérature.

Des systèmes hydratés avec des teneurs en eau inférieures et supérieures aux saturations expérimentales du PES, du PPSU et du PSU, ont ensuite été générés en employant la même méthodologie que celle précédemment utilisée pour les modèles de PMDA-ODA hydratés (cf. partie IV.1). Le modèle utilisé pour l'eau est le modèle SPC/E. Les systèmes secs et hydratés de PES, PPSU et PSU, ont ensuite été simulés 5 ns à 373 K afin d'assurer une mobilité de l'eau satisfaisante.

Le gonflement des modèles est en accord avec les mesures expérimentales d'évolution de la densité avec la teneur en eau. Pour une teneur massique en eau donnée, ce gonflement est similaire d'un polysulfone à l'autre. L'étude du volume accessible à une sonde sphérique de rayon 1,6 Å (*i.e.* d'un volume équivalent au volume de Van der Waals d'une molécule d'eau) montre que l'eau augmente la taille et le nombre de « trous » dans la matrice polymère. L'eau occupe la plupart de ces trous. Le gonflement explique également la diminution des interactions polymère-polymère dans les 3 polysulfones. L'examen des énergies d'interactions indique que les interactions polymère-eau sont privilégiées dans ces modèles par rapport aux interactions eau-eau.

Les interactions des molécules d'eau avec leur environnement sont étudiées au travers de l'étude de leurs liaisons hydrogène. Les sites d'interactions identifiés sont les oxygènes des

groupements sulfone et les oxygènes éther du polymère, ainsi que les oxygènes des autres molécules d'eau. Les oxygènes sulfone sont toutefois les plus attractifs. Environ 72% des molécules d'eau dans le PES, et 55% dans le PPSU et le PSU, forment des « ponts » entre deux sites hydrophiles *via* les liaisons hydrogène de leurs hydrogènes. Ces ponts peuvent être formés entre deux sites du polymère, un site du polymère et un oxygène de l'eau, ou deux oxygènes de molécules d'eau. Les distances limites entre 2 sites hydrophiles composant un pont ont été trouvées égales à 3,9 et 5,6 Å. Le calcul des paires de sites hydrophiles répondant favorablement à ce critère indique que le nombre de ponts « potentiellement » formables est très supérieur au nombre de ponts réellement formés pour des teneurs en eau égales à la saturation expérimentale, ainsi qu'au nombre de molécules d'eau absorbées à saturation.

Des clusters d'eau sont également observés dans les modèles hydratés des 3 polysulfones. Leur taille est limitée à  $\sim 7$  H<sub>2</sub>O, et leur forme est similaire à celle observée sur le PMDA-ODA, *i.e.* plus linéaire que sphérique. Davantage de molécules d'eau forment des clusters dans le plus hydrophile des 3 polysulfones : le PES.

La diffusion de l'eau se fait par un mécanisme de saut. La population d'oxygènes de l'eau qui se déplacent de plus de 2,5 Å en 5 ps, *i.e.* sautent, est plus importante dans le PSU que dans le PPSU ou le PES. Ceci est cohérent avec les déplacements moyens au carré des molécules d'eau dans les 3 matrices polymère pour des temps inférieurs à 1000 ps. Les simulations de 5 ns sont trop courtes pour atteindre le régime de diffusion d'Einstein.

L'ensemble des résultats sont rapportés dans le manuscrit ci-joint « A molecular dynamics simulation study of three polysulfones in dry and hydrated states. » qui sera soumis à *Macromolecules*.

# **A molecular dynamics simulation study of three polysulfones in dry and hydrated states.**

Grégory MARQUE<sup>1</sup>, Jacques VERDU<sup>2</sup>, Valéry PRUNIER<sup>3</sup>, David BROWN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>LMOPS, UMR CNRS 5041, Université de Savoie, Bâtiment IUT, 73376 Le Bourget-du-Lac, France

<sup>2</sup>LIM, UMR CNRS 8006, ENSAM, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

<sup>3</sup>EDF R&D, Site des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing, France

\*Corresponding author

**ABSTRACT:** Molecular dynamics (MD) simulations of three polysulfones (poly(ether sulfone) PES, poly(phenyl sulfone) PPSU and polysulfone PSU) in dry and hydrated states were undertaken in order to study the specific interactions between water and glassy polymer matrices of the same structural family. Dry polysulfone models were generated using a hybrid pivot Monte Carlo-MD single-chain sampling technique and the resulting relaxed densities were found to be in close agreement with experimental data. Water contents higher and lower than experimental saturation were then examined. Hydrated systems are found to reproduce quite well volumetric changes experimentally observed. The types of hydrophilic sites and their strengths are similar in these 3 polysulfones and the concentrations of sulfonic groups can explain qualitatively their different water solubilities. Water is preferentially hydrogen-bonded to two sites, thus forming bridges in agreement with experimental hypotheses. These water bridges can either link two polymer sites, or one polymer site and another water, or two other waters. A detailed analysis of the bridges that are formed allows an identification of all other potential bridging sites in each model and shows that, even if this number follows the same trend as the water solubility, only a small quantity of these potential

bridging sites are occupied for water contents near the experimental saturation. The free fractional volumes, the probe accessible volumes, the swelling of the polymers, the water-polymer interactions and the hydrogen bond lifetimes, are also presented for these polysulfones. Water-water interactions and water clusters are found to be more important in the more hydrophilic PES in comparison to the less hydrophilic PSU.

Keywords: molecular dynamics (MD) simulations, water, polysulfones, PES, poly(ether sulfone), PPSU, poly(phenyl sulfone), PSU, polysulfone, hydrogen bonds, bridges, clusters.

## 1. Introduction

The influence of absorbed water on structural,<sup>1-21</sup> physical,<sup>1,11,18,21-37</sup> mechanical,<sup>3,14,18,21,32,38-43</sup> and electrical properties<sup>37,44-48</sup> of polymers has been extensively studied and the consequent effects this can have during plastic processing has been highlighted.<sup>4</sup> Hydrolysis of polymers by water is also a well-known phenomenon.<sup>3,18,43,49-61</sup> For all these reasons, water sorption has been studied for many years mainly using techniques such as sorption isotherms,<sup>24,50,62-76</sup> density or swelling measurements,<sup>1,11,22-35,49,77</sup> differential scanning calorimetry (DSC),<sup>12,78-81</sup> infrared experiments,<sup>6,28,81-100</sup> dielectric measurements<sup>24,98,101,102</sup> or nuclear magnetic resonance (NMR).<sup>12,78,79,102-106</sup> Other specific experimental techniques have also been applied. The results of such experiments have mainly been interpreted in terms of Langmuir or Henry sorption mechanisms and water cluster existence (for the sorption isotherms), hole filling mechanism or additivity of water and polymer volumes (for density measurements), presence of "free" water (for DSC), hydrogen bonds and water arrangement (for IR), and "free" water and water linked to the polymer (for dielectric measurements and NMR). Such measurements have also given rise to, and been used to discredit, a number of theories that have been proposed to explain water sorption in polymers. A relationship between the water solubility and the free fractional volume (FFV) of a polymer has been rejected by Schult *et al.* in a study on several polymers of a same structural family.<sup>63</sup> A correlation between the free space and the water sorption<sup>107</sup> has been discarded.<sup>49,64,108-110</sup> Water absorption has also been directly correlated to the molecular formula of the polymer through a molar additive function of terms due to the constitutive groups of the monomer.<sup>111</sup> It has also been tried to apply the classical thermodynamic approach of polymer-solvent miscibility.<sup>111,112</sup> Nevertheless, no real explanations of the underlying mechanisms have been provided by the aforementioned theories.<sup>49,64,108,109</sup> Some

authors have proposed that water molecules are doubly hydrogen bonded with hydrophilic sites in nylon 6,<sup>62</sup> poly(ether imide),<sup>77</sup> amine/epoxy network<sup>49</sup> or polysulfones.<sup>64,108</sup> Interpretations of infrared spectra of other polymers have also considered such "water bridges".<sup>83,88,98</sup> From the variations of the water dissolution enthalpies in poly(ether sulfone) (PES) (Figure 1), poly(phenyl sulfone) (PPSU) (Figure 2) and polysulfone (PSU) (Figure 3), Gaudichet *et al.* have proposed that all water molecules are always doubly hydrogen bonded to two hydrophilic sites on the polymer in which case water solubility should be directly linked to the pair distribution of these hydrophilic sites.<sup>64,108</sup>

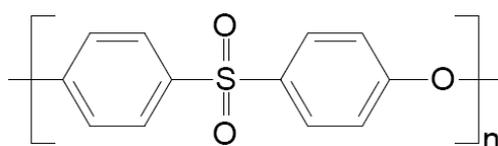
Molecular dynamics (MD) simulations are of particular interest in order to test such hypotheses concerning the structure at the molecular scale. Many MD studies of hydrated bulk polymers like PES,<sup>113</sup> PA,<sup>114-116</sup> amide-based structures,<sup>117-120</sup> PMMA,<sup>121</sup> BPA-PC,<sup>122</sup> PEI,<sup>123</sup> PVA,<sup>122,124-131</sup>, EVOH copolymers,<sup>132</sup> PEO,<sup>133</sup> PEO-based polymer electrolytes,<sup>134,135</sup> perfluorinated ionomers,<sup>136,137</sup> poly(phenyl sulfones),<sup>138</sup> sulfonated polyimides,<sup>139</sup> PE,<sup>140-142</sup>, PDMS,<sup>141-144</sup> PP,<sup>145</sup> epoxy resins,<sup>98,146-148</sup> polystyrene et copolymers,<sup>149</sup> rubbers,<sup>150</sup> polyacrylates,<sup>151</sup> polyesters,<sup>152</sup> or biopolymers<sup>153-155</sup> have now been reported in the literature. They put forward water-polymer and water-water interactions through hydrogen bonds. Water clusters have been observed in different polymers (PE, PP, PS, SBR, EVOH, PA 6-6, PMDA-ODA),<sup>115,132,140,141,145,149,150,156</sup> using different water models, such as SPC/E,<sup>115,141,156</sup> TIP4P,<sup>140,145</sup> or models available in commercial codes,<sup>98,132,149</sup> and cluster sizes can exceed 10 H<sub>2</sub>O molecules.<sup>115,156</sup> However, the same model of water has been found to form clusters in some hydrated polymer systems and not in others.<sup>149,150</sup> In the same vein, for the same polymer matrix, Tamai *et al.*<sup>141</sup> find water clusters whereas Fritz *et al.*<sup>143</sup> do not; a result the latter explain by the use of a different water potential. Nevertheless, water cluster existence indicates that water interactions in a polymer can not be limited to interactions with polymer sites.

Several simulations have shown that water molecules diffuse in the polymer by a jump mechanism.<sup>116,118,129,131,141,143,145,149</sup> For some authors, it implies cooperative motions of the polymer matrix and of the H<sub>2</sub>O molecules.<sup>118,126</sup> The Einstein diffusion regime is not always attainable for hydrated polymers under simulations of several nanoseconds near ambient temperature due to the diffusion coefficient of water being too low.<sup>116,119,149,150</sup> Few studies report the density variations of the models with the water content. Only an initial increase followed by a decrease of the density of PA 6-6 and an epoxy resin have been reported,<sup>115,148</sup> as well as a continuous decrease of the density for PMMA above its glass transition temperature.<sup>121</sup>

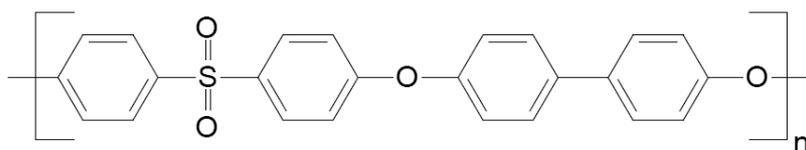
Very short time simulations (< 200 ps) on dense models of polysulfone oligomers (< 12 monomers of PES, PSU or PPSU) have been carried out.<sup>157-161</sup> These PSU models have been used to examine their mechanical,<sup>158</sup> thermal,<sup>158,159</sup> and dynamic properties.<sup>157,159,160</sup> Gas transport properties have also been studied in PSU,<sup>160,161</sup> PES and PPSU systems.<sup>160</sup> Few simulations have been carried out on long-chain polysulfone models.<sup>113,162-165</sup> However, the method of growing the chains used by Ahn *et al.*,<sup>113</sup> Hölck *et al.*<sup>163,164</sup> and Heuchel *et al.*<sup>162</sup> is known to give a bias in the configurations because of ever-increasing density.<sup>166</sup> Furthermore, these authors use a complicated series of heating-cooling and compression-decompression cycles to try and approach the experimental density of the polymers. Despite this procedure, the densities of their models are only within ~5%,<sup>113</sup> and ~2,7% for PES,<sup>162</sup> and ~3% for PSU.<sup>162-164</sup> This may not only be linked to the parameters used but also to the generation procedure.<sup>167</sup>

Here, we apply a simpler and more reliable amorphous sample generation procedure to three long-chain polysulfone models (PES, PPSU and PSU) and simulate these systems in dry and hydrated states. The interaction potential is presented in Section 2. In Section 3, the

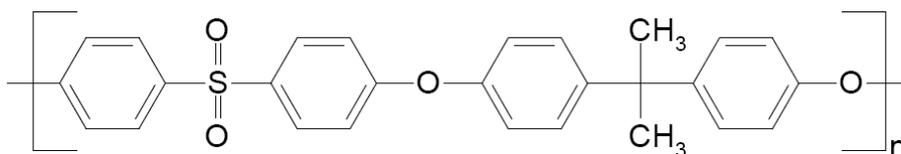
hybrid pivot Monte Carlo-Molecular Dynamics (PMC-MD) technique<sup>167-179</sup> is validated for these polysulfones and used to generate bulk models. In Section 4, different hydrated systems with different water contents are simulated and analyzed in terms of swelling, energetic properties, specific interactions between polymer and water, existence of "water bridges", water clusters and water mobility as a function of the water content.



**Figure 1.** Poly(ether sulfone) monomer (PES).



**Figure 2.** Poly(phenyl sulfone) monomer (PPSU).



**Figure 3.** Polysulfone monomer (PSU).

## 2. Interaction potential

The force field for polysulfones is based on the same as that already described for various polyimides<sup>167,171,172,180</sup> and used recently for PMDA-ODA.<sup>156</sup> Only the main features will be outlined here. All bonds are modelled as rigid constraints<sup>181</sup> so as to eliminate all the very high-frequency bond stretching modes. This allows for the use of an integration time step,  $\Delta t$ , of  $10^{-15}$  s and avoids problems with the equipartition of kinetic energy. Continuous analytical "bonded" potentials are used to describe the energies associated with angle-bending, torsional rotations around the dihedral angles, and out-of-plane distortions of planar  $sp^2$  structures. "Non-bonded" pair potentials are applied to all atom pairs belonging to different molecules and also between those on the same molecule that are separated by more than two bonds. The Van der Waals interactions between atoms of types  $i$  and  $j$  are of the Lennard-Jones (LJ) 12-6 form. The Ewald summation method is used to calculate the electrostatic potential.<sup>182,183</sup> Polysulfone parameters were mainly taken from TRIPOS 5.2 force field.<sup>184</sup> However, this force field does not contain some parameters associated to the sulfonic group. For this reason, parameters for the S-O bond, the C-S-C flexion angle, the C-C-S-C and C-C-S-O torsion angles were taken from MM3.<sup>185</sup> Partial charges (see Supplementary Information) were obtained by doing *ab initio* calculations using the *Gaussian* computer program<sup>186</sup> at the B3LYP/6-31G\*\* level on small fragments.<sup>171</sup>

As for PMDA-ODA,<sup>156</sup> the water model chosen is the extended single point-charge model, SPC/E,<sup>187</sup> and Lorentz-Berthelot combination rules<sup>188</sup> were used to obtain the Van der Waals parameters for the interactions between water and the polymer. The MD simulations were performed using the *gmq* program<sup>189</sup> either in its scalar or in its parallel form on the Linux servers of the LMOPS and the University of Savoie as well as on the EDF "Rendvous" cluster in France.

### 3. Dry polysulfones

#### 3.1. Hybrid pivot Monte Carlo-Molecular Dynamics (PMC-MD) single-chain sampling

The starting configurations for the polysulfones have been generated by the hybrid PMC-MD method<sup>175</sup> which has already been validated for a large variety of polymer chains.<sup>167</sup> With this technique, the configurational phase-space of a single polymer chain is efficiently sampled by interspersing occasional pivot Monte Carlo (PMC) moves<sup>190</sup> for rotatable torsions, whilst performing standard molecular dynamics. As the method is based on Flory's hypothesis<sup>191</sup> that polymer configurations in the pure melt are only governed by near-neighbour intramolecular interactions, only a certain number of specific near-neighbor intramolecular interactions are considered between atoms separated by no more than a fixed number of backbone bonds ( $n_{bonds}$ ). Above the glass transition temperature ( $T_g$ ), this procedure leads to chain configurations similar to those obtained by doing MD with the full potential in the bulk melt. The procedure to define and validate  $n_{bonds}$  is thus to compare the configurational and conformational properties of chains sampled by the PMC-MD method ("single-chain") with those of a fully-interacting dense system of the same chains decorrelated by MD only ("bulk melt"). However, in order to decorrelate the bulk melt chains within a timescale accessible to MD simulations, this test is carried out both at high temperature and on short oligomers. In general it has been found that optimum value of  $n_{bonds}$  is independent of chain length so the extension to longer chains is straightforward.<sup>167</sup>

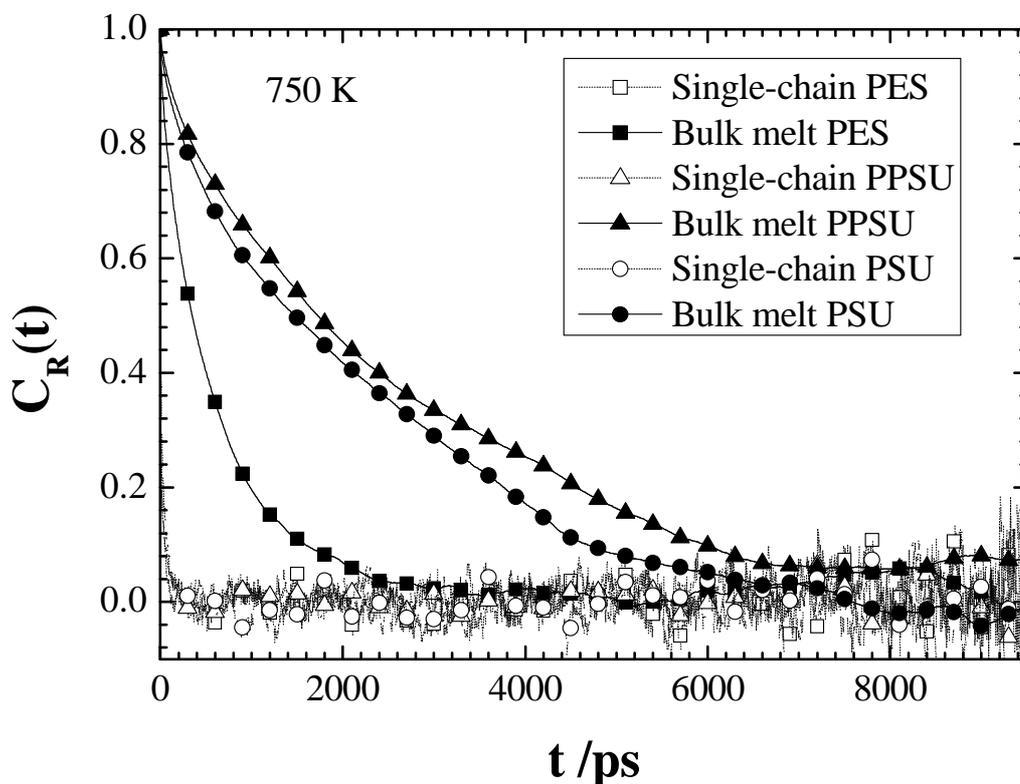
To optimize  $n_{bonds}$  for the three types of polysulfone, "single chain" test systems containing one 4-mer chain were simulated for 10000 ps at 750 K with the PMC-MD method for a range of values of  $n_{bonds}$ . For the "bulk melt" simulations, boxes containing 27 such oligomers were first constructed. MD simulations were then carried out for 15000 ps under NpT conditions at 750 K in which the isotropic pressure,  $p$ , was maintained at 1 bar by loose-coupling, with a coupling constant of 5 ps,<sup>192</sup> and the temperature,  $T$ , was held constant

by weak-coupling to a heat bath with a coupling constant of 0.1 ps.<sup>193</sup> Optimum parameters for the Ewald sum<sup>194,195</sup> were  $\alpha = 0.27$ ,  $K_{max} = 9$  and  $R_c = 7.5 \text{ \AA}$  for the PES and PPSU systems, and  $\alpha = 0.25$ ,  $K_{max} = 9$  and  $R_c = 9.0 \text{ \AA}$  for PSU. The Van der Waals potentials were truncated at  $9.0 \text{ \AA}$  in all systems and standard long-range corrections to the energy and the pressure were applied.<sup>188</sup>

The decorrelation of the chains from their initial configurations was monitored by calculating the normalized autocorrelation functions for the end-to-end vector,  $\mathbf{R}_i$ , of the individual chains as a function of time:

$$C_R(t) = \frac{\langle \mathbf{R}_i(0)\mathbf{R}_i(t) \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle^2}{\langle \mathbf{R}_i^2 \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle^2} \quad (1)$$

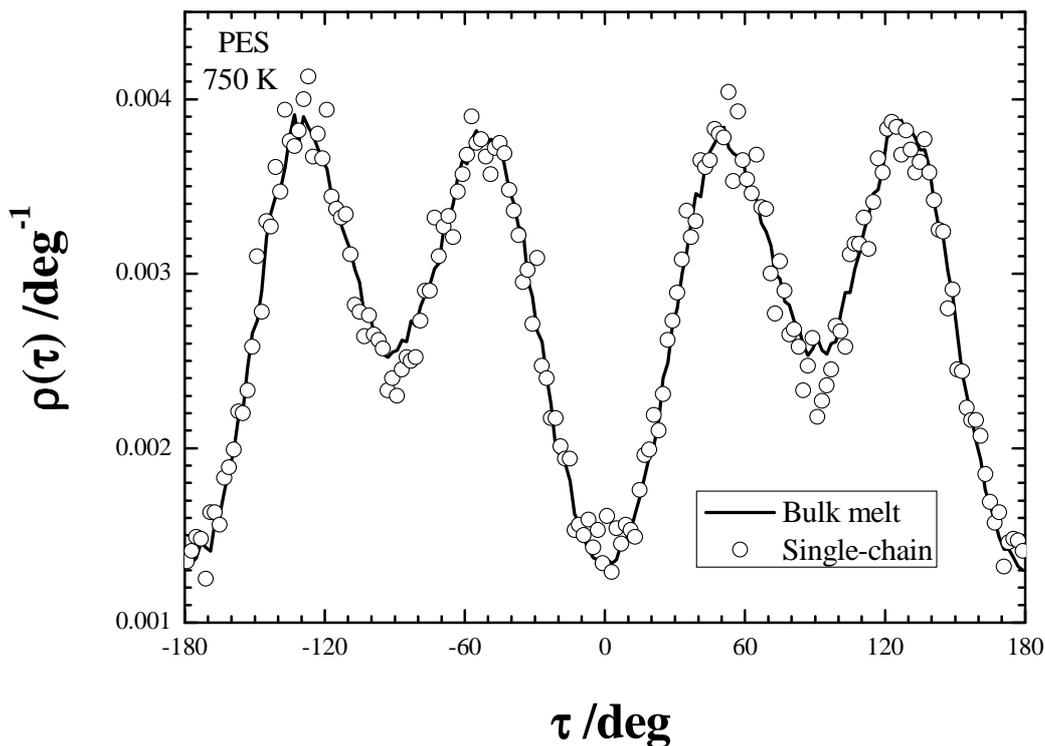
The results (Figure 4) show that 8 ns is sufficient to decorrelate the end-to-end vector of the chains in all systems. The 4-mer PES chains decorrelate notably faster due to their shorter length.



**Figure 4.** Normalized autocorrelation functions,  $C_R(t)$ , for the end-to-end vectors of 4-mer polysulfone chains. Results from single-chain sampling conditions (open symbols) are compared to those obtained for bulk melt chains (filled symbols) at 750 K.

In Figure 5 the distributions of the C-C-O-C pivot torsion angle,  $\tau$ , for both single-chain and bulk-melt relaxed chains of PES are shown. This torsion angle has been found to be the most sensitive to the  $n_{bonds}$  value. Single-chain distributions for PES are in good agreement with the bulk melt ones for a value of  $n_{bonds} = 4$ . The same value also gives good results for PPSU and PSU. A value of  $n_{bonds}=4$  is also found to be appropriate in the case of the C-C-S-C and C-C-C-C torsional angles for all three polysulfones studied here. Similar good agreement (not shown) is also found for the distributions of the mean-square end-to-end

distances  $\langle R^2 \rangle$  and mean-square radii of gyration  $\langle S^2 \rangle$ . The value of  $n_{bonds} = 4$  was thus considered optimal for its subsequent use in PMC-MD calculations for longer chains and for generating starting configurations of PES, PPSU and PSU for the multichain MD simulations of the bulk amorphous phases.



**Figure 5.** Single-chain-sampled (circles) vs bulk melt (line) probability densities for the C-C-O-C pivot torsion angle in 4-mer PES chains using  $n_{bonds} = 4$  at 750 K.

In order to choose an appropriate length of chain to use in the bulk simulations, PMC-MD calculations on single chains of PES, PPSU and PSU of different sizes (expressed in number of monomers  $n_{monomers}$ ) with  $n_{bonds} = 4$  were carried out. These showed that the ratio  $\langle R^2 \rangle / n_{monomers}$  becomes number-independent for  $n_{monomers}$  in excess of about 20; the plateau values being  $\sim 135$  (or  $\sim 270$  if we consider the PES unit being 2 monomers long),  $\sim 320$  and  $\sim 265 \text{ \AA}^2$  for PES, PPSU and PSU, respectively. In order to have similar chain lengths for the

polysulfones in the remaining studies, chains of 50 monomers were constructed for PPSU and PSU whereas chains of 100 monomers were used for PES. Given the chemical structures (Figures 1-3) this leads to all chains having the same number of cyclic rings. Moreover, experimental measurements of number molar mass ( $M_n$ ) report  $\overline{M_n^{PES}} = 26675 \text{ g mol}^{-1}$  and  $\overline{M_n^{PSU}} = 20810 \text{ g mol}^{-1}$ ,<sup>64</sup> values which can be used to obtain the average number of monomers per chain by calculating the degree of polymerization,  $DP_n$ ,

$$DP_n = \frac{\overline{M_n}}{M_0} \quad (2)$$

where  $M_0$  is the molar mass of one monomer. This gives average experimental chain lengths of ~115 and ~47 monomers for PES and PSU, respectively. Corresponding weight molar mass ( $M_w$ ) have also been given equal to  $70421 \text{ g mol}^{-1}$  and  $49944 \text{ g mol}^{-1}$  in the same work.<sup>64</sup> Other experimental values of  $M_w$  have been reported to be  $49000 \text{ g mol}^{-1}$  and  $39000 \text{ g mol}^{-1}$  for PES and PSU, respectively.<sup>196</sup> Thus the size of the chains in our simulations are comparable to those used experimentally.

### 3.2. Generation of dense polysulfone models

In the laboratory, the synthesis of polysulfones is generally carried out by polycondensation of 4, 4'-dichlorodiphenyl sulfone with the respective phenolic monomer, *i.e.* the dihydroxy diphenyl sulfone for the PES, the biphenol for the PPSU and the bisphenol A for the PSU. In order to terminate the polymerization, methyl chloride can be added into the polymerizing mixture and the reaction involves the conversion of aryl oxide ends to their respective methyl ethers.<sup>197</sup> Thus, theoretically, chain ends should be 50% chlorine and 50% methoxy endgroups. A BASF correspondent advised us that in reality, the proportion of methoxy endgroups was ~60-70%. For practical reasons we choose to only model chains with one chlorine and one methoxy endgroup ( $\text{Cl}-\{\text{monomer}\}_n-\text{OCH}_3$ ), as shown in the Supplementary Information.

In a first step, polysulfone chains are generated by PMC-MD single-chain sampling at temperatures corresponding to melt conditions (550 K for PES and PPSU, and 500 K for PSU), *i.e.* slightly above their experimental glass transition temperature ( $\sim 497$  K for PES<sup>15,63,198-206</sup> and PPSU,<sup>200,203,207</sup> and  $\sim 459$  K for PSU.<sup>9,15,16,63,163,198,203-211</sup> Then, in a second step, 20 uncorrelated chains are randomly reorientated and distributed in a periodic cubic MD box at an initial density close to the experimental values which are  $\sim 1.37 \pm 0.01$  g cm<sup>-3</sup> for PES,<sup>196,198,200,203,205,206</sup>  $\sim 1.291 \pm 0.001$  g cm<sup>-3</sup> for PPSU,<sup>203,208</sup> and  $\sim 1.238 \pm 0.001$  g cm<sup>-3</sup> for PSU.<sup>9,29,196,203,205,206,208-214</sup> In order to avoid unphysical spearings and interlockings<sup>215</sup> during the introduction of excluded volume, a « phantom » atom is briefly placed at the centre of mass of each six-atom ring.<sup>175</sup> The "bonded potentials" are then switched on progressively during short MD simulations under constant volume and temperature conditions (NVT). Phantom atoms are then removed, and electrostatic interactions are switched on. Details of the three systems and the nonbonded parameters used in each are reported in Table 1.

**Table 1.** The number of chains in the system ( $n_{chains}$ ), number of monomers per chain ( $n_{monomers}$ ), total number of atoms per system ( $n_{atoms}$ ), and convergence parameters for the Ewald sum and Van der Waals potential for the three polysulfone systems.

Polysulfone	$n_{chains}$	$n_{monomers}$ /chain	$n_{atoms}$	$\alpha$	$K_{max}$	$R_c / \text{\AA}$	$R_{vdW} / \text{\AA}$
PES	20	100	48100	0.19	11	11.5	11.5
PPSU	20	50	45100	0.17	9	12.0	12.0
PSU	20	50	54100	0.20	12	11.5	11.5

Following the introduction of the excluded volume, the systems were then relaxed under NVT conditions at 550 K (for PES and PPSU) or 500 K (for PSU) until thermal

equilibrium was established. The bulk systems were then cooled to 300 K at a rate of  $-1 \text{ K ps}^{-1}$ , relaxed for 100 ps at NVT, before being further relaxed at constant pressure (NPT) conditions. In these latter NPT simulations the on-diagonal and off-diagonal components of the required pressure tensor  $\mathbf{P}$  were set to 1 and 0 bar, respectively. Once the densities and energies stabilized, production runs were carried out over  $\sim 5000$  ps at both 300 K and 373 K. Configurations were stored every 5 ps for post-analysis. Simulations were performed on the EDF "Rendvous" cluster with the parallel version, *ddgmq*, of the *gmq* program, on 27 CPUs. Parallel efficiency, *i.e.* the ratio of CPU time to wall time, was very high at 99.94%.

### **3.3 Validation of the dry polysulfone models**

Average pressures in the production simulations were all close to the target pressure at  $1 \pm 1$  bar. The corresponding average densities for the dry polysulfone systems at 300 and 373 K are given in Table 2.

**Table 2.** Relaxed densities  $\langle \rho \rangle$  in  $\text{kg m}^{-3}$ , average potential (pot), polymer-polymer (pol-pol), polymer-water (pol-wat) and water-water (wat-wat) potential energies for the dry and the hydrated PES, PPSU and PSU models. Total  $U^{\text{total}}$ , intramolecular  $U^{\text{intra}}$  and intermolecular  $U^{\text{inter}}$  energies are reported along with the specified Van der Waals  $U^{\text{LJ}}$  and Coulombic  $U^{\text{Coul}}$  contributions in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of monomer

System	$\langle \rho \rangle$	$U_{\text{pot}}^{\text{inter}}$	$U_{\text{pol}}^{\text{intra}}$	$U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter}}$	$U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter LJ}}$	$U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter Coul}}$	$U_{\text{pol-wat}}^{\text{total}}$	$U_{\text{pol-wat}}^{\text{LJ}}$	$U_{\text{pol-wat}}^{\text{Coul}}$	$U_{\text{wat-wat}}^{\text{total}}$	$U_{\text{wat-wat}}^{\text{LJ}}$	$U_{\text{wat-wat}}^{\text{Coul}}$
PES 300 K	1391.9	-69.5	37.2	-69.5	-58.0	-11.5						
PES 373 K	1376.7	-67.7	49.9	-67.7	-56.5	-11.2						
PES 1:8	1384.4	-73.9	49.6	-66.9	-56.2	-10.7	-6.1	-0.6	-5.5	-0.9	0.28	-1.2
PES 1:4	1388.8	-80.2	49.6	-66.3	-56.0	-10.4	-11.2	-1.2	-10.0	-2.7	0.74	-3.4
PES 1:2	1397.3	-92.6	49.4	-65.1	-55.2	-9.9	-20.1	-2.6	-17.5	-7.4	2.03	-9.4
PPSU 300 K	1313.2	-123.8	3.7	-123.8	-112.3	-11.5						
PPSU 373 K	1295.8	-120.5	27.4	-120.5	-109.3	-11.2						
PPSU 1:8	1301.4	-126.6	27.6	-120.2	-109.2	-10.9	-5.6	-0.6	-5.0	-0.9	0.24	-1.1
PPSU 1:4	1304.9	-132.4	27.1	-119.6	-108.8	-10.8	-10.1	-1.3	-8.8	-2.7	0.74	-3.5
PPSU 1:2	1310.9	-144.1	26.8	-118.3	-108.1	-10.3	-18.8	-2.8	-16.0	-6.9	1.86	-8.8
PSU 300 K	1229.8	-124.5	-45.2	-124.5	-113.5	-11.0						
PSU 373 K	1203.5	-120.1	-17.3	-120.1	-109.1	-11.0						
PSU 1:8	1207.7	-125.9	-17.6	-119.6	-109.1	-10.6	-5.6	-0.6	-5.0	-0.7	0.20	-0.9
PSU sat	1208.0	-128.0	-17.8	-119.2	-108.8	-10.4	-7.5	-0.8	-6.7	-1.3	0.34	-1.6
PSU 1:4	1211.7	-131.8	-17.7	-119.1	-108.8	-10.2	-10.3	-1.3	-9.0	-2.4	0.65	-3.0
PSU 1:2	1216.4	-143.4	-17.7	-118.0	-108.3	-9.8	-19.3	-2.7	-16.6	-6.1	1.64	-7.7
Max. error	0.8	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.1	0.02	0.1

The maximum errors on each column are given by the line “Max. error”.

In comparison, the averages of experimental densities found in the literature are  $\sim 1370 \pm 10$   $\text{kg m}^{-3}$  for PES,<sup>196,198,200,203,205,206</sup>  $\sim 1291 \pm 1$   $\text{kg m}^{-3}$  for PPSU,<sup>203,208</sup> and  $\sim 1238 \pm 1$   $\text{kg m}^{-3}$  for PSU.<sup>9,29,196,203,205,206,208-214</sup> Relative differences between model densities at 300 K (Table 2) and experimental densities are about 1.6% for PES, 1.7% for PPSU and 0.7% for PSU, which is reasonably satisfactory if we compare with previous work which reported differences of  $\sim 5\%$  and  $2.7\%$  for PES models,<sup>113,162</sup> and  $\sim 3\%$  for PSU models.<sup>162-164</sup> Use of hydrogens as end groups,<sup>113</sup> or possibly other end groups (such information is not always given) could be one reason for these differences, as could the different chain lengths used: 60 PES monomers for Ahn *et al.*,<sup>113</sup> 210 PES monomers for Heuchel *et al.*,<sup>162</sup> 94 PSU monomers for Hölck *et al.*<sup>163,164</sup> and 210 for Heuchel *et al.*<sup>162</sup> The influence of the generation procedure can also be a factor.

By applying average experimental linear expansion coefficients ( $\alpha_l^{T \rightarrow T_0}$ ), determined in the range of 300-373K, to the average experimental densities of PES, PPSU and PSU, we can have a good approximation to their experimental densities at 373 K ( $\rho_{\text{exp}}^{373\text{K}}$ ):

$$\rho^T = \rho^{T_0} \cdot [1 - 3\alpha_l^{T \rightarrow T_0} (T - T_0)] \quad (3)$$

Where  $\rho^T$  and  $\rho^{T_0}$  are the polymer densities at the temperatures T and  $T_0$  (in  $\text{kg m}^{-3}$ ) and  $\alpha_l^{T \rightarrow T_0}$  is the linear expansion coefficient of the polymer between T and  $T_0$  (in  $\text{K}^{-1}$ )

Between 300 and 373 K, average experimental linear expansion coefficients found in the literature are  $\sim 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  for PES,<sup>42,203</sup>  $\sim 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  for PPSU,<sup>203</sup>  $\sim 5.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  for PSU.<sup>203</sup> We can thus estimate  $\rho_{\text{exp}}^{\text{PES}373\text{K}} \sim 1354 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{exp}}^{\text{PPSU}373\text{K}} \sim 1275 \text{ kg m}^{-3}$  and  $\rho_{\text{exp}}^{\text{PSU}373\text{K}} \sim 1224 \text{ kg m}^{-3}$ . These differ by  $\sim 1.7\%$ ,  $\sim 1.6\%$  and  $\sim 1.7\%$ , respectively, from our model densities of PES, PPSU and PSU at 373 K (Table 2).

The average total intermolecular potential energies  $\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}} \rangle$ , also given in Table 2, are due mostly to Van der Waals interactions ( $\sim 83\%$  for PES and  $\sim 90\%$  for PPSU and PSU).

This trend has already been seen in polyimides.<sup>156,171,176</sup> Hildebrand solubility parameters of the models  $\delta_{\text{model}}^{300\text{ K}}$  have also been calculated at 300 K by using the following equation:

$$\delta = \sqrt{\frac{\langle U_{\text{pot}}^{\text{inter}} \rangle}{\langle V \rangle}} \quad (4)$$

We have found:  $\delta_{\text{PES model}}^{300\text{ K}} = 20.4 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PPSU model}}^{300\text{ K}} = 20.1 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PSU model}}^{300\text{ K}} = 18.6 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ . Rigorously, Hildebrand solubility parameters can only be experimentally determined on vaporisable molecules, which is not the case of our polymers. However, experimental techniques based on the wave propagation velocity of ultrasonic sounds in polymers,<sup>216</sup> or on viscosity measurements have also been used,<sup>217</sup> even if authors themselves warn strongly about the accuracy of their data. Empirical techniques to evaluate Hildebrand solubility parameters<sup>111</sup> can also be used but are rarely satisfactory, and the discrepancy of their results on a same polymer has already been shown.<sup>218</sup> Thus, empirical and experimental values reported by a same author using different techniques are found to vary between 21.3 and 28  $\text{(J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  for PES,<sup>216</sup> and between 17.38 and 21.79  $\text{(J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  for PSU.<sup>217</sup> Using the increments given by Matsuura *et al.*,<sup>219</sup> we can also evaluate  $\delta_{\text{PES}}^{300\text{ K}} = 22.3 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PPSU}}^{300\text{ K}} = 21.6 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ , and  $\delta_{\text{PSU}}^{300\text{ K}} = 20.3 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ . If the different methods lead to different values of the solubility parameter for the same polymer, we can see that our models agree favourably well with the trend  $\delta_{\text{PES}} > \delta_{\text{PPSU}} > \delta_{\text{PSU}}$ .

The fractional free volume, *FFV*, in the dry models can be empirically calculated using the following equation:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (5)$$

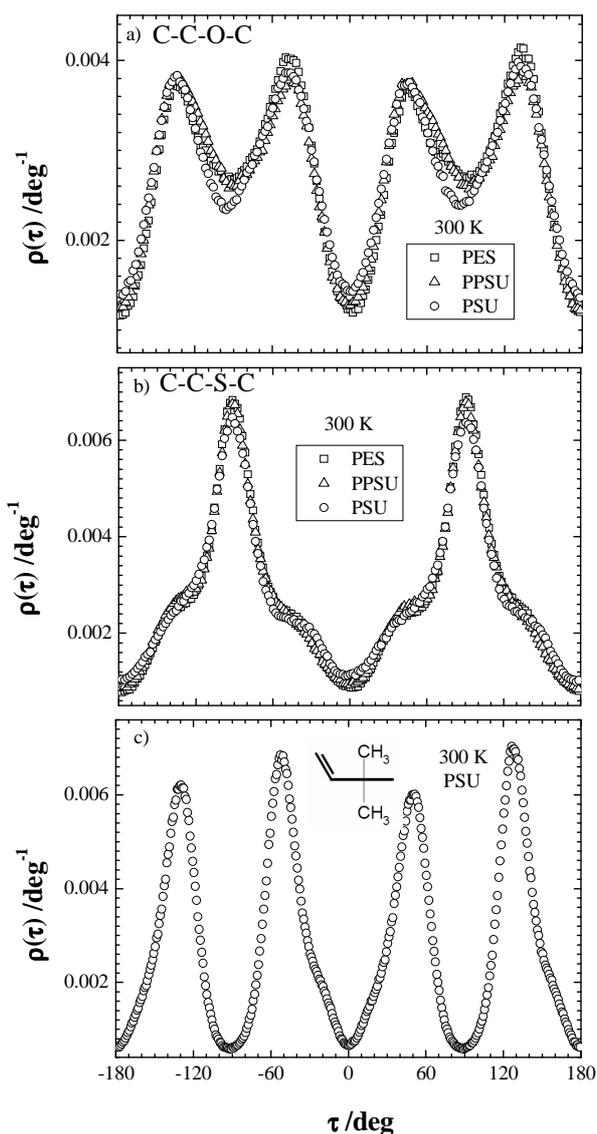
Where  $V$  is the actual volume and  $V_0$  is the zero point molar volume.  $V_0$  was taken as being 1.3 times the Van der Waals volume  $V_w$  of the polysulfone monomer calculated by a group contribution method ( $V_w^{\text{PES}} = 111.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  of monomer;  $V_w^{\text{PPSU}} = 203.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  of

monomer;  $V_w^{PSU} = 234.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  of monomer).<sup>111,220</sup> We have so calculated FFV values for our models at 300 K:  $FFV_{\text{model}}^{PES300K} = 0.130$ ,  $FFV_{\text{model}}^{PPSU300K} = 0.135$ ,  $FFV_{\text{model}}^{PSU300K} = 0.156$ .  $FFV$  values for polysulfones under study have been reported in the literature.<sup>9,15,16,63,199,200,208-211</sup> Nevertheless, the values used for  $V_w$  are not always clearly stated. We can calculate the experimental  $FFV$  from the average densities previously shown by using the same  $V_w$  values than those used with our models. In this case  $FFV$  is calculated by:

$$FFV = \frac{\frac{M}{\rho} - V_0}{\frac{M}{\rho}} \quad (6)$$

Where  $M$  is the molar mass of one mole of monomer (in  $\text{g mol}^{-1}$  of monomer) and  $\rho$  is the average experimental density of the polymer (in  $\text{g cm}^{-3}$ ). So, with  $M_{PES} = 232 \text{ g mol}^{-1}$  of monomer,  $M_{PPSU} = 400 \text{ g mol}^{-1}$  of monomer,  $M_{PSU} = 442 \text{ g mol}^{-1}$  of monomer, we obtain  $FFV_{\text{exp}}^{PES300K} \sim 0.141$ ,  $FFV_{\text{exp}}^{PPSU300K} \sim 0.146$ ,  $FFV_{\text{exp}}^{PSU300K} \sim 0.147$ , which compare quite well with our model values.

As far as the structures of the polysulfones under study are concerned, the indiscriminate intermolecular radial distribution functions for the chains  $g_{\text{inter}}(r)$  do not show any sign of crystallinity, which is in agreement with the well-known amorphous nature of polysulfones.<sup>42,163,201,203,208,221,222</sup> Figures 6 shows the average distributions of pivot torsion angles in the dry PES, PPSU and PSU from the simulations at 300 K. The C-C-S-C pivot torsion angle has a bimodal distribution at  $\pm 90^\circ$  and the C-C-C-C angle shows favoured positions at  $\pm 127^\circ$  and  $\pm 44^\circ$ , in agreement with previous simulation results.<sup>159,160</sup> The distribution of C-C-O-C angles shows maxima at  $\pm 138^\circ$  and  $\pm 44^\circ$ , which agrees with the results of Niemela *et al.*,<sup>160</sup> whereas Hamerton *et al.*<sup>159</sup> find a broader bimodal distribution at  $\pm 90^\circ$ , which is not incompatible with our more-resolved distributions.



**Figure 6.** Probability densities for the (a) C-C-O-C, (b) C-C-S-C and (c) C-C-C-C pivot torsion angles in the dry systems of PES, PPSU and PSU at 300 K.

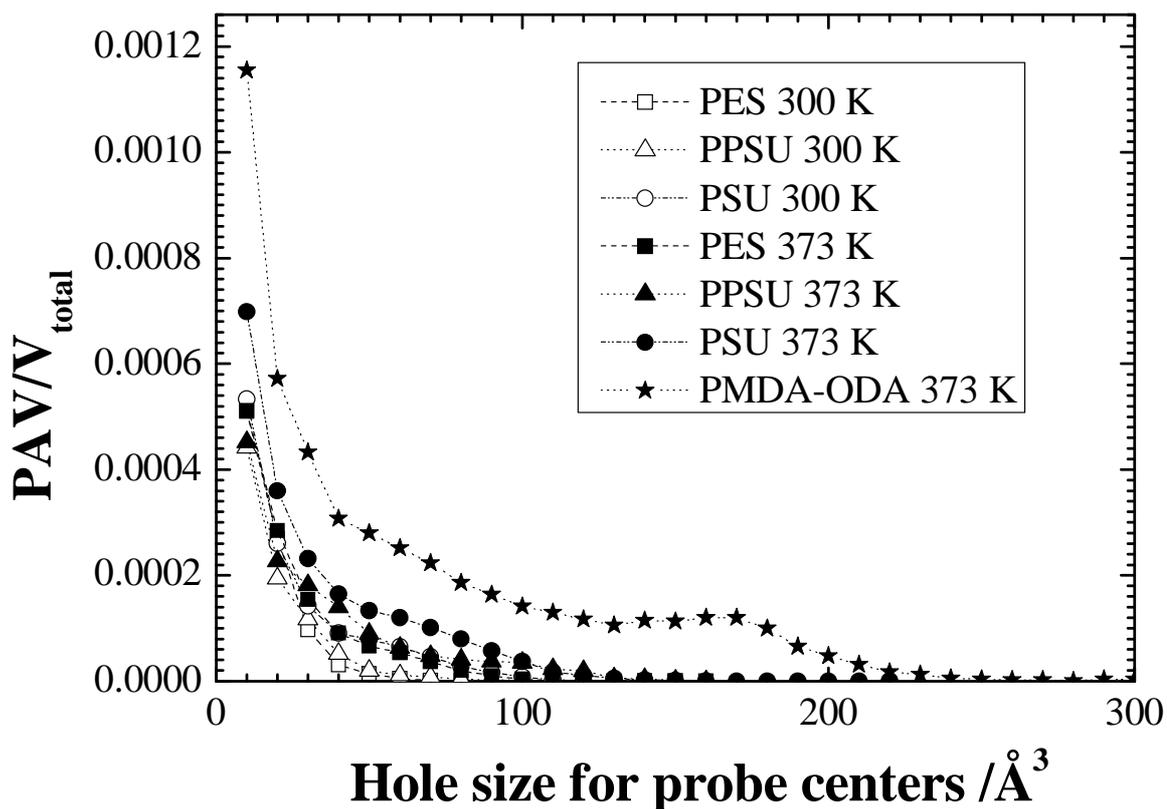
In order to characterize the actual void space in the models, we use a version of the widely encountered "phantom sphere" geometric technique.<sup>215,223-226</sup> Full details can be found elsewhere<sup>189</sup> but in this technique the probe accessible volume (*PAV*) is obtained by trial insertions of a virtual probe of a given radius at random positions in the polymer configurations. Probe insertions are then labelled "accepted" or "rejected" according to whether the probe overlaps with any of the atoms in the system; atoms being considered as

hard spheres for this purpose with the following radii: C=1.70 Å, O=1.52 Å, S=1.80 Å, H=1.20 Å. The *PAV* is then defined as the product of the total volume of and the fraction of "accepted" insertions. As such, the *PAV* gives just that part of the volume accessible to the *centers* of the probes. It does not give the actual volume that the entire probe can access. The *PAV* is just a simple way to compare different model systems under the same conditions.

The probe radii leading to a *PAV* equal to the  $FFV_{\text{exp}}^{300\text{K}}$  previously determined, is 0.34 Å for PES and PPSU, and 0.37 Å for PSU, whereas it has been found equal to 0.4 Å by Heuchel *et al.* for PES and PSU.<sup>162</sup> We can explain these differences by the lower densities of their PES and PSU systems, by the possible use of different reference values for the *FFV*, and also by the use of slightly inferior radii for atoms of the polymer. Nevertheless, to a first approximation, the values are in reasonable agreement.

The qualitative distribution of the *PAV* was obtained by analyzing the connectivity of the positions of accepted probe insertions. Effectively two accepted probes are considered to be "linked", *i.e.* in the same hole, if the distance between their centers is less than some arbitrary distance. Hole sizes are then obtained from a standard cluster analysis of the interconnected centers. As already said, this analysis can not be interpreted in terms of actual volume accessible and can just be used to compare different models under same conditions. No attempt to compare with experimental<sup>227</sup> or simulation<sup>161,162</sup> results concerning the average cavity size in polysulfones will thus be done. Using a probe radius of 1.6 Å, with a cutoff distance linking the probe centers of 0.5 Å, leads to a distribution of void volumes which can be compared between the systems. All subsequent analyses will be done with these parameters. Moreover, 1.6 Å corresponds to the Van der Waals radius of a water molecule if we consider a spherical geometry. Figure 7 shows the distribution of the amount of *PAV*, normalized by the total volume ( $V_{\text{total}}$ ), in the polymer matrices in holes of different

sizes for the PES, the PPSU and the PSU at 300 and 373 K. The distributions have been averaged over all configurations stored during the 5 ns production runs.



**Figure 7.** Distribution of the amount of probe accessible volume in holes of different sizes. Data are normalized by the total volume of the respective MD simulation boxes and averaged over all configurations of the dry PES, PPSU and PSU systems at 300 and 373 K. For comparison we include the results obtained from our previous simulation of PMDA-ODA<sup>156</sup> using the same probe size and at 373 K also.

Figure 7 shows a monotonically decreasing amount of *PAV* is to be found in holes of increasing size. There is no sign of cavitation, *i.e.* large holes, for any of the polysulfones considered. Increasing temperature gives rise to a fairly homogeneous increase in the *PAV* as the densities drop with temperature. The *PAV* in PSU is more important than in PES or PPSU, which is consistent with our model values of *FFV*. The areas,  $\Omega$ , under the curves displayed in Figure 7 give the total proportion of the volume of the polymer which is accessible to the center of a spherical probe of radius 1.6 Å, that is to say, accessible to the center of a probe of the same volume than the Van der Waals volume of a water molecule. The average values found were:-  $\Omega_{PES}^{300K} = 0.00093$ ,  $\Omega_{PPSU}^{300K} = 0.00086$ ,  $\Omega_{PSU}^{300K} = 0.00127$ ,  $\Omega_{PES}^{373K} = 0.00123$ ,  $\Omega_{PPSU}^{373K} = 0.00137$ ,  $\Omega_{PSU}^{373K} = 0.00202$ ,  $\Omega_{PMDA-ODA}^{373K} = 0.006$ . As water solubility in PES is about 2 times higher than those in the PPSU and in the PSU, this is an indication that the volume "accessible" to a water molecule does not govern alone the water uptake. In comparison to the polysulfones the *PAV* in PMDA-ODA at the same temperature is considerably higher and larger holes are present. This is consistent with its capacity to absorb more water and, as we will see, explains differences in the water clustering behaviour.

## 4. Hydrated polysulfones

### 4.1. Water insertion

The procedure of water insertion is the same as has been explained in a previous paper.<sup>156</sup> In brief, to avoid large overlaps and spearing of aromatic rings, an equilibrated simulation box of SPC/E water ( $\rho=958 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $T=373 \text{ K}$ ), of the same size than the pre-prepared dry polymer one, is superimposed over the dry polymer one and the water molecules to insert are chosen amongst those which overlap least with the polymer atoms. Only a small number of steps of energy minimization are then required to remove any slight overlaps. The hydrated systems were then simulated using MD under NPT conditions at

373 K and 1 bar for 5100 ps. As for PMDA-ODA,<sup>156</sup> an elevated temperature was required to provide sufficient mobility of the water molecules to consider the time of the simulation sufficient for the study of the structural properties of water in the polymer matrices. The Ewald sum parameters and Van der Waals potential truncation radii were the same than those used for the dry systems (see Table 1).

We point out that the initial configurations chosen for the insertion of water were those at the start of the production runs of the dry systems. In this way the dry and hydrated production runs can be considered as being carried out parallel in time and thus any underlying differences due to the slow relaxation of the polymer matrices are minimized.

The actual choice for the amounts of water to insert was based on experimental results. The average water content at saturation,  $w_{\infty}$ , is defined to be the weight percentage of water uptake by polymers exposed to an environment of 100% relative humidity (100% RH),

$$w_{\infty} = \frac{m_{water}}{m_{dry\ polymer}} \quad (7)$$

where  $m_{water}$  is the mass of water into the polymer and  $m_{dry\ polymer}$  is the mass of the dry polymer. Experimentally-determined values of  $w_{\infty}$ , in the range from 20 to 50°C, have been found to be 2 wt% for PES,<sup>15,42,64,198,199,203,228</sup> 1.1 wt% for PPSU,<sup>64,203</sup> and 0.7 wt% for PSU.<sup>9,15,16,29,64,198,203,212,228</sup> In addition, the hydrophilic behaviour of the polysulfones is generally attributed to their sulfonic groups (SO<sub>2</sub>).<sup>64,108</sup> For this reason we have chosen to simulate systems with different ratios of water molecules per sulfonic group ( $n_{H_2O} : n_{SO_2}$ ) spanning the range up to and beyond experimental saturation. System names are defined from the polymer matrix and the  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$  ratio. In other words, the system "PES 1:2" is a poly(ether sulfone) with a ratio  $n_{H_2O} : n_{SO_2} = 1:2$ . Details of systems simulated are given in Table 3.

**Table 3.** The numbers of water molecules, corresponding H<sub>2</sub>O weight percentages (eq. 7), and total number of atoms in the dry and hydrated systems.

Polymer	System	$n_{H_2O}$	Wt. % of H <sub>2</sub> O	Number of atoms
	Dry	0	0	48100
PES	PES 1:8	250	0.97	48850
	PES 1:4	500	1.93	49600
	PES 1:2	1000	3.87	51100
	Dry	0	0	45100
PPSU	PPSU 1:8	125	0.56	45475
	PPSU 1:4	250	1.12	45850
	PPSU 1:2	500	2.24	46600
	Dry	0	0	54100
PSU	PSU 1:8	125	0.51	54475
	PSU sat	172	0.70	54616
	PSU 1:4	250	1.02	54850
	PSU 1:2	500	2.03	55600

Experimentally estimates of the heats of dissolution of water in polymers are often obtained by first measuring the equilibrium uptake of water at a range of temperatures. Fitting the data to an Arrhenius law then gives an activation energy which is considered to be approximately  $\Delta H_{\text{mixing}} = \Delta H_s + \Delta H_v$ ,<sup>51,77</sup> where  $\Delta H_{\text{mixing}}$  is the mixing enthalpy of liquid water in the polymer,  $\Delta H_s$  is the heat of dissolution of water vapour in the polymer and  $\Delta H_v$  is the heat of vaporization of liquid water. From the known values of the heat of vaporization of water, indirect estimates of  $\Delta H_s$  can then be obtained. For the polysulfones under study the

averages of such available experimental estimates are  $\Delta H_s^{PES} = -43 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_s^{PPSU} = -42 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_s^{PSU} = -37 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>64,108,216,229</sup> These values suggest a weak temperature dependence of the water content at saturation,  $w_{\infty}(T)$ , due to the fact that the decrease of water solubility with temperature is almost entirely compensated by the increase of the saturated vapor pressure of water.<sup>64,108-110</sup> Experimental measurements of the water content at saturation in these polysulfones at 373 K and 100% RH ( $w_{\infty}^{373K}$ ) tend to confirm this hypothesis ( $w_{\infty}^{PES\ 373K} = 2.0 \pm 0.1 \text{ wt\%}$ ;<sup>201,216,229</sup>  $w_{\infty}^{PPSU\ 373K} \sim 1.2 \text{ wt\%}$ ;<sup>229</sup>  $w_{\infty}^{PSU\ 373K} = 0.9 \pm 0.1 \text{ wt\%}$ <sup>216,229</sup>).

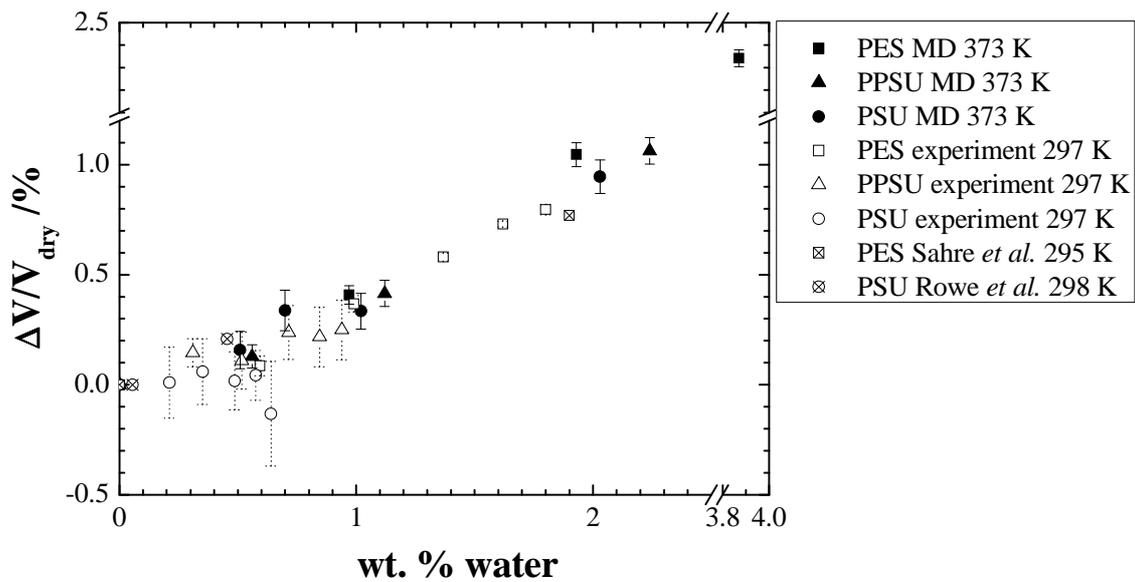
## 4.2. Volumetric and energetic properties

Figure 8 shows the relative variations of the volumes  $\Delta V/V_{dry} = (V_{hydrated} - V_{dry})/V_{dry}$  at 373 K as a function of the water content for all three polysulfone systems. Experimental data obtained at ambient temperatures are also given for comparison in spite of the difference in temperature. Our experimental data were obtained using films of Radel R 5000 CL301 (PPSU) of thickness  $e = 100 \mu\text{m}$ , films of Radel A-200 (PES), and films of Udel P-1700 NT-11 (PSU), both with  $e = 125 \mu\text{m}$ , provided by *Solvay Advanced Polymers*. Samples of  $\sim 9 \text{ cm}^2$  were exposed to different relative humidity controlled environments as obtained above various saturated salt solutions:-  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx 33\% \text{ RH}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \approx 55\% \text{ RH}$ ,  $\text{NaCl} \approx 76\% \text{ RH}$ , and  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \approx 90\% \text{ RH}$ .<sup>230-232</sup> Densities have been experimentally determined by flotation in heptane-carbon tetrachloride mixtures at 297 K with solvents of analytical grade just after the withdrawal of the equilibrated samples of their RH controlled environment in order to avoid water loss. Volume expansions are then obtained from the experimental density measurements using the following expression

$$\frac{\Delta V}{V_{dry}} = (1 + w) \frac{\rho_{dry}}{\rho_{wet}} - 1 \quad (8)$$

where  $\rho_{dry}$  is the density of the dry polymer,  $\rho_{wet}$  is the density of the hydrated polymer and  $w$  is the weight water content ( $w = m_{water}/m_{dry\ polymer}$ ). Three measurements have been made for each sample and each RH.

Other experimental values from the literature are also shown in Figure 8. They are obtained from linear expansion coefficients,  $\beta_l$ , of the thickness of polymer films as measured by ellipsometry.<sup>29,30</sup> Rowe *et al.* showed for their films that expansions in the transverse directions are negligible.<sup>29</sup> Thus we can, to a first approximation, consider  $\beta_l$  as being equal to the volume expansion coefficient.



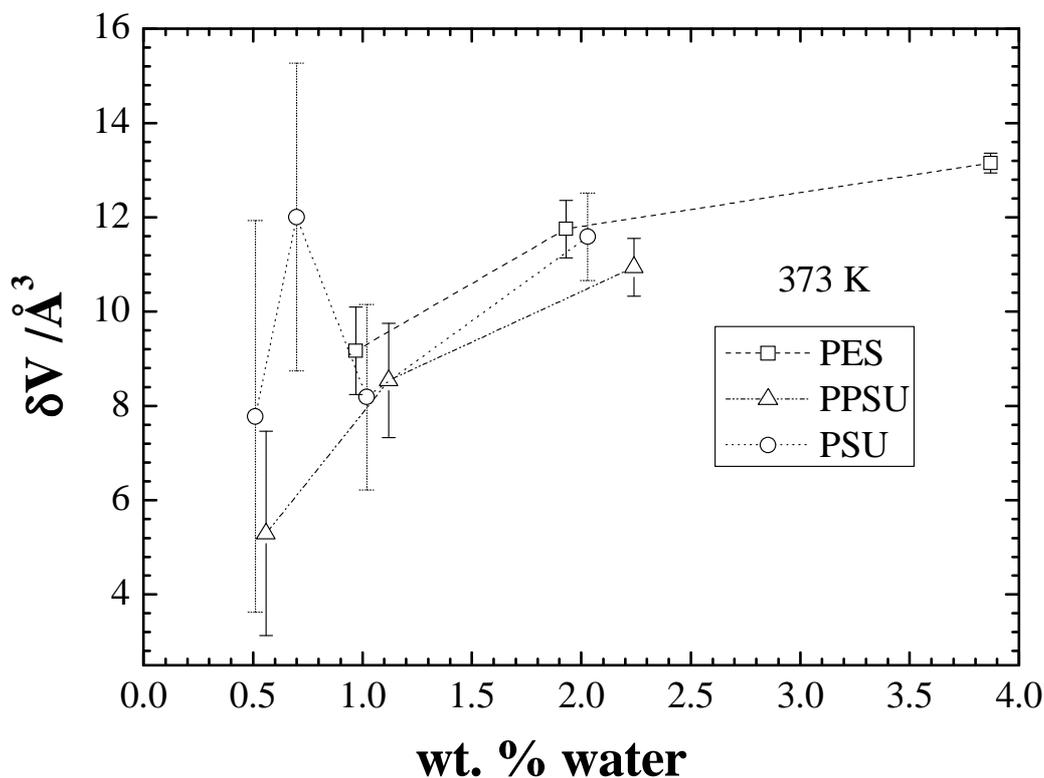
**Figure 8.** Average relative variations,  $\Delta V/V_{dry} = (V_{hydrated} - V_{dry})/V_{dry}$ , of the simulated PES, PPSU and PSU systems plotted as a function of the water content at 373 K. Average experimental data obtained from density measurements and eq. 8 at 297 K are reported with their standard errors. Experimental data taken from the literature are also displayed.<sup>29,30</sup>

In Figure 8 it appears that our models reproduce quite well the swelling behaviour of the tested polysulfones. For water contents below and above the experimental saturation values, we observe volume expansions in the models. A global linear regression of all the data points suggests that the expansion could be zero up to ~0.3 wt %. A comparison can be made here with our previously published results for a model PMDA-ODA system, which did not show any swelling below the much higher value of ~3 wt % of water.<sup>156</sup> We had interpreted this as being due to a hole filling mechanism of water molecules being preponderant at water contents inferior to ~3 wt %; a result consistent with the comparison shown for the probe accessible volumes in Figure 7. At the time the available experimental data for PMDA-ODA was rather inconclusive with volume swelling at high RH varying from as much as 2.5% down to negligible values.<sup>24,31,34,233</sup> Since then we have carried out our own experimental tests on PMDA-ODA (using Kapton<sup>®</sup> film) in the same manner as described above for the polysulfones. These new measurements show a fairly linear amount of swelling in PMDA-ODA up to ~1.5% at the saturation (~2.5 wt % of water).<sup>229</sup> It is interesting to note also that the swelling in this family of polysulfones is very similar despite their different hydrophilicities.

From these volume expansions, we can calculate the partial molar volume of one water molecule ( $\Delta V$ ) as a function of the water content in these polysulfones by using:

$$\delta V = \frac{\Delta V}{n_{H_2O}} \quad (9)$$

Figure 9 shows the partial molar volumes of H<sub>2</sub>O ( $\Delta V$ ) as a function of the water content in the hydrated PES, PPSU and PSU models.

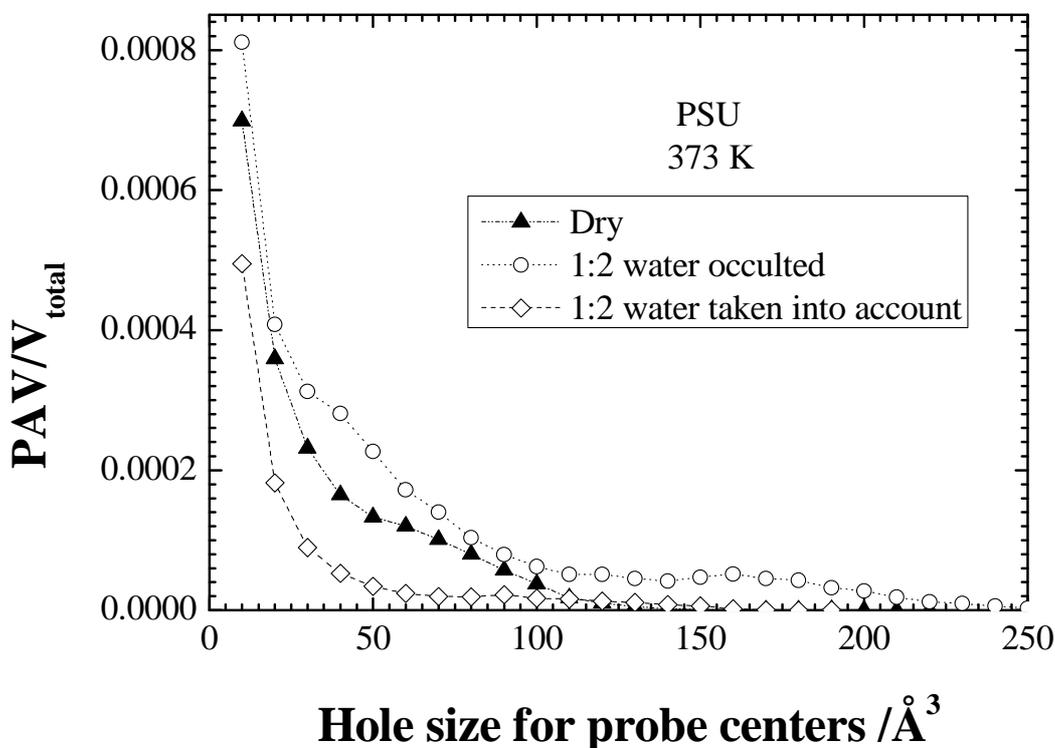


**Figure 9.** Partial molar volumes ( $\Delta V$ ) of water molecules as a function of the water content in the hydrated PES, PPSU and PSU models at 373 K.

We can see that the partial molar volume of the water in these polysulfones generally increases with water content. Near experimental saturation,  $\Delta V$  in PES and PSU is  $\sim 12 \text{ \AA}^3$  and  $\Delta V \sim 8 \text{ \AA}^3$  in PPSU. As was the case for PMDA-ODA,<sup>156</sup> these values are well below the partial molar volume of liquid water ( $\sim 30 \text{ \AA}^3$ ), and even below the Van der Waals volume of a water molecule ( $\sim 17 \text{ \AA}^3$ ). This is in agreement with the usual observation that hydrated polymers are far from ideal solutions at low water content.<sup>11,25,26</sup> Tests of the swelling data using various empirical models shows that one based on the assumption of constant compacity, *i.e.* the ratio of Van der Waals to total volume, but incorporating a term to

account for the "volume contraction" provided by the hydrogen bonds of the H<sub>2</sub>O Van der Waals volume, gives the best predictions to the observations.<sup>229</sup>

The distributions of void volumes in the dry and hydrated PSU systems, calculated with the same probe radius (1.6 Å) and distance linking the probe centers (0.5 Å) as already used for the dry systems are displayed in Figure 10. The *PAV* can be calculated with or without taking into account the penetrants. The first option gives an idea of which type of holes H<sub>2</sub>O occupies, whereas the second one characterizes the influence of the water molecules on the polymer matrix. By comparing the distribution of the *PAV* in the dry polymer to the hydrated system called PSU 1:2 with option 2, *i.e.* without taking into account space occupied by H<sub>2</sub>O ("1:2 water occulted" in Figure 10), we can see that the H<sub>2</sub>O increases the amount of probe accessible volume for the existing hole sizes (<120 Å<sup>3</sup>) and creates larger holes in the polymer matrix (> 120 Å<sup>3</sup>). However, no cavitation is created by the presence of H<sub>2</sub>O, even for water contents two times superior than experimental saturation. The comparison of the *PAV* distributions in PSU 1:2 with options 1 ("1:2 water taken into account" in Figure 10) and 2 ("water occulted") also show that water molecules occupy holes superior to ~20 Å<sup>3</sup>. Although not shown, the same trends are also seen for PES and PPSU.



**Figure 10.** Distribution of the amount of probe accessible volume as a function of the hole size in the dry and the hydrated PSU 1:2 models at 373 K. Calculations have been made with and without taking into account the space occupied by water molecules. Data are averaged over all configurations.

The average polymer-water  $U_{\text{pol-wat}}^{\text{total}}$ , water-water  $U_{\text{wat-wat}}^{\text{total}}$ , total potential, polymer-polymer intermolecular,  $U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter}}$ , and intramolecular  $U_{\text{pol-pol}}^{\text{intra}}$  energies were extracted and are reported in Table 2. An appropriate choice of normalization for the energies is slightly complicated in these three polysulfones. We have chosen to give energies in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of monomer which in effect corresponds to a normalization by the number of  $\text{SO}_2$  groups. This has some advantages in terms of comparisons of the electrostatic energies but is less

meaningful for the Van der Waals term as the PES monomer is about half the size of those in PPSU and PSU. For the hydrated systems a normalization based on the number of water molecules is more appropriate. These factors have to be kept in mind in the following comparisons. The intermolecular (“inter”) terms were further resolved into their Van der Waals (“LJ”) and Coulombic (“Coul”) contributions. The consequences of the volume swelling are visible as a decrease (in absolute value) of the polymer-polymer intermolecular interactions. The intramolecular term  $U_{\text{pol}}^{\text{intra}}$  decreases slightly with the water content. Changes in temperature have greater effects on it. The variations of the  $U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter LJ}}$  and the  $U_{\text{pol-pol}}^{\text{inter Coul}}$  are similar. On the contrary, the polymer-water and water-water interactions increase (in absolute value) when the ratio  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{SO}_2}$ , *i.e.* the water content, increases. This was expected as all the added H<sub>2</sub>O can interact with the polymer and the other H<sub>2</sub>O molecules, and so bring an additional contribution. This contribution is mainly due to the Coulombic terms. It can be observed that the Van der Waals contributions of the water-water interactions are always repulsive. Qualitatively the variations with water content of the polymer-polymer, polymer-water and water-water energies are comparable from one polysulfone to another. In addition, the polymer-water and water-water interaction energies are quantitatively very similar in these three polysulfones, when expressed in terms of the number of SO<sub>2</sub> groups. The slight differences that exist can be used to propose a tentative classification of these polymers as a function of the importance of the polymer-water  $U_{\text{pol-wat}}^{\text{total}}$  and water-water  $U_{\text{wat-wat}}^{\text{total}}$  interactions: PES > PSU > PPSU for  $U_{\text{pol-wat}}^{\text{total}}$  and PES > PPSU > PSU for  $U_{\text{wat-wat}}^{\text{total}}$ . Comparisons of the total intermolecular potential energy ( $U_{\text{pot}}^{\text{inter}}$  on Table 2) with that expected on the basis of simple additivity show that the decrease in  $U_{\text{pot}}^{\text{inter}}$  is more rapid than the ideal case. It is consistent with the results for the volume variations which, as

shown above, are far from additive. This is also consistent with the negative values of the mixing enthalpies reported in Table 4 and calculated according to equation 10:

$$\Delta H_{\text{mixing}} = \frac{\left( n_{\text{monomers}} \cdot H_{\text{hydrated polymer}} - n_{\text{monomers}} \cdot H_{\text{dry polymer}} - n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{\text{water}} \right)}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

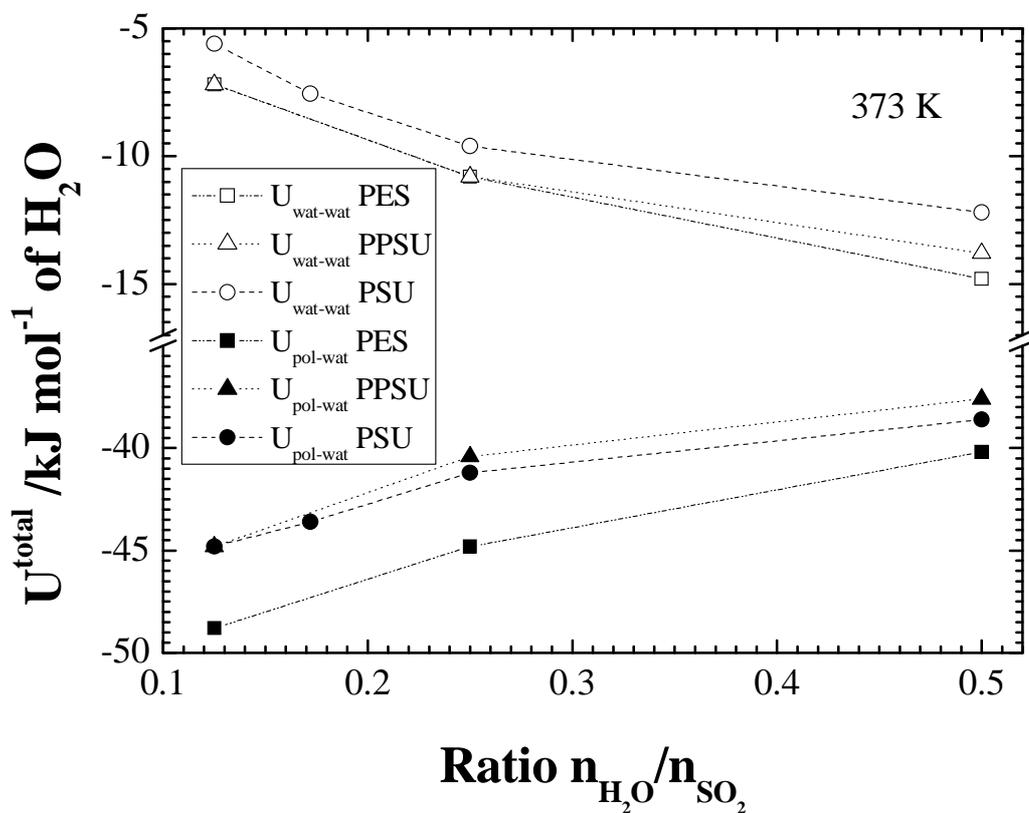
Where  $\Delta H_{\text{mixing}}$  is the mixing enthalpy (in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $n_{\text{monomers}}$  is the number of polymer monomers in the simulation box,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  is the number of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in the hydrated system,  $H_{\text{hydrated polymer}}$  is the enthalpy of the hydrated system (in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of monomer),  $H_{\text{dry polymer}}$  is the enthalpy of the dry polymer (in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of monomer) and  $H_{\text{water}}$  is the enthalpy of the SPC/E liquid water at 373 K ( $\sim -42.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ). The values given in Table 4 suggest that water sorption is enthalpically more favourable in the PES than in the two other polysulfones. From the average experimentally-determined  $\Delta H_s$  values given above ( $\Delta H_s^{\text{PES}} = -43 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_s^{\text{PPSU}} = -42 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_s^{\text{PSU}} = -37 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), we can estimate  $\Delta H_{\text{mixing}}^{\text{experimental}}$  at 373 K using  $\Delta H_{\text{mixing}} = \Delta H_s + \Delta H_v$  and the enthalpy of vaporization of water,  $\Delta H_v(373 \text{ K}) = 40.657 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>234</sup> Of course, the  $\Delta H_{\text{mixing}}^{\text{experimental}}$  determined here can only be a rough approximation to the values at 373 K as the experiments have been carried out at lower temperatures. However, the values obtained:  $\Delta H_{\text{mixing}}^{\text{PES experimental}} \sim -2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{mixing}}^{\text{PPSU experimental}} \sim -1 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_{\text{mixing}}^{\text{PSU experimental}} \sim +4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , are somewhat less negative than is obtained by the models; although water sorption in PES is again enthalpically more favourable than in PPSU and PSU. This result could perhaps be indicative of an overestimation of the water-polymer interaction in the models but the differences are probably too small to make any definite conclusions about this.

Figure 11 again reports the polymer-water and water-water total potential energies but this time expressed in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}$ , so as to try to better assess the behaviour with increasing water content. The polymer-water potential energies reflect the finding above

concerning the enthalpy that water clearly has a stronger affinity to PES than to PSU or PPSU. It is also clear that the water-polymer energy is not independent of the water content. There is a generally tendency for this contribution to diminish, in absolute terms, whilst a compensatory increase, in absolute terms, occurs in the water-water term.

**Table 4.** Mixing enthalpies calculated from eq.10 in the PES, PPSU and PSU systems with different  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$  ratios at 373 K.

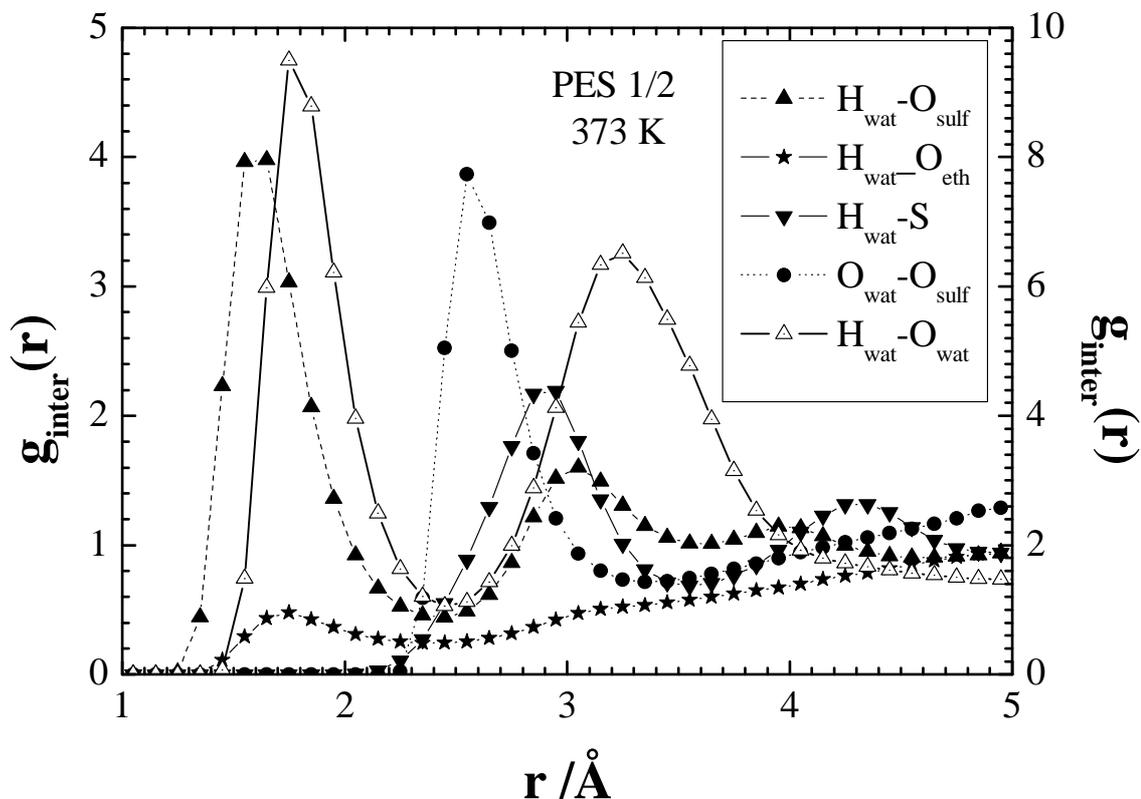
Ratio $n_{H_2O} : n_{SO_2}$	$\Delta H_{\text{mixing}}^{PES}$	$\Delta H_{\text{mixing}}^{PPSU}$	$\Delta H_{\text{mixing}}^{PSU}$
	/kJ mol <sup>-1</sup> of H <sub>2</sub> O	/kJ mol <sup>-1</sup> of H <sub>2</sub> O	/kJ mol <sup>-1</sup> of H <sub>2</sub> O
1:8	-10 ± 1	-6 ± 3	-8 ± 3
~1:6			-7 ± 3
1:4	-8.9 ± 0.5	-7 ± 2	-6 ± 2
1:2	-8.6 ± 0.3	-6.3 ± 0.7	-5 ± 1



**Figure 11.** Polymer-water  $U_{\text{pol-wat}}^{\text{total}}$  and water-water  $U_{\text{wat-wat}}^{\text{total}}$  total potential energies in  $\text{kJ mol}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}$  in the PES, PPSU and PSU systems at 373 K, as a function of their ratio  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{SO}_2}$ .

### 4.3. Specific interactions

Favourable interactions between different types of atoms have been identified by examining the corresponding intermolecular radial distribution functions,  $g_{inter}(r)$ , and certain are shown in Figure 12. As expected, water hydrogens,  $H_{wat}$ , have strong specific interactions with the sulfonic oxygens,  $O_{sulf}$ , and the oxygens of neighbouring  $H_2O$ , and, to a lesser extent, with the ether oxygens,  $O_{eth}$ . On  $g_{inter}(r)$  distributions, this is characterized by a peak between  $\sim 1.4$  and  $\sim 2.4$  Å, which corresponds to the lower and the upper hydrogen bond distances between a hydrogen and an oxygen.<sup>235,236</sup> Indirect peaks resulting from these interactions on distributions such as water oxygen  $O_{wat}$  and  $O_{sulf}$ , or sulphur S and  $H_{wat}$  are also present but at larger distances as can be seen in Figure 12 for the PES 1:2 system. Thus, as seen in other atomistic simulations,<sup>115,116,118-120,124,127,130,132,133,136,138,146-148,151,156,180</sup> the study of  $g_{inter}(r)$  suggests the existence of hydrogen bonds between the water molecules and the hydrophilic sites. Hydrophilic sites identified in the polysulfones under study are  $O_{sulf}$ ,  $O_{eth}$  and  $O_{wat}$ .



**Figure 12.** Intermolecular radial distribution functions  $g_{\text{inter}}(r)$  between the water molecules (water oxygen  $O_{\text{wat}}$  or water hydrogen  $H_{\text{wat}}$ ) and different sites of the polymer or of the neighbouring  $H_2O$  in the PES 1:2 system at 373 K. The scale on the right axis is only for the  $H_{\text{wat}}-O_{\text{wat}}$  rdf.

As for PMDA-ODA,<sup>156</sup> hydrogen bonds have been characterized using a simple geometrical criteria. Based on the first minimum in the  $g_{\text{inter}}(r)$  for  $H_{\text{wat}}-O_{\text{wat}}$  and  $H_{\text{wat}}-O_{\text{sulf}}$ , and also on the experimentally-quoted limits of the hydrogen bonds,<sup>236</sup> a hydrogen bond is defined each time a  $H_{\text{wat}}$  is less than 2.4 Å from a hydrophilic site ( $d_{H...O} \leq 2.4$  Å). Our experience with PMDA-ODA is that the  $O \cdots H_{\text{wat}}-O_{\text{wat}}$  angle is not a discriminating parameter,

which is also confirmed for these polysulfones;  $O^{\cdots}H_{\text{wat}}-O_{\text{wat}}$  angle distributions (not shown) show a single Gaussian peak centered at  $180^\circ$ .

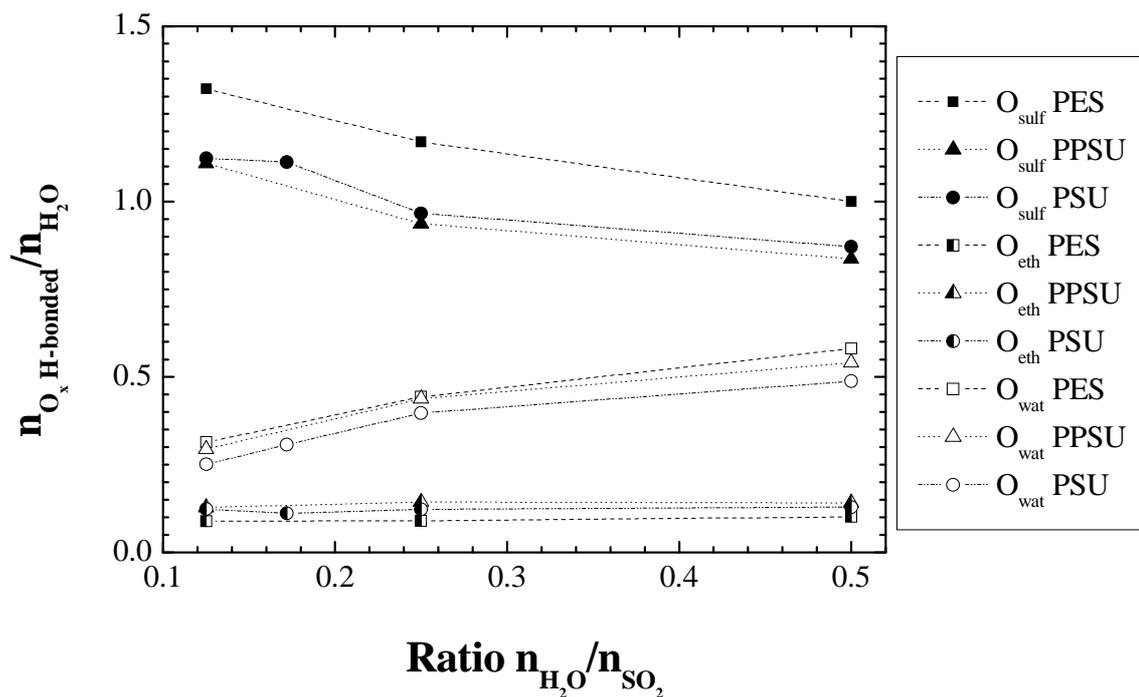
The static and dynamic analysis of the hydrogen bonds (H-bonds) gives much information. In order to present this in a clear way, this study will be divided into two parts: "From the acceptor point of view" which is centred on the behaviour of the acceptor sites of H-bonds, and "From the donor point of view" which concerns the way the  $H_2O$  molecules are hydrogen bonded.

"From the H-bond acceptor point of view"

Figure 13 shows the ratio  $n_{O_xH\text{-bonded}} : n_{H_2O}$  between the number of H-bonded acceptors ( $O_{\text{sulf}}$ ,  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$ ) and the number of  $H_2O$  in the hydrated models of PES, PPSU and PSU as a function of the water content, expressed as the ratio  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$ . It is clear that significantly more  $O_{\text{sulf}}$  are hydrogen bonded with  $H_2O$  molecules than the other hydrophilic site in the polysulfones,  $O_{\text{eth}}$ . This confirms experimental studies which consider the  $O_{\text{sulf}}$  as the main reason for the hydrophilicity of these polymers.<sup>64,108</sup> The values of  $n_{O_xH\text{-bonded}} : n_{H_2O}$  superior to 1 arise due to water molecules forming two hydrogen bonds with two different acceptor sites. This phenomenon of "water bridging" will be discussed in the next section. It is also interesting to note from Figure 13 that although the proportion of  $O_{\text{eth}}$  sites H-bonded to water remains constant with increasing water content, that of the  $O_{\text{sulf}}$  decreases. The behavior of the H-bonding to  $O_{\text{eth}}$  sites suggests that it is driven simply by the water concentration; results proportional to water concentration are also obtained for the number of close encounters between atoms on the polymer chain and water molecules where no H-bonding is possible. The decrease in the proportion of  $O_{\text{sulf}}$  sites H-bonded to water is, however, concomitant with an increase in the proportion of water molecules H-bonded to others, *i.e.* clustering; at the lowest water content about a 1/4 of water molecules are H-

bonded to others whereas at the higher contents this increases to about 1/2. This behaviour reflects the findings, described above, for the behaviour of the polymer-water and water-water interaction energies with water content and suggests that it is the interactions with the  $O_{\text{sulf}}$  groups which are responsible for the non-linearity.

Some care should be taken interpreting Figure 13 since for water contents near experimental saturation, *i.e.*  $n_{H_2O} : n_{SO_2} \approx 1:4$  for PES and PPSU, and  $n_{H_2O} : n_{SO_2} \approx 1:6$  for PSU, the ratio  $n_{O_xH\text{-bonded}} : n_{H_2O}$  is about 1.2, 0.9 and 1.1 for PES, PPSU and PSU, respectively, which does not mean that almost all  $O_{\text{sulf}}$  are hydrogen bonded to one  $H_2O$ . In fact, for these water contents, only ~15% of the  $O_{\text{sulf}}$  in PES, ~12% in PPSU and ~10% in PSU are hydrogen bonded with a  $H_2O$ . In other words, at experimental saturation, more than 85% of the more hydrophilic sites of the polysulfones are still available. It has been suggested that this behaviour could be simply due to the fact that some sites are inaccessible.<sup>115</sup> We will return later to the accessibility of the hydrophilic sites.



**Figure 13.** The ratio  $n_{O_x H-bonded} : n_{H_2O}$  between the number of H-bonded acceptors ( $O_{sulf}$ ,  $O_{eth}$  and  $O_{wat}$ ) and the number of water molecules plotted as a function of the ratio  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$  in the PES, PPSU and PSU hydrated systems at 373 K.

As we have seen, at water contents near the experimental water saturation, ~15% of the  $O_{sulf}$  in the PES, ~12% in the PPSU and ~10% of the  $O_{sulf}$  in the PSU models are hydrogen bonded with  $H_2O$  molecules at any particular instant in time. However, Table 5, which reports the percentages of different acceptors hydrogen bonded at least one time with a  $H_2O$  during the simulations, shows that these values are well below the percentages of the acceptor sites visited during the simulations. We can also add that, the values reported in the Table 5 are not the maximum values of sites potentially accessible since we do not observe a plateau in the timescale of the simulation. In other words, it is certain that 59.4% of the  $O_{sulf}$  are visited during the simulation of the PES 1:4 system, and thus a minimum of 59.4% of

$O_{\text{sulf}}$  are accessible. However, without doing much longer simulations we do not have access to the total percentage of  $O_{\text{sulf}}$  accessible in this system. Of course, it could be argued that local fluctuations lead to only a subset of these sites being accessible at any one instant in time; demonstrating that this is or isn't the case might be feasible using simulation, *e.g.* by a judicious choice of initial configurations for the water molecules, but this has not been attempted as yet. We are certain though that interpreting the low ratio of water to polymer hydrophilic sites at experimental saturation by the permanent inaccessibility of a large fraction of the sites is incorrect.

Many water oxygens form at least one hydrogen bond during the simulation with another water molecule. The accessibility of these sites is largely related to  $H_2O$  mobility and this will be discussed later.

**Table 5.** Percentages of  $O_{\text{sulf}}$ ,  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$  which form at least one hydrogen bond with a water molecule over a period of 4000 ps at 373 K.

System	% $O_{\text{sulf}}$	% $O_{\text{eth}}$	% $O_{\text{wat}}$
PES 1:8	40.5	25.5	85.6
PES 1:4	59.4	40.3	94.0
PES 1:2	73.6	55.4	98.1
-----	-----	-----	-----
PPSU 1:8	35.2	20.1	80.8
PPSU 1:4	45.1	27.1	93.2
PPSU 1:2	60.7	39.9	95.8
-----	-----	-----	-----
PSU 1:8	39.3	20.4	75.2
PSU sat	43.1	21.8	81.4
PSU 1:4	48.4	27.1	92.0
PSU 1:2	66.5	42.8	94.8

The dynamics of the H-bonds have also been analysed. In our previous paper on PMDA-ODA,<sup>156</sup> we had studied the continuous lifetime and looked at a correlation function analysis in order to take into account the global lifetime of the same H-bond in case it was alternately broken and reformed. In fact, the continuous lifetime analysis considers that such an H-bond is a different one after each break. Thus, it seems that it is more judicious to characterize the H-bond lifetimes by using a correlation function analysis, as has already been used in the past.<sup>237,238</sup> Details of this analysis have already been given<sup>156</sup> so only the main steps will be explained here.

A function is defined for each pair  $ij$  of possible H-bond donors and acceptors, which just takes the values 1 and 0 according to whether an H-bond exists between them. In our case, this is simply based on their distance apart at time  $t$ ,  $r_{ij}(t)$ , in the following way:

$$H\{r_{ij}(t)\} = 1 \text{ if } r_{ij}(t) \leq d_{H...o} \quad (11)$$

$$H\{r_{ij}(t)\} = 0 \text{ if } r_{ij}(t) > d_{H...o} \quad (12)$$

The auto-correlation function  $R(t) = \langle H\{r_{ij}(0)\}H\{r_{ij}(t)\} \rangle$  then gives a description of the decay of the H-bond. In practice, we obtain this characteristic time for each type of H-bond from the normalized form of  $R(t)$ , which we refer to as  $C(t)$ .<sup>130</sup> The normalization is straightforward for these types of functions that only take values of 1 and 0 as  $R(0) = \langle H\{r_{ij}(0)\}H\{r_{ij}(0)\} \rangle = \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle$ :

$$C(t) = \frac{R(t) - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2}{\langle H^2\{r_{ij}(0)\} \rangle - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2} = \frac{R(t) - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2}{\langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle - \langle H\{r_{ij}(0)\} \rangle^2} = \frac{R(t) - R^2(0)}{R(0) - R^2(0)} \quad (13)$$

The normalized  $C(t)$  thus gives the probability of an H-bond still existing between two atoms at some later time, given that it did exist at the time origin. As it could have been broken and reformed several times in the intervening time, it does not give the same information as the continuous lifetime analysis.

The resulting  $C(t)$  all showed a similar behavior than that found for PMDA-ODA,<sup>156</sup> *i.e.* a highly non-exponential relaxation at short times and a slow exponential decay at long times. The combination of both these quite different behaviors had been found to be well-fitted by using a weighted sum of a single exponential and a stretched exponential,<sup>156</sup> so the same expression was also used here:

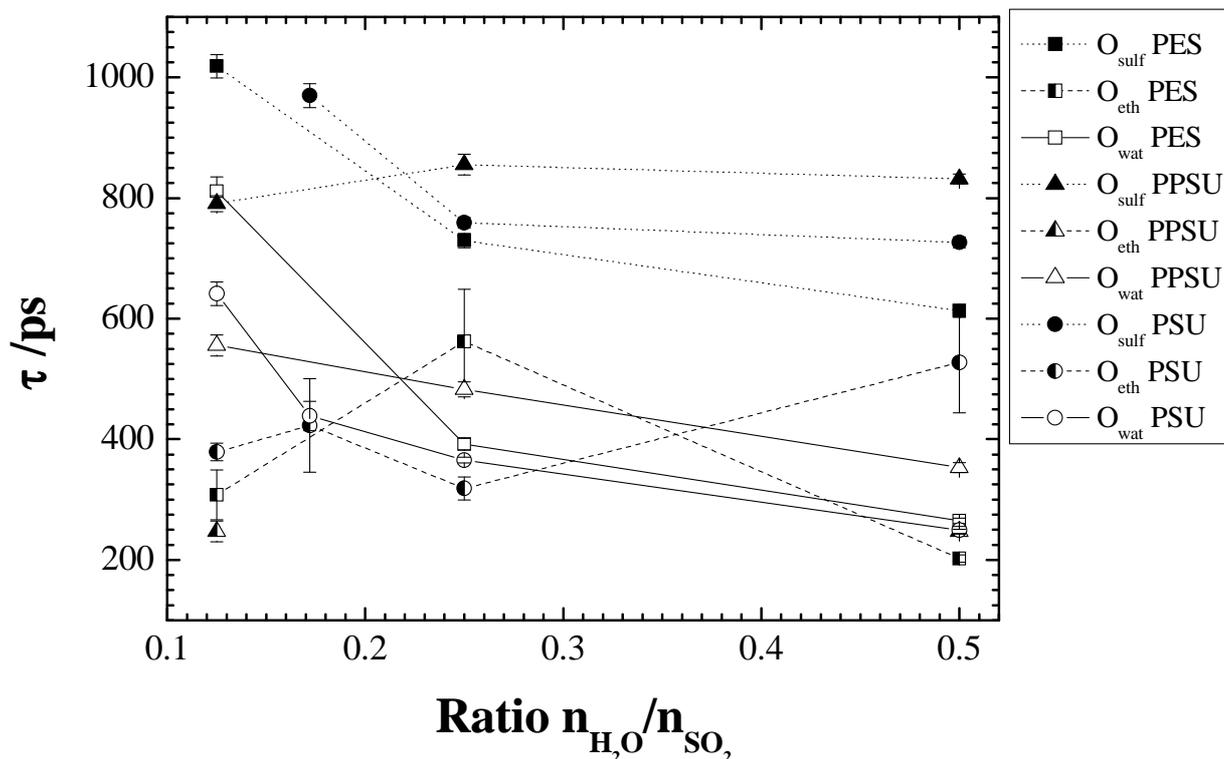
$$C(t) = \lambda \exp\left(-\frac{t}{\gamma}\right) + (1 - \lambda) \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (14)$$

The corresponding relaxation times,  $\tau$ , could then be obtained from the best-fit values of the  $\lambda$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  parameters and the analytical integration of eq.14:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt = \int_0^{\infty} \lambda \exp\left(-\frac{t}{\gamma}\right) + (1-\lambda) \exp\left(-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^{\beta}\right) dt = \lambda\gamma + (1-\lambda) \frac{\alpha}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (15)$$

where the gamma function,  $\Gamma(x)$ , was estimated to high precision using a standard numerical technique.<sup>239</sup>

The values of  $\tau$  obtained for H-bonds with the three types of acceptor sites on the polysulfone systems are displayed in Figure 14 as a function of the ratio  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$ , *i.e.* the water content. In PMDA-ODA, the main hydrophilic sites were the carbonyl oxygens  $O_{carb}$ .<sup>156</sup> In polysulfones, a similar structure is encountered with main hydrophilic site  $O_{sulf}$  and with less interactive  $O_{eth}$ . The trend,  $\tau_{O_{carb}} > \tau_{O_{wat}} \sim \tau_{O_{eth}}$ , observed in PMDA-ODA is similar to that found here with  $\tau_{O_{sulf}} > \tau_{O_{wat}} \sim \tau_{O_{eth}}$ . Here also  $\tau_{O_{eth}}$  is almost constant whereas  $\tau_{O_{sulf}}$  and  $\tau_{O_{wat}}$  decrease when the water content increases, which is in agreement with findings from MD simulations of PVA hydrogels and PEO solutions.<sup>130,133</sup> No general trend of  $\tau$  with the type of the polysulfone can be distinguished. However, it is clear that, for all types, the correlation lifetimes of the H-bonds are about twice as long in these polysulfones than in PMDA-ODA.<sup>156</sup> We can note here that the averages of experimentally-determined diffusion coefficients of water in PMDA-ODA, PES and PSU between 23 and 50°C are  $\sim 0.27 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,<sup>75,105,240-245</sup>  $\sim 8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,<sup>64,198,199,246</sup> and  $\sim 9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectively.<sup>9,16,29,64,198,212</sup> This would suggest that the H-bond lifetime is not the critical parameter for defining water diffusion *if* the models reproduced the same tendencies for the diffusion coefficients. Unfortunately, as will be discussed later, a simulation time scale of 5 ns is insufficient to obtain diffusion coefficients of water in these dense polymer models. However, the observations do agree with Kucukpinar *et al.*, who found that water diffusion was not really affected by the values of the water-polymer interactions in a model of hydrated NBR, and so deduced that these interactions do not govern the water diffusion.<sup>150</sup>



**Figure 14.** H-bond correlation times, as evaluated from eq.15, plotted for the hydrophilic sites  $O_{\text{sulf}}$ ,  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$  in the PES, PPSU and PSU systems as a function of the  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{SO}_2}$  ratio.

*“From the H-bond donor point of view”*

Table 6 reports the number, averaged over all the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, of  $O_{\text{sulf}}$ ,  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$  visited by one  $\text{H}_2\text{O}$  during a period of 4000 ps. It is clear that at the same  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{SO}_2}$  ratio the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules visit more polymer sites in the PES than in the PPSU and the PSU, in particular as far as the  $O_{\text{sulf}}$  are concerned. This is consistent with Table 5 where we have seen that more acceptor sites on the polymer are visited in the PES. However, it has to be remembered that there are twice as many sulfonic groups in the PES system so their concentration is higher than PSU and PPSU. This would then suggest that water in fact is less

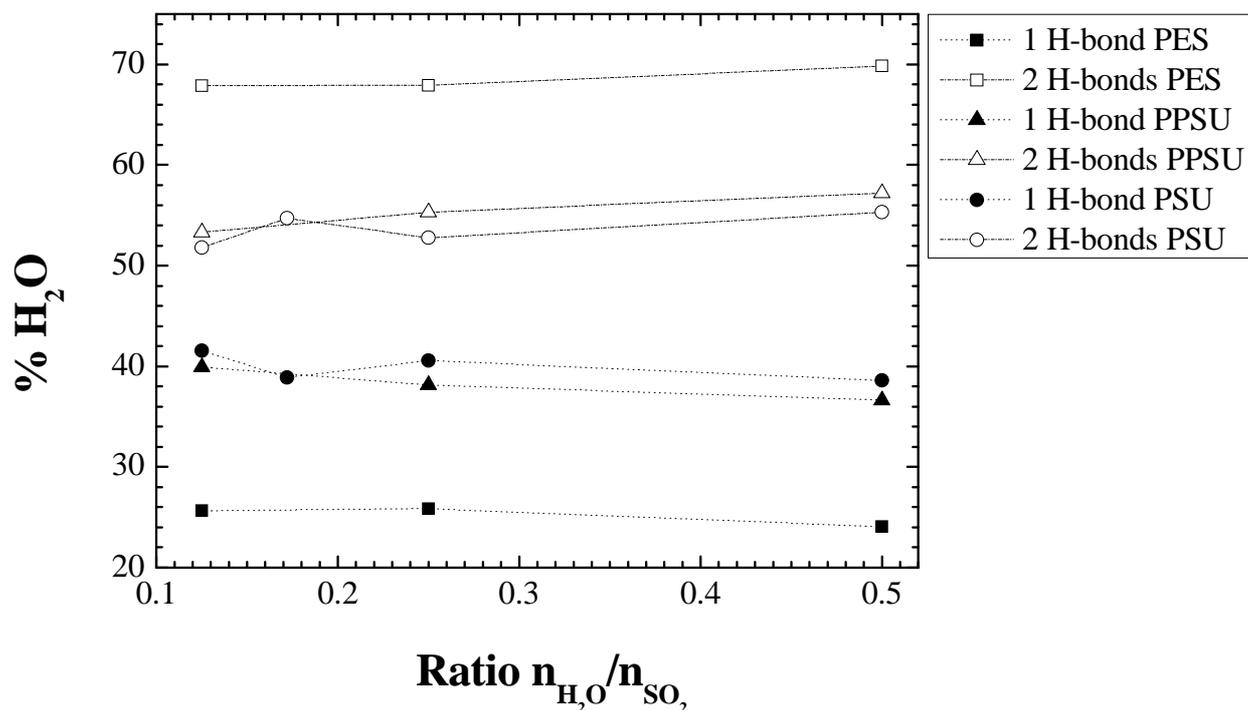
mobile in PES as the difference in the number of  $O_{\text{sulf}}$  groups visited for a given  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{SO}_2}$  compared to PSU and PPSU is less than a factor of two. As will be seen later, this is what is found when the trajectories are analysed.

Although it appears that for water contents up to the experimental saturation the number of  $O_{\text{wat}}$  visited is small and comparable to that of the  $O_{\text{eth}}$  it again has to be taken into account that the water concentrations are lower compared to the other acceptor sites. The fact that the number of sites visited is roughly comparable results from the mobility of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules.

**Table 6.** The average numbers of  $O_{\text{sulf}}$ ,  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$  and total number of sites visited by one  $\text{H}_2\text{O}$ , averaged over all the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, in a period of 4000 ps in the PES, PPSU and PSU systems at 373 K.

Systems	$O_{\text{sulf}}$	$O_{\text{eth}}$	$O_{\text{wat}}$	Total number of sites visited
PES 1:8	$17.1 \pm 0.5$	$4.6 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.2$	$26.1 \pm 0.9$
PES 1:4	$18.2 \pm 0.3$	$5.2 \pm 0.1$	$7.3 \pm 0.2$	$30.7 \pm 0.6$
PES 1:2	$19.3 \pm 0.3$	$5.8 \pm 0.1$	$15.3 \pm 0.2$	$40.4 \pm 0.6$
PPSU 1:8	$12.1 \pm 0.1$	$6.3 \pm 0.1$	$3.5 \pm 0.1$	$21.9 \pm 0.2$
PPSU 1:4	$12.1 \pm 0.1$	$6.4 \pm 0.1$	$7.0 \pm 0.2$	$25.5 \pm 0.4$
PPSU 1:2	$12.3 \pm 0.3$	$7.0 \pm 0.2$	$11.0 \pm 0.3$	$30.3 \pm 0.8$
PSU 1:8	$12.7 \pm 0.2$	$5.6 \pm 0.2$	$2.9 \pm 0.1$	$21.2 \pm 0.4$
PSU sat	$12.9 \pm 0.1$	$5.6 \pm 0.2$	$4.7 \pm 0.1$	$23.2 \pm 0.4$
PSU 1:4	$12.6 \pm 0.3$	$5.8 \pm 0.2$	$6.3 \pm 0.2$	$24.7 \pm 0.7$
PSU 1:2	$13.4 \pm 0.2$	$6.7 \pm 0.2$	$11.0 \pm 0.2$	$31.1 \pm 0.6$

Figure 15 reports the percentages of water molecules forming 1 or 2 H-bonds through their hydrogens at the same time. Although there are "free" water molecules, *i.e.* not at all H-bonded, and even some H-bonded to more than 2 sites, the sum of these rarer kinds does not exceed 6%. We can see in Figure 15 that a majority of water molecules form two H-bonds and that there is only a small dependence of the percentages on the water content. This low dependence is in contrast to the behaviour of the water-polymer and water-water interaction energies and suggests that subtle changes occur in the H-bonding pattern and this is discussed in the next section concerning the water bridging. The actual percentages of water molecules with 2 H-bonds are very similar in PSU and PPSU, but are ~15% higher in PES. This may be explained to a large extent by the higher concentrations of sulfonic groups in the PES system compared to PSU and PPSU at the same ratio of  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$ . Although this implies a higher concentration of water too in PES, Figure 13 suggests this is not a big factor.



**Figure 15.** Percentages of H<sub>2</sub>O molecules which form one (1 H-bond) or two (2 H-bonds) hydrogen bonds through their hydrogens in the PES, PPSU and PSU systems with different  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$  ratios at 373 K. Water molecules not forming any H-bonds and those forming more than 2 H-bonds are not reported on this graph but represent ~6% of the total.

#### 4.4. Water bridging

As can be seen in Figure 15, ~70% in the PES and ~55% in the PPSU and the PSU of the H<sub>2</sub>O form two hydrogen bonds at the same time. The hypothesis of the existence of such H<sub>2</sub>O molecules in polymers has already been made by experimentalists,<sup>62,64,83,88,98,108</sup> and seen in simulations of hydrated polymers.<sup>115</sup> In particular Gaudichet *et al.* have made the hypothesis that “water is always doubly bonded to polar groups by hydrogen bonds”.<sup>64,108</sup>

However, they only took into account  $O_{\text{sulf}}$  atoms as interaction sites, neglecting the  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$  which have been shown in the present study to be important as well.

As shown in Table 7, the total number of bridges increases with the water content but the proportion of  $H_2O$  forming a bridge stays approximately constant in each polymer system. The more numerous water bridges at low water content link two polymer sites (P-W-P). Then, if the number of these kind of bridges increases with water content, the bridges linking one polymer site and one  $H_2O$  (P-W-W) gradually become as frequent. Few bridges are formed between two water molecules (W-W-W) at low water content but their proportion increases to slightly more than 10% at the highest concentration. This suggests that few water clusters exist at low concentrations but their number and size should increase with water concentration. A more extended study of the water clusters is done in the next section.

This gradual change in the bridging pattern with water concentration, most notably in the percentages of P-W-P and P-W-W bridges, is clearly the mechanism underlying the concomitant changes seen in the water-polymer and water-water contributions to the potential energy (Figure 11). It is thus very likely that it also plays a key role in determining water solubility. Qualitatively, if the environment experienced by a water molecule resembles more and more that in pure water then the incentive to dissolve in the polymer must in some way diminish.

The less hydrophilic behavior of the  $O_{\text{eth}}$  is demonstrated by the low number of water bridges which imply  $O_{\text{eth}}$ . We also find some "cyclic bridges", where both hydrogens from the same water molecule form a loop with only one acceptor, but this involves at the most, in all the simulations under study, 1% of the bridges for the  $O_{\text{sulf}}$  and less than 0.1% for the  $O_{\text{eth}}$  and  $O_{\text{wat}}$  sites. However, intramolecular bridges represent ~7% of the bridges in the PES models, ~5% in the PPSU models, and ~9% in the PSU models. Minimum distances for

$O_{\text{sulf}}-O_{\text{sulf}}$  and  $O_{\text{sulf}}-O_{\text{eth}}$  oxygens of a same monomer are  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  and  $\sim 6.6 \text{ \AA}$ , respectively, in the PES, PPSU or PSU models. If we consider H-bond angles of  $180^\circ$  and lower and upper limit distances  $H_{\text{wat}}-O_{\text{sulf}}$  or  $H_{\text{wat}}-O_{\text{eth}}$  of  $1.4$  and  $2.4 \text{ \AA}$ , the boundary distances between two hydrophilic sites so that a  $H_2O$  could form a bridge between them are  $3.9$  and  $5.6 \text{ \AA}$ . Under these strict conditions, we would not have any “water bridges” between two acceptor sites of a same monomer and the intramolecular contribution would thus be due to the close approach of different parts of the same chain. However, to characterize the actual distances between water-bridged acceptor sites, each bridge has been examined and the distance,  $d$ , separating the two acceptor sites has been calculated. This distance has then been used to calculate the contribution,  $g(d)$ , to the corresponding radial distribution function for the pairs of hydrophilic sites actually engaged in water bridges. If we look at Figure 16, which reports this radial distribution function for the different types of bridges, we can see that the upper and lower bounds of  $d$  in our simulations are in fact  $d_l=2.4\pm 0.1 \text{ \AA}$  and  $d_u= 6.0\pm 0.1 \text{ \AA}$ . This means that, within our purely distance defined definition of an H-bond, intramolecular bridges between two  $O_{\text{sulf}}$  of a same sulfonic group can exist. In fact, they represent  $\sim 0.9\pm 0.2\%$  of the bridges in the PES and PSU models, and  $\sim 1.9\pm 0.4\%$  of the bridges in the PPSU models. They are characterized by a small peak at  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  in the  $O_{\text{sulf}}-W-O_{\text{sulf}}$  distribution shown in Figure 16. We also observe a peak at  $\sim 2.7 \text{ \AA}$  in the  $O_{\text{wat}}-W-O_{\text{wat}}$  distribution. This peak results from configurations where the hydrogen atoms of one water molecule form H-bonds with oxygens in two other water molecules which themselves are already H-bonded. These two particular peaks are also visible on the PPSU and PSU hydrated models.

From the total radial distribution functions,  $g(r)$ , for the two types of atoms involved in bridges, it is also possible to calculate the number density of pairs of hydrophilic sites ( $n_{\text{pairs}}^{II}$ ) which fall within the upper and lower bounds for  $d$  previously found:

$$n_{pairs}^{IJ} = \frac{1}{V(1+\delta_{IJ})} \left( \frac{4\pi N_I N_J}{V} \int_{r=d_I}^{r=d_u} r^2 g(r) dr \right) \quad (16)$$

Where  $N_I$  and  $N_J$  are the numbers of atoms of types I and J, respectively, in the simulation box of volume  $V$ . The term  $\delta_{IJ} = 1$ , if  $I = J$ , or 0, if  $I \neq J$ , takes into account the double counting in the case of like types. In effect,  $n_{pairs}^{IJ}$  is an upper limit for the average number of “bridges” that could potentially exist at any one instant. In reality, some pairs can lie within the range of  $d$  required but not be able to be bridged by a water molecule due to other atoms occupying the space between them. At this stage we make no attempt to assess the importance of this possibility. In any case it is highly likely that the formation of a bridge involves some local rearrangement of the atoms in proximity.

Values of  $n_{pairs}^{IJ}$  are displayed in Table 8 with the average number of bridges formed per configuration per  $\text{nm}^3$  in our simulations ( $n_{formed}^{IJ}$ ) and the cumulative number of different bridges visited by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in 4 ns of simulations per  $\text{nm}^3$  ( $n_{visited}^{IJ}$ ). It can be seen that the PES model has more “potential bridges” ( $n_{pairs}^{IJ}$ ) than PPSU which in turn has more “potential bridges” than PSU. This trend is in agreement with the concentration of the total number of polymer hydrophilic sites ( $\text{O}_{\text{sulf}}$  plus  $\text{O}_{\text{eth}}$ ) of the different models:  $\sim 10.7$ ,  $\sim 7.8$  and  $\sim 6.5$  polymer hydrophilic sites/ $\text{nm}^3$  in the dry PES, PPSU, and PSU, respectively. This trend is also consistent with that of the experimental equilibrium water uptakes at saturation of these polymers. If we consider just the sulfonic oxygens then their concentrations are:  $\sim 7.2$ ,  $\sim 3.9$  and  $\sim 3.2$  per  $\text{nm}^3$ , for the dry PES, PPSU, and PSU, respectively.

As stated above, it is not certain that all these potential bridges are really accessible due to the neglect of steric hindrance in the calculation. However, the number of distinct bridges, *i.e.* between two specific acceptor atoms, actually visited increases inexorably during the simulation (curves not shown) suggesting that steric hindrance is not an insurmountable

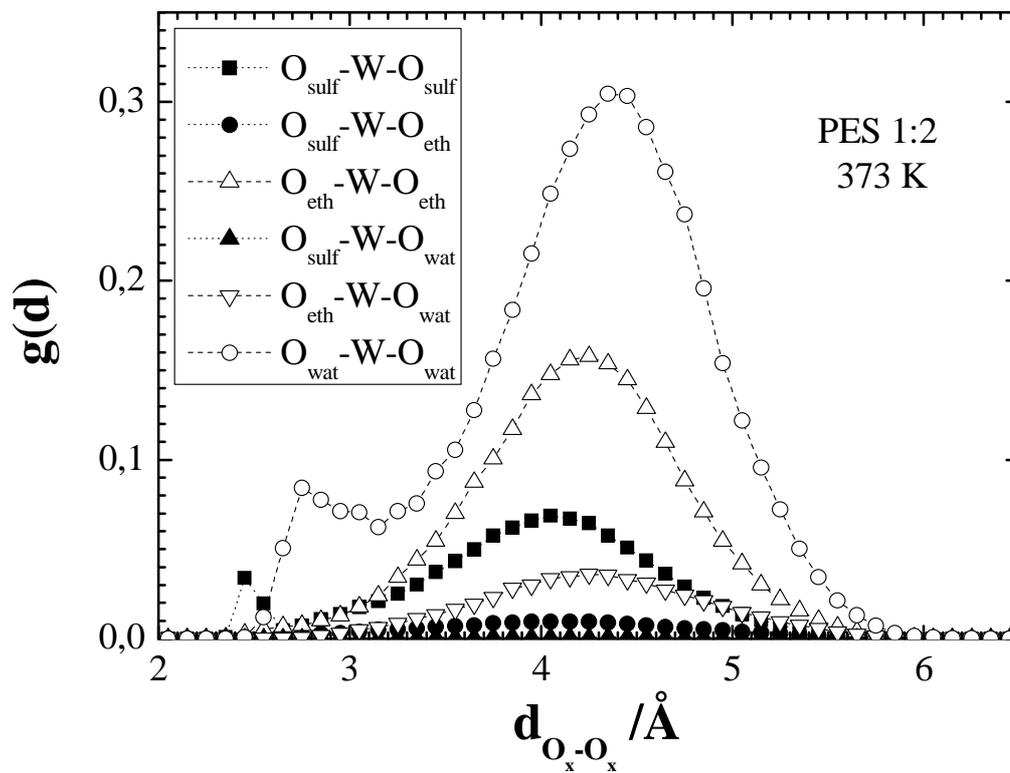
problem. It is, though, not possible to define an upper limit to the number of distinct accessible bridges without extending the length of the simulations considerably. Concerning the equilibrium uptake of water at saturation, the PES 1:4 and PPSU 1:4 models are those considered as the more representative of the experimental water saturation, whereas the PSU 1:4 model has more water than at saturation. In any case, the number of bridges actually formed at any one instant in our models is very much lower than the cumulative number of distinct bridges visited during the simulation, and we speculate from this that it is, thus, certainly lower than the number of accessible bridges. Previously we had shown that water uptake at saturation can not be explained simply by the number of accessible hydrophilic sites. Here we propose that it can not be explained either by the number of accessible bridging sites.

It can also be noted that the number of “potential intramolecular bridges”  $n_{\text{intra pairs}}^{II}$  is already higher than the number of bridges formed  $n_{\text{formed}}^{II}$ . It is also perhaps necessary to explain why the number of visited W-W-W and P-W-W bridges can be superior to the number of potential bridges. Here, we compare a dynamic analysis (cumulative number of distinct bridges visited) with a static one (potential bridges). As the water molecules are relatively mobile, many “new” potential bridges are formed as the water molecules diffuse with time and some will be visited. Ultimately this leads to the average (static) number of “potential bridges”,  $n_{\text{pairs}}^{II}$ , being inferior to the cumulative number of distinct ones visited,

$$n_{\text{visited}}^{II} \cdot$$

**Table 7.** Numbers and percentages of the different types of water bridges between two hydrophilic sites. P refers to a polymer site and W to a water site. The bridges have been analyzed over 5000 ps at 373 K both as a function of water content and as a function of the H-bond acceptor sites being either  $O_{\text{sulf}}$ ,  $O_{\text{eth}}$  or  $O_{\text{wat}}$ . Results for each specific bridge type and each water content include the average number of bridges in the simulation cell and its total percentage with respect to the number of bridges in the systems (in parentheses) Columns "P-W-P", "P-W-W" and "W-W-W" are the sums of the water bridges formed between two polymer sites, one polymer site and another  $H_2O$ , and two  $H_2O$  respectively. The average percentage of water molecules acting as bridges is also displayed in the column "% $H_2O$ ".

Systems	$O_{\text{sulf}}\text{-W-}$	$O_{\text{sulf}}\text{-W-}$	$O_{\text{eth}}\text{-W-}$	P-W-P	$O_{\text{sulf}}\text{-W-}$	$O_{\text{eth}}\text{-W-}$	P-W-W	W-W-W	% $H_2O$
	$O_{\text{sulf}}$	$O_{\text{eth}}$	$O_{\text{eth}}$		$O_{\text{wat}}$	$O_{\text{wat}}$			
PES 1:8	114 (59)	15 (8)	0 (0)	129 (67)	52 (27)	5 (3)	57 (30)	6 (3)	72
PES 1:4	181 (48)	27 (7)	1 (0)	209 (55)	138 (36)	13 (3)	151 (40)	21 (6)	71
PES 1:2	281 (36)	49 (6)	2 (0)	331 (42)	321 (41)	42 (5)	363 (46)	88 (11)	73
PPSU 1:8	37 (51)	10 (14)	0 (0)	47 (65)	20 (28)	3 (4)	23 (32)	2 (3)	55
PPSU 1:4	55 (37)	19 (13)	1 (1)	75 (50)	51 (34)	10 (7)	62 (41)	13 (9)	57
PPSU 1:2	97 (31)	31 (10)	2 (1)	130 (42)	115 (37)	26 (8)	141 (46)	37 (12)	59
PSU 1:8	40 (59)	10 (15)	1 (1)	50 (74)	14 (21)	2 (3)	16 (24)	2 (3)	53
PSU sat	55 (56)	12 (12)	0 (0)	67 (68)	24 (24)	4 (4)	28 (28)	4 (4)	56
PSU 1:4	61 (44)	17 (12)	1 (1)	79 (56)	44 (31)	8 (6)	52 (37)	9 (6)	54
PSU 1:2	106 (36)	34 (12)	1 (0)	141 (48)	101 (35)	19 (7)	120 (41)	31 (11)	56



**Figure 16.** The contributions,  $g(d)$ , to the radial distribution functions of H-bond acceptor sites which are involved in water bridges.  $g(d)$  is reported for the different types of bridges in the PES 1:2 system analyzed over 5000 ps at 373 K

**Table 8.** The numbers of pairs of hydrophilic sites ( $n_{pairs}^{IJ}$ ) per  $\text{nm}^3$  potentially able to form a bridge, average numbers of bridges formed per configuration per  $\text{nm}^3$  ( $n_{formed}^{IJ}$ ), and the cumulative numbers of different bridges visited by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in 4 ns of simulations per  $\text{nm}^3$  ( $n_{visited}^{IJ}$ ) in the PES 1:4, PPSU 1:4 and PSU 1:4 models. The intramolecular contribution  $n_{intra\ pairs}^{IJ}$  to  $n_{pairs}^{IJ}$  is also displayed.

System (number of $\text{H}_2\text{O}$ $\text{nm}^{-3}$ )	Number density	$\text{O}_{sulf}\text{-W-}$ $\text{O}_{sulf}$	$\text{O}_{sulf}\text{-W-}$ $\text{O}_{eth}$	$\text{O}_{eth}\text{-W-}$ $\text{O}_{eth}$	$\text{O}_{sulf}\text{-W-}$ $\text{O}_{wat}$	$\text{O}_{eth}\text{-W-}$ $\text{O}_{wat}$	$\text{O}_{wat}\text{-W-}$ $\text{O}_{wat}$
	$n_{pairs}^{IJ}$	21.7	20.9	4.7	6.4	2.7	1.0
<b>PES 1:4</b> (0.88 $\text{H}_2\text{O nm}^{-3}$ )	$n_{intra\ pairs}^{IJ}$	5.2	2.1	0.4			
	$n_{visited}^{IJ}$	7.5	2.6	0.3	10.5	2.7	2.7
	$n_{formed}^{IJ}$	0.32	0.05	0.002	0.24	0.02	0.04
	$n_{pairs}^{IJ}$	6.9	12.0	5.7	2.3	1.6	0.6
<b>PPSU 1:4</b> (0.48 $\text{H}_2\text{O nm}^{-3}$ )	$n_{intra\ pairs}^{IJ}$	2.2	0.8	0.4			
	$n_{visited}^{IJ}$	2.4	1.4	0.3	3.9	1.8	1.5
	$n_{formed}^{IJ}$	0.11	0.04	0.002	0.10	0.02	0.03
	$n_{pairs}^{IJ}$	5.1	8.3	4.1	1.8	1.0	0.4
<b>PSU 1:4</b> (0.41 $\text{H}_2\text{O nm}^{-3}$ )	$n_{intra\ pairs}^{IJ}$	1.9	0.8	0.4			
	$n_{visited}^{IJ}$	2.1	1.1	0.2	3.1	1.1	1.1
	$n_{formed}^{IJ}$	0.10	0.03	0.002	0.07	0.01	0.01

## 4.5 Water clusters

Experimentally, a common way to assess the degree of clustering of water molecules in polymer matrices is to plot curves of the volume fraction of water *vs.* water activity, as prescribed by the Zimm and Lundberg *cluster function* analysis.<sup>247</sup> In this approach, the linearity in these sorption isotherms is interpreted as being due to the homogeneous dissolution of the water molecules in the polymer, whereas non-linearity is thought to be related to the clustering of water molecules.

No consensus exists concerning the shapes of the sorption isotherms of the polysulfones in the literature. As far as PES is concerned, sorption isotherms are found to be totally linear<sup>64,108</sup>, whereas others propose a concavity at low activities<sup>198,199</sup> and an upward curvature at high activities.<sup>199</sup> It is also reported that the low activity domain is not adequately resolved to talk about a concavity.<sup>202,246</sup> For PSU, several authors find also linear curves,<sup>29,64,108,198,228</sup> whereas other find a concavity at low activities with an upward curvature at high activities.<sup>16</sup> To the best of our knowledge, PPSU sorption isotherms have only been published by Gaudichet *et al.* who find it to be linear, as in the case of PES and PSU.<sup>64,108</sup> A comparable discordance concerning the shapes of the sorption isotherms had previously been found for PMDA-ODA.<sup>156</sup> In fact, in most of the cases, it appears that similar shapes of sorption isotherms can be interpreted differently depending on the author. Some remarks of authors put forward difficulties of interpretations.<sup>202,228,246</sup> Furthermore, we can not neglect the effect of the use of slightly different materials and equipment from one experiment to another.

Schult *et al.* have used the Zimm and Lundberg cluster function analysis on their PES and PSU sorption isotherms.<sup>63</sup> They interpret its variations by the presence of water clusters in the PSU for activities superior than 0.5. However, they interpret a similar plot of the cluster function in PES in terms of plastification of the polymer instead of presence of water

clusters. For them, the presence of water clusters should induce a decrease in the rate of water diffusion which is not observed in PES. According to them, it means that no water clusters exist in this polymer.<sup>63</sup> Yet, dielectric measurements on hydrated PES, have been interpreted in terms of the presence of water clusters.<sup>248</sup>

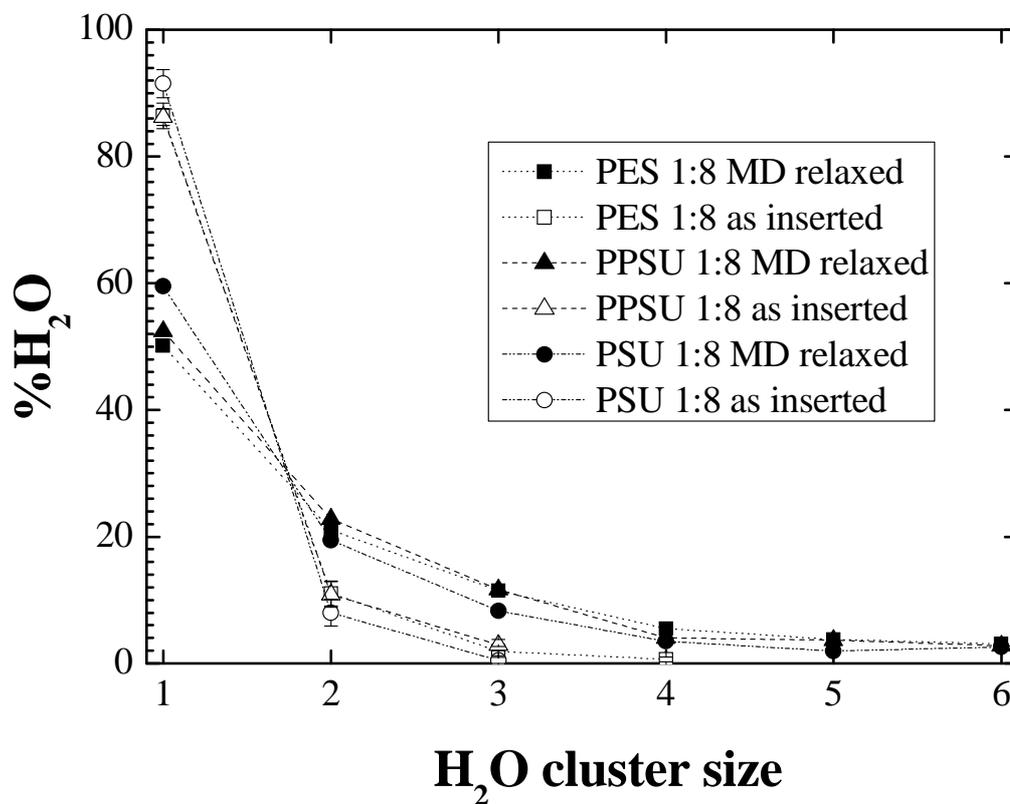
Water clusters have been analysed in the model hydrated polysulfone systems using the same method than previously described in the case of PMDA-ODA.<sup>156</sup> We define water clusters through the aforementioned hydrogen bond criterion ( $d_{H...O} \leq 2.4 \text{ \AA}$ ). A water molecule is considered to belong to the same cluster if it is hydrogen bonded to any other member of the cluster. The cluster size is then obtained from a standard analysis of the interconnected water molecules. We emphasize that this does not necessarily mean that each water molecule in a cluster has an H-bond with all other members of the cluster. This definition also means that water molecules in the cluster can also be H-bonded to the polymer. Cluster distributions averaged over the production simulations are reported in Figure 17. For comparison with the relaxed systems, we have also calculated average "as inserted" distributions by repeating the initial water introduction step five times, with five different water configurations, on each dry polysulfone starting configuration.

First of all, we can see that, in the MD relaxed systems, there are few large water clusters at the relatively low water content,  $n_{H_2O} : n_{SO_2} = 1:8$ , reported in Figure 17 and 50 to 60% of all water is isolated having no H-bonds with other water molecules. The amount of water involved in clusters of 7 or more molecules are negligible. This suggests that water clusters are much less favorably formed in polysulfones than in PMDA-ODA.<sup>156</sup> However, as already found in MD simulations of hydrated polymers, clusters can be larger than two or three water molecules.<sup>115,117,124,130,132,136,137,140,145</sup> If we compare the average distribution of the amount of water in clusters for the "MD relaxed" systems with the "as-inserted" distributions, we can see that about 90% of the "as inserted" water molecules are isolated

from all others with clusters of 4 or more molecules extremely rare. This is in complete contrast to our previous results for PMDA-ODA where less than 30% of the "as inserted" water was isolated and clusters of 10 were initially present.<sup>156</sup>. This confirms the results of the comparisons of the distributions of probe accessible volumes already shown in Figure 7 where the PMDA-ODA model displays a significantly larger quantity of PAV and a wider distribution of hole sizes than the polysulfone models.

The amount of water not involved in clusters, "isolated water", is given as a function of the water content in Table 9. There is a clear decrease in the proportion of isolated water with increasing water content, as might be expected. This is consistent with the results shown for the potential energies, or the specific interactions. It is also interesting to note that about 1/12 of the H<sub>2</sub>O added to the PES 1:4 are isolated, ~1/6 of the H<sub>2</sub>O added to the PPSU 1:4, and ~1/5 of the H<sub>2</sub>O added to the PSU sat. In other words, even for higher water contents than the experimental saturation, added H<sub>2</sub>O can be isolated. This means that, in the range of water contents studied, the polysulfone models are unlikely to be "saturated" in isolated H<sub>2</sub>O.

The comparison of the polysulfone models at the same  $n_{H_2O} : n_{SO_2}$  ratio (Table 9), gives the impression that more water molecules are involved in clusters in the order PES > PPSU > PSU. However, if we instead make the comparison at the same water concentrations this has the effect of collapsing the results for PPSU and PSU on to the same curve (not shown) whereas the PES has now less water involved in clusters than PPSU and PSU at water concentrations which can be compared.



**Figure 17.** The average amount of water found in clusters of a given size in the PES 1:8, the PPSU 1:8 and the PSU 1:8 systems at 373 K. The averaged MD relaxed results are compared to those for the as-inserted water molecules (see text for details).

**Table 9.** Percentage of “isolated” water molecules, i.e. water molecules not involved in any clusters, in the hydrated polysulfone models as a function of their water contents.

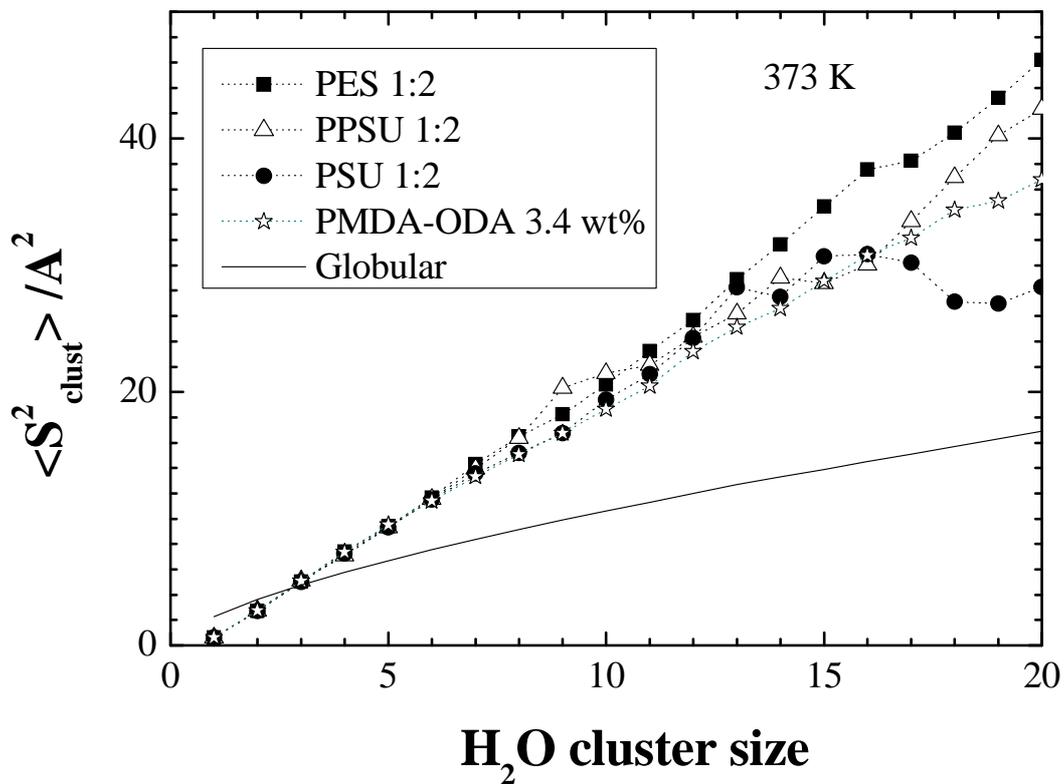
Ratio $n_{H_2O} : n_{SO_2}$	% isolated water in		% isolated water in
	PES	PPSU	PSU
1:8	50.1	52.4	59.5
~1:6			53.0
1:4	33.1	34.9	39.8
1:2	20.9	25.4	30.6

The average mean square radii of gyration of the water clusters  $\langle S_{clust}^2 \rangle$  are displayed as a function of cluster size in Figure 18 for polysulfones with  $n_{H_2O} : n_{SO_2} = 1:2$  and for PMDA-ODA.<sup>156</sup> Results for  $\langle S_{clust}^2 \rangle$  are very similar at different water contents. Only the results for the higher water contents are thus shown in Figure 18. We can see that for a given cluster size,  $\langle S_{clust}^2 \rangle$  values are almost the same from one polymer to another. Discrepancies visible for large cluster sizes should mainly be related to the poor statistics available for these cluster sizes in polysulfones. It suggests that the shapes of water clusters should be similar in all these polymers. We had previously related the linear increase of  $\langle S_{clust}^2 \rangle$  with the cluster size N as being due to more open geometries rather than globular ones; the latter following the relationship:

$$\left\langle S_{clust}^2 \right\rangle \approx \frac{3}{5} \left( \frac{3Nm}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (17)$$

with N the number of H<sub>2</sub>O molecules in the cluster and m the mass of a water molecule. Equation 17 is applicable in the limit that globular clusters have a uniform density given by

that of bulk liquid water ( $958.05 \text{ kg m}^{-3}$  at  $373 \text{ K}$ ). Figure 18 also displays  $\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle$  calculated by this way (“Globular”) and thus put forward the non-spherical geometries of the water clusters. This kind of geometry has already been observed in other simulation studies.<sup>98,115,136,137</sup> Nevertheless, no simple or recurrent forms of clusters can be visually identified in the simulation movies. It appears that  $\text{H}_2\text{O}$  molecules involved in a cluster can stay in their clusters, leave it and come back later, or leave it definitively under the timescale of the simulations. However, the water clusters persist during all the simulation, despite the changes in the constitutive members, without showing any evidence of displacement. This has also been observed in other simulation studies.<sup>140,141,150</sup>



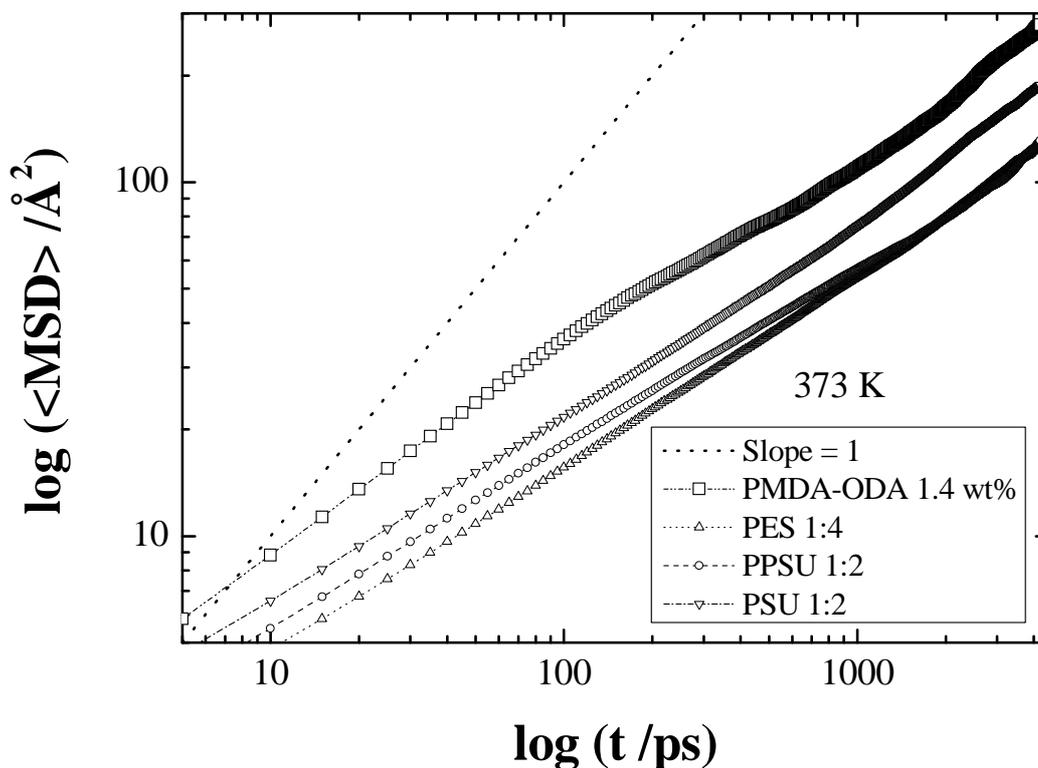
**Figure 18.** The mean square radii of gyration for the water clusters,  $\langle S_{\text{clust}}^2 \rangle$ , as a function of cluster size. Results are displayed for the polysulfones systems with  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{SO}_2} = 1:2$ , for a PMDA-ODA system,<sup>156</sup> and for the theoretical values for globular clusters based on the expression given in eq. 17.

## 4.5 Water mobility

The mean square displacements (*MSD*) for each type of atom in the dry and hydrated polysulfone systems have been calculated from the time-dependent positions, previously saved in coordinate trajectory files, in the following manner

$$MSD = \left\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0))^2 \right\rangle \quad (18)$$

where  $\mathbf{r}$  is the position vector of an atom, and the average is performed over all possible time origins  $t_0$ . For the polymer atoms the *MSDs* are extremely small and in no case exceed  $3 \text{ \AA}^2$  in 4000 ps. The curves obtained for water oxygens in the PES 1:4, PPSU 1:2 and PSU 1:2 systems are shown on a log-log scale in Figure 19. For comparison the curve obtained for the PMDA-ODA system at 1.4 wt% water is also shown. All four of these systems are at similar water concentrations ( $\sim 0.8 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^3$ ). The *MSDs* of the water oxygens over 4000 ps in the hydrated polysulfone systems show that during this time the average root mean square displacements of the  $\text{H}_2\text{O}$  in the different models are comprised between  $\sim 10$  and  $\sim 14 \text{ \AA}$ . A comparison with the dotted line of slope 1 shows clearly that this time scale is insufficient to reach the Einstein diffusive regime of water in these polymers at 373 K; the slopes being more in the region of 0.6-0.7. Up to a time interval of  $\sim 1000$  ps water mobilities can be ranked in the four systems in the ascending order: PES < PPSU < PSU < PMDA-ODA. At times beyond 1000 ps the curves for PES and PPSU become intermingled so predictions of the order in the limiting diffusion coefficients from short time data are hazardous. The higher *MSDs* in the case of PMDA-ODA are again consistent with the higher PAV and cluster size distribution which confer, at least at short times, greater mobility.



**Figure 19.** Mean square displacements (MSD) averaged over all time origins for water oxygens in the PES 1:4, PPSU 1:2 and PSU 1:2 systems. For comparison the curve obtained for the PMDA-ODA system at 1.4 wt% water is also shown.<sup>156</sup> All four of these systems are at similar water concentrations.

To study in more detail the mechanisms by which the water molecules move, simulation movies, created with VMD<sup>249</sup> from configurations stored at 5 ps intervals, were first studied. These showed that occasional jumps of H<sub>2</sub>O molecules occurred within the time of two consecutive frames. As the disparity of jump durations and lengths make it difficult to make a quantitative study, free of arbitrary parameters to define what a jump is, it was decided instead to extract the self part of the Van Hove correlation function,  $G_S(r,t)$ . This

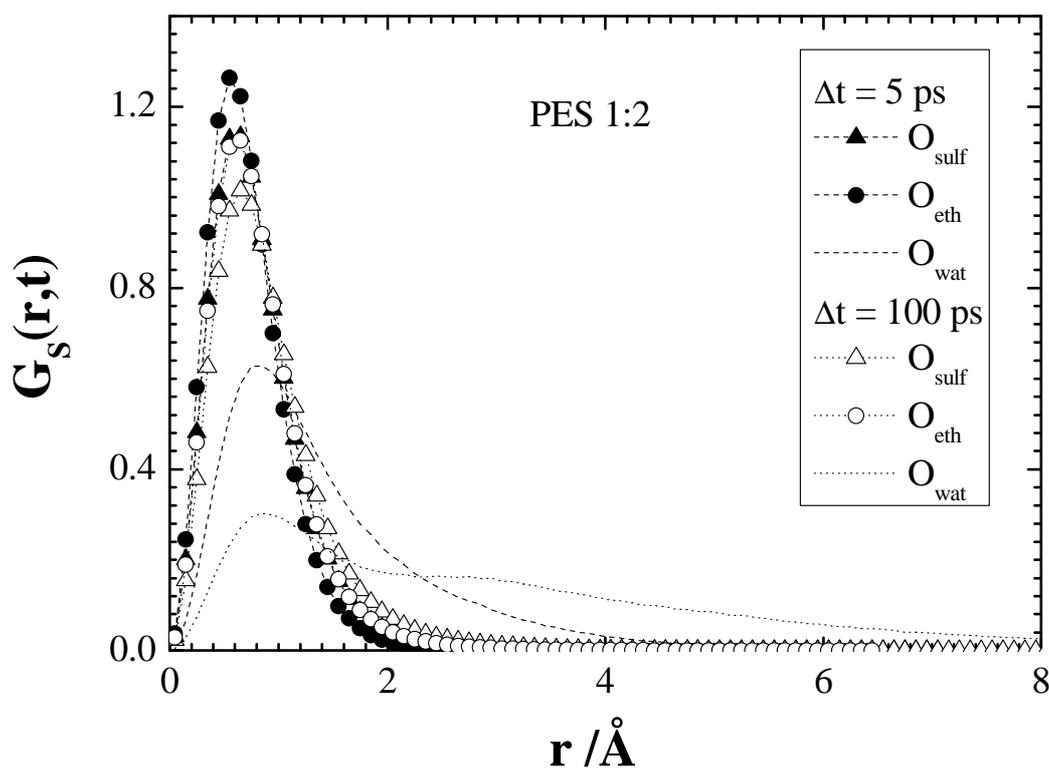
function gives the probability density that an atom moves a distance  $r$  in a time interval  $t$ . The  $G_S(r,t)$  functions of the sulfonic oxygens, the ether oxygens and the water oxygens in the PES 1:2 system have been reported in Figure 20 for time intervals of 5 and 100 ps. As might be expected from the MSDs, the  $O_{\text{sulf}}$  and  $O_{\text{eth}}$  distributions just show a single peak at around 1 Å which only slightly broadens and diminishes in height between 5 and 100 ps. The distribution for water oxygens shows a quite different behaviour with a first peak centred at slightly more than 1 Å and a substantial tail off towards higher  $r$  values. It is also evident that a lower second peak is formed at a distance of  $\sim 3$  Å. This feature is evident also in the other systems and in the case of PMDA-ODA also. It persists in the case of polysulphones for at least 1000 ps. It is a clear signature of a hopping mechanism existing between neighbouring binding sites which we presume to be on the polymer.

To characterize further these hops, the population of water molecules has been determined which move, in a time interval of 5 ps, a distance superior to a critical threshold,  $r_0$ , defined from the maximum distance that a hydrophilic site on the polymer can move in the same time. The reasoning being that a water molecule hydrogen bonded to a site on the polymer can not move a distance  $r > r_0$  without there being a high probability of breaking the H-bond. From the  $O_{\text{sulf}}$  and  $O_{\text{eth}}$   $G_S(r,t)$  functions at 5 ps, we have chosen an upper limit distance of  $r_0 = 2.5$  Å. Percentages of  $H_2O$  moving a distance superior to  $r_0$  are thus calculated

from  $\int_{r=r_0}^{+\infty} G_S(r,t) dr$  and are reported in Table 10. It appears that the percentages of water

molecules moving a distance superior to 2.5 Å in 5 ps is comprised between  $\sim 13$  and  $\sim 22\%$  depending on the system considered. We have previously seen (see Figure 19) that water molecules were more mobile in the order  $PSU > PPSU > PES$  at shorter times, which is corroborated here by the higher percentages of  $H_2O$  moving more than 2.5 Å in 5 ps in the PSU models in comparison with the other polysulfone models. We have also seen from Table

6 that, taking into account the higher concentration of hydrophilic sites, water moves less in PES. Part of the explanation for this result could be that the  $O_{\text{sulf}}$  sites act as a trap for the water molecules; as the significantly longer H-bond decorrelation times of the  $O_{\text{sulf}}$  atoms demonstrate. Then the higher concentration of  $O_{\text{sulf}}$ , particularly in PES where more water is to be found in bridging sites, leads to a higher probability of encountering another  $O_{\text{sulf}}$  and, thus, shorter displacements when a jump does occur. Further detailed analyses would be required to confirm, or infirm, this hypothesis, but it is almost certain that the influence of the other water molecules cannot be neglected.



**Figure 20.** The self parts of the Van Hove functions,  $G_S(r,t)$ , evaluated at time intervals of 5 and 100 ps for sulfonic oxygens,  $O_{\text{sulf}}$ , ether oxygens,  $O_{\text{eth}}$ , and water oxygens,  $O_{\text{wat}}$ , in the system PES 1:2.

**Table 10.** Probabilities that a water molecule moves a distance superior to 2.5 Å in 5 ps in the PES, the PPSU and the PSU models at 373 K.

System	Probability /%	System	Probability /%	System	Probability /%
PES 1:8	14.9	PPSU 1:8	19.5	PSU 1:8	21.5
				PSU sat	21.8
PES1:4	14.7	PPSU 1:4	19.8	PSU 1:4	21.5
PES 1:2	13.2	PPSU 1:2	17.5	PSU 1:2	20.8

## 5. Conclusions

Atomistic simulations of three long-chain amorphous polysulfone models (PES, PPSU and PSU) have been carried out in dry and hydrated states with water contents lower and higher than their respective experimental saturations. These dense models, each one containing more than 48000 atoms, with chain lengths similar than those experimentally used, have been generated by the hybrid pivot Monte Carlo-Molecular Dynamics technique, which has been validated for  $n_{bonds} = 4$ . The dry bulk models prepared in this way relax, without any persuasion, to densities reasonably close to experimental values; at 300 K, the relative differences between the experimental densities and the model densities are ~1.6% for the PES, ~1.7% for the PPSU and 0.7% for the PSU.

Hydrated systems have been simulated for 5 ns at 373 K in order to obtain sufficient displacements of water molecules (~10-14 Å in 4 ns) for a reasonably representative sampling of different environments. All three model polysulfone systems swell to a very similar degree with the addition of water. The swelling is essentially linear above ~0.3 wt% water with a slope consistent with that from experimental studies. This is a quite different behaviour to that found in PMDA-ODA where swelling only occurred above ~3 wt% water.

This result correlates with the findings for the probe accessible volume which is significantly higher in PMDA-ODA thus leading to an initial hole-filling mechanism that is practically absent in the polysulfones. Further analysis of the probe accessible volume shows that water increases the size of the holes and creates some others in the polysulfone matrices without creating any cavitation. Water is also found to occupy these holes.

The swelling also leads to a decrease (in absolute values) of the intermolecular polymer-polymer energies. The polymer-water and water-water interactions are preponderant in giving negative values of the mixing enthalpies in the different systems. Although the sum of the water-polymer and water-water energies is proportional to water content the individual contributions are not. There is a general tendency for the water-polymer contribution to diminish in importance whilst a compensatory increase occurs in the water-water term. This results from a gradual change in the P-W-P and P-W-W bridging patterns with water concentration.

A study of the preferential sites of interactions indicates that the water molecules form hydrogen bonds with oxygens of the sulfonic groups ( $O_{\text{sulf}}$ ), ether oxygens ( $O_{\text{eth}}$ ), and also with other water molecules ( $O_{\text{wat}}$ ). H-bonds with  $O_{\text{sulf}}$  are stronger and persist longer. About 70% of the  $H_2O$  in the PES, and 55% in the PPSU and PSU are hydrogen bonded to two hydrophilic sites at the same time, and so form bridges between these sites. These bridges are mainly formed between two polymer sites (P-W-P) and between one polymer site and one other  $H_2O$  (P-W-W). A detailed analysis of these bridges showed that the minimum and maximum distances which can separate two hydrophilic sites spanned by a water bridge are 2.4 and 6 Å, respectively. With these limits we have been able to determine, from the corresponding radial distribution functions, the average numbers of pairs of hydrophilic sites which could potentially form bridging sites. These numbers are considerably higher than the actual number of bridges formed in each configuration of our simulations. Although the

calculation does not take into account bridges that are unlikely to form due to steric hindrance, the cumulative number of distinct different bridges actually formed during the course of the simulations is considerably in excess of the instantaneous number of bridges formed, even at water contents close to experimental saturation. It thus seems unlikely that the equilibrium water uptake at saturation can be explained in a simple way by the number of accessible bridging sites.

Water clusters of a fairly limited size ( $<7$  H<sub>2</sub>O) have been found in the different hydrated polysulfone systems. This is in stark contrast to the PMDA-ODA hydrated models previously simulated which displayed a larger range of cluster sizes. This result again correlates with the findings for the probe accessible volumes. At comparable water concentrations, the tendency to form clusters is less marked in PES whereas PPSU and PSU behave similarly. The clusters have a similar morphology in each polysulfone and their structure is more open than that of a dense droplet.

The H<sub>2</sub>O molecules diffuse in part by a hopping mechanism in the polymer matrix. The populations of water oxygens which move more than 2.5 Å in 5 ps, *i.e.* hop, is higher in the order PSU > PPSU > PES. This is also coherent with the mean square displacements of the H<sub>2</sub>O molecules in the three polymer matrices at times less than 1000 ps. The 4 ns time scale of the simulations is too short to obtain the limiting Einstein regime diffusion coefficients.

## **Acknowledgements**

This work was funded by the joint "COPOLA" (COMposite and POLYmer AGEing) research program involving EDF, NEXANS France, LABORELEC, the CEA, the INRA and the CNRS. We express gratitude to *Solvay Advanced Polymers* for providing samples of

PES, PPSU and PSU. We also gratefully acknowledge the *University of Savoie* and *EDF* for the provision of computer time.

## References

1. Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26, 620-625.
2. Langevin, D.; Grenet, J.; Saiter, J. M. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 339-345.
3. Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G. *Polym. Compos.* **1990**, 11, 1-9.
4. Toda, T.; Yoshida, H.; Fukunishi, K. *Polymer* **1995**, 36, 699-706.
5. Hodge, R. M.; Edward, G. H.; Simon, G. P. *Polymer* **1996**, 37, 1371-1376.
6. Laporta, M.; Pegoraro, M.; Zanderighi, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4619-4628.
7. Forsyth, M.; Sun, J.; Macfarlane, D. R.; Hill, A. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 341-350.
8. Hodge, R. M.; Bastow, T. J.; Edward, G. H.; Simon, G. P.; Hill, A. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 8137-8143.
9. Robertson, J. E.; Ward, T. C.; Hill, A. J. *Polymer* **2000**, 41, 6251-6262.
10. Dlubek, G.; Redmann, F.; Krause-Rehberg, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 244-255.
11. Hu, Y. S.; Mehta, S.; Schiraldi, D. A.; Hiltner, A.; Baer, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 1365-1381.
12. Kim, Y. S.; Dong, L.; Hickner, M. A.; Glass, T. E.; Webb, V.; McGrath, J. E. *Macromolecules* **2003**, 36, 6281-6285.
13. Sun, N.; Yang, J.; Shen, D. *Polymer* **1999**, 40, 6619-6622.
14. Park, J.-S.; Park, J.-W.; Ruckenstein, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1816-1823.

15. Karimi, M.; Heuchel, M.; Albrecht, W.; Hofmann, D. *J. Membr. Sci.* **2007**, 292, 80-91.
16. Schult, K. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 655-674.
17. Han, S. O.; Drzal, L. T. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1791-1799.
18. Verdu, J., Action de l'eau. In *Sciences et techniques de l'ingénieur*, 2000; Vol. 1, AM3165, pp 1-8.
19. Barthélémy, E.; Munier, C.; Verdu, J. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 1143-1145.
20. Akele, N.; ThomINETTE, F.; Paris, D.; Pays, M. F.; Verdu, J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, 15, 1001-1002.
21. Verdu, J., Vieillissement physique. In *Sciences et techniques de l'ingénieur*, 1990; Vol. 1, A3150, pp 1-17.
22. Stamm, A. J.; Seborg, R. M. *J. Phys. Chem.* **1935**, 39, 133-142.
23. Benczedi, D.; Tomka, I.; Escher, F. *Macromolecules* **1998**, 31, 3055-3061.
24. Lim, B. S.; Nowick, A. S.; Lee, K.; Viehbeck, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 545-555.
25. Miyagi, Z.; Tanaka, K. *Polymer* **1975**, 16, 441-444.
26. Stober, E. J.; Seferis, J. C.; Keenan, J. D. *Polymer* **1984**, 25, 1845-1852.
27. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 1131-1137.
28. Buchhold, R.; Nakladal, A.; Gerlach, G.; Sahre, K.; Müller, M.; Eichhorn, K.-J.; Herold, M.; Gauglitz, G. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 4012-4018.
29. Rowe, B. W.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. *Macromolecules* **2007**, 40, 2806-2813.
30. Sahre, K.; Eichhorn, K.-J.; Günther, M.; Suchaneck, G.; Gerlach, G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 396-401.
31. Jou, J.-H.; Huang, R.; Huang, P.-T.; Shen, W.-P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 857-875.

32. Martin, J. R.; Gardner, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, 557-565.
33. Adamson, M. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 1736-1745.
34. Blumentritt, B. F. *Polym. Eng. Sci.* **1978**, 18, 1216-1219.
35. McKague Jr, E. L.; Reynolds, J. D.; Halkias, J. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 1643-1654.
36. Starkweather, H. W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 2, 129-133.
37. White, H. J. J.; Eyring, H. *Text. Res. J.* **1947**, 17, 523-553.
38. Robeson, L. M.; Farnham, A. G.; McGrath, J. E., *Molecular basis of transitions and relaxations* Gordon and breach science publishers: Paris, 1978; Vol. 4, p 405-425.
39. Dhakal, H. N.; Zhang, Z. Y.; Richardson, M. O. W. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 1674-1683.
40. Kim, H. J.; Seo, D. W. *Int. J. Fatigue* **2006**, 28, 1307-1314.
41. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 1445-1451.
42. Baschek, G.; Hartwig, G.; Zahradnik, F. *Polymer* **1999**, 40, 3433-3441.
43. De Nève, B.; Shanahan, M. E. R. *Polymer* **1993**, 34, 5099-5105.
44. Ogura, K.; Fujii, A.; Shiigi, H.; Nakayama, M.; Tonosaki, T. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1105-1109.
45. Ducéré, V.; Bernès, A.; Lacabanne, C. *Sens. Actuators, B* **2005**, 106, 331-334.
46. Bellucci, F.; Khamis, I.; Senturia, S. D.; Latanision, R. M. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 1778-1784.
47. Deligoz, H.; Yalcinyuva, T.; Ozgumus, S.; Yildirm, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 810-818.
48. Jacobson, P. A.; Rosa, L. G.; Kraemer, K.; Ducharme, S.; Dowben, P. A. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1137-1141.
49. Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. *Polymer* **2000**, 41, 5777-5785.

50. Yang, D. K.; Koros, W. J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 1619-1629.
51. ThomINETTE, F.; Merdas, I.; Verdu, J., Humid ageing of polyetherimide: Chemical and physical interactions with water. In *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, Mittal, K. L., Ed. 2003; Vol. 2, pp 255-266.
52. Ghorbel, I.; ThomINETTE, F.; Spiteri, P.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 163-171.
53. Ghorbel, I.; Akele, N.; ThomINETTE, F.; Spiteri, P.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 173-179.
54. Jacques, B.; Werth, M.; Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polymer* **2002**, 43, 6439-6447.
55. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, 46, 319-324.
56. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 63, 385-389.
57. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 419-425.
58. Salmon, L.; ThomINETTE, F.; Pays, M. F.; Verdu, J. *Compos. Sci. Technol.* **1997**, 57, 1119-1127.
59. Salmon, L.; ThomINETTE, F.; Pays, M. F.; Verdu, J. *Polym. Compos.* **1999**, 20, 715-724.
60. Shanahan, M. E. R.; Auriac, Y. *Polymer* **1998**, 39, 1155-1164.
61. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, 35, 2659-2670.
62. Puffr, R.; Sabenda, J. *J. Polym. Sci., Part C* **1967**, 16, 79-93.
63. Schult, K. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 2805-2817.
64. Gaudichet-Maurin, E. Ph.D. Thesis: Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, 2005.

65. Starkweather, H., W. Jr. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1963**, 1, 133-138.
66. Starkweather, H. W. *Macromolecules* **1975**, 8, 476-479.
67. Starkweather, H. W. *ACS Symp. Ser.* **1980**, 127, 433-440.
68. Yang, D. K.; Koros, W. J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 1035-1047.
69. Barrie, J. A.; Sagoo, P. S.; Johncock, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33, 2253-2258.
70. Okamoto, K.-I.; Tanihara, N.; Watanabe, H.; Tanaka, K.; Kita, H.; Nakamura, A.; Kusuki, Y.; Nakagawa, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1992**, 30, 1223-1231.
71. Larobina, D.; Lavorgna, M.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Vautrin, A. *Macromol. Symp.* **2007**, 247, 11-20.
72. Ree, M.; Han, H.; Gryte, C. C. *High Perform. Polym.* **1994**, 6, 321-333.
73. Sacher, E.; Susko, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 2355-2364.
74. Pranjoto, H.; Denton, D. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 75-83.
75. Hubbell, J. W. H.; Brandt, H.; Munir, Z. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1975**, 13, 493-507.
76. Musto, P.; Mascia, L.; Mensitieri, G.; Ragosta, G. *Polymer* **2005**, 46, 4492-4503.
77. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 1439-1444.
78. Quinn, F. X.; Kampff, E.; Smyth, G.; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 3191-3198.
79. Smyth, G.; Quinn, F. X.; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 3198-3204.
80. Karlsson, L. E.; Jannasch, P. *J. Membr. Sci.* **2004**, 230, 61-70.
81. Ping, Z. H.; Nguyen, Q. T.; Chen, S. M.; Zhou, J. Q.; Ding, Y. D. *Polymer* **2001**, 42, 8461-8467.
82. Murphy, D.; De Pinho, M. N. *J. Membr. Sci.* **1995**, 106, 245-257.
83. Cotugno, S.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Sanguigno, L. *Macromolecules* **2005**, 38, 801-

- 811.
84. Mensitieri, G.; Lavorgna, M.; Larobina, D.; Scherillo, G.; Ragosta, G.; Musto, P. *Macromolecules* **2008**, 41, 4850-4855.
  85. Mensitieri, G.; Lavorgna, M.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polymer* **2006**, 47, 8326-8336.
  86. Musto, P.; Ragosta, G.; Mensitieri, G.; Lavorgna, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 9614-9627.
  87. Wan, L. S.; Huang, X. J.; Xu, Z. K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 922-928.
  88. Cotugno, S.; Larobina, D.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polymer* **2001**, 42, 6431-6438.
  89. Ichikawa, K.; Mori, T.; Kitano, H.; Fukuda, M.; Mochizuki, A.; Tanaka, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 2175-2182.
  90. Pereira, M. R.; Yarwood, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2731-2735.
  91. Pereira, M. R.; Yarwood, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2737-2743.
  92. Mura, C.; Yarwood, J.; Swart, R.; Hodge, D. *Polymer* **2001**, 42, 4141-4152.
  93. Servaty, R.; Schiller, J.; Binder, H.; Arnold, K. *Int. J. Biol. Macromol.* **2001**, 28, 121-127.
  94. Maréchal, Y.; Milas, M.; Rinaudo, M. *Biopolymers* **2003**, 72, 162-173.
  95. Ngono, Y.; Maréchal, Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 329-340.
  96. Ngono, Y.; Maréchal, Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1129-1136.
  97. Ngono, Y.; Marechal, Y.; Mermilliod, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4979-4985.
  98. Mijovic, J.; Zhang, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 1279-1288.
  99. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 922-938.
  100. Van Alsten, J. G.; Coburn, J. C. *Macromolecules* **1994**, 27, 3746-3752.
  101. Fontanella, J. J.; Bendler, J. T.; Schuele, D. E.; Edmondson, C. A.; Lomax, J. F. *J.*

- Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 4528-4532.
102. Xu, G.; Gryte, C. C.; Norwick, A. S.; Li, S. Z.; Pak, Y. S.; Greenbaum, S. G. *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 5290-5296.
  103. Ghi, P. Y.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 991-997.
  104. Li, S. Z.; Chen, R. S.; Greenbaum, S. G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1995**, 33, 403-409.
  105. Li, S. Z.; Pak, Y. S.; Adamic, K.; Greenbaum, S. G.; Lim, B. S.; Xu, G.; Nowick, A. *S. J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 662-667.
  106. Waters, J. F.; Likavec, W. R.; Ritchey, W. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 53, 59-70.
  107. Enns, J. B.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, 28, 2831-2846.
  108. Gaudichet-Maurin, E.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109, 3279-3285.
  109. Merdas, I.; Tcharkhtchi, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J.; Dean, K.; Cook, W. *Polymer* **2002**, 43, 4619-4625.
  110. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Tcharkhtchi, A.; Verdu, J. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62, 487-492.
  111. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contribution.* Elsevier: Amsterdam, 1990; Vol. 3<sup>rd</sup> Ed.
  112. Barton, A. F. M., *Handbook of solubility and other cohesion parameters.* 2 ed.; 1983.
  113. Ahn, W.-Y.; Kalinichev, A. G.; Clark, M. M. *J. Membr. Sci.* **2008**, 309, 128-140.
  114. Knopp, B.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1997**, 30, 6114-6119.
  115. Goudeau, S.; Charlot, M.; Vergelati, C.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2004**, 37, 8072-8081.
  116. Goudeau, S.; Charlot, M.; Muller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18779-

- 18788.
117. Netz, P. A.; Dorfmüller, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4875-4886.
  118. Kotelyanskii, M. J.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E. *J. Membr. Sci.* **1998**, 139, 1-16.
  119. Kotelyanskii, M. J.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1999**, 9, 301-306.
  120. Tönsing, T.; Oldiges, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5542-5549.
  121. Bharadwaj, R. K. *Macromolecules* **2002**, 35, 5334-5336.
  122. Nick, B.; Suter, U. W. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **2001**, 11, 49-55.
  123. Madkour, T. M. *Chem. Phys.* **2001**, 274, 187-198.
  124. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 6750-6760.
  125. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 6761-6769.
  126. Tamai, Y.; Tanaka, H. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, and Relat. Interdiscip. Topics* **1999**, 59, 5647-5654.
  127. Müller-Plathe, F.; Van Gunsteren, W. F. *Polymer* **1997**, 38, 2259-2268.
  128. Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **1998**, 31, 6721-6723.
  129. Müller-Plathe, F. *J. Membr. Sci.* **1998**, 141, 147-154.
  130. Müller-Plathe, F. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 8252-8263.
  131. Karlsson, G. E.; Johansson, T. S.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S. *J. Macromol. Sci., Phys.* **2002**, 41, 185-206.
  132. Kucukpinar, E.; Doruker, P. *Polymer Guildford* **2004**, 45, 3555-3564.
  133. Borodin, O.; Bedrov, D.; Smith, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5194-5199.
  134. Ennari, J.; Neelov, I.; Sundholm, F. *Polymer Guildford* **2004**, 45, 4171-4179.
  135. Ennari, J.; Elomaa, M.; Sundholm, F. *Polymer Guildford* **1999**, 40, 5035-5041.
  136. Elliott, J. A.; Hanna, S.; Elliott, A. M. S.; Cooley, G. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4855-4863.

137. Elliott, J. A.; Paddison, S. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2602-2618.
138. Pozuelo, J.; Riande, E.; Saiz, E.; Compan, V. *Macromolecules* **2006**, 39, 8862-8866.
139. Hu, N.; Chen, R.; Hsu, A. *Polym. Int.* **2006**, 55, 872-882.
140. Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6476-6485.
141. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1994**, 27, 4498-4508.
142. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 2544-2554.
143. Fritz, L.; Hofmann, D. *Polymer* **1997**, 38, 1035-1045.
144. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 104, 363-374.
145. Fukuda, M.; Kuwajima, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 3001-3009.
146. Dömötör, G.; Hentschke, R. *Macromol. Theor. Simul.* **2004**, 13, 506-511.
147. Mijovic, J.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2557-2563.
148. Wu, C.; Xu, W. *Polymer* **2007**, 48, 5440-5448.
149. Kucukpinar, E.; Doruker, P. *Polymer* **2003**, 44, 3607-3620.
150. Kucukpinar, E.; Doruker, P. *Polymer* **2006**, 47, 7835-7845.
151. Chen, Z.; Gu, Q.; Zou, H.; Zhao, T.; Wang, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 884-891.
152. Entrialgo-Castaño, M.; Lendlein, A.; Hofmann, D. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 434-439.
153. Pal, S.; Maiti, P. K.; Bagchi, B.; Lindenberg, K.; Oshanin, G.; Tachiya, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, S4317-S4331.
154. Mazur, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14707-14715.
155. Cheng, Y. K.; Rossky, P. J. *Nature London* **1998**, 392, 696-699.
156. Marque, G.; Neyertz, S.; Verdu, J.; Prunier, V.; Brown, D. *Macromolecules* **2008**, 41, 3349-3362.
157. Fan, C. F.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1991**, 24, 6244-6249.

158. Fan, C. F.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 266-270.
159. Hamerton, I.; Heald, C. R.; Howlin, B. J. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1996**, *4*, 151-159.
160. Niemela, S.; Leppanen, J.; Sundholm, F. *Polymer* **1996**, *37*, 4155-4165.
161. Wang, X. Y.; in 't Veld, P. J.; Lu, Y.; Freeman, B. D.; Sanchez, I. C. *Polymer* **2005**, *46*, 9155-9161.
162. Heuchel, M.; Böhning, M.; Hölck, O.; Siegert, M. R.; Hofmann, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1874-1897.
163. Hölck, O.; Heuchel, M.; Böhning, M.; Hofmann, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 59-71.
164. Hölck, O.; Siegert, M. R.; Heuchel, M.; Böhning, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9590-9604.
165. Shi, T.; Jiang, W.; An, L.; Li, B. *Macromol. Theor. Simul.* **2001**, *10*, 232-236.
166. McKechnie, J. I.; Brown, D.; Clarke, J. H. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1562-1567.
167. Neyertz, S. *Soft Materials* **2007**, *4*, 15-83.
168. Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1684-1692.
169. Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6011-6018.
170. Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2078-2082.
171. Pinel, E.; Brown, D.; Bas, C.; Mercier, R.; Albérola, N. D.; Neyertz, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 10198-10209.
172. Neyertz, S. *Macromol. Theor. Simul.* **2007**, *16*, 513-524.
173. Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9725-9735.

174. Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 10063.
175. Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 708-717.
176. Neyertz, S.; Brown, D. *Macromolecules* **2004**, 37, 10109-10122.
177. Neyertz, S.; Brown, D.; Clarke, J. H. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2076-2088.
178. Neyertz, S.; Douanne, A.; Brown, D. *Macromolecules* **2005**, 38, 10286-10298.
179. Neyertz, S.; Douanne, A.; Brown, D. *J. Membr. Sci.* **2006**, 280, 517-529.
180. Neyertz, S.; Brown, D.; Douanne, A.; Bas, C.; Alberola, N. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4617-4631.
181. Hammonds, K. D.; Ryckaert, J.-P. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, 62, 336-351.
182. Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, 64, 253-287.
183. Smith, W. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, 67, 392-406.
184. Clark, M.; Cramer III, R. D.; Van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 982-1012.
185. Allinger, N. L.; Fan, Y. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 655-666.
186. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Jr., J. A. M.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; al., e. *Gaussian 98* **1998**, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
187. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6269-6271.
188. Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, England: 1987.
189. Brown, D. *The gmq User Manual Version 4: available at <http://www.lmops.univ-savoie.fr/brown/gmq.html>* **2008**.

190. Lal, M. *Mol. Phys.* **1969**, 17, 57-64.
191. Flory, P. J., *The Statistical Mechanics of Chain Molecules*. 1988.
192. Brown, D.; Clarke, J. H. R. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, 62, 360-369.
193. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684-3690.
194. Brown, D.; Neyertz, S. *Mol. Phys.* **1995**, 84, 577-595.
195. Fincham, D. *Mol. Simulat.* **1994**, 13, 1-9.
196. Barth, C.; Wolf, B. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 365-374.
197. Johnson, R. N.; Farnham, A. G.; Clendinning, R. A.; Hale, W. F.; Merriam, C. N. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1967**, 5, 2375-2398.
198. Swinyard, B. T.; Sagoo, P. S.; Barrie, J. A.; Ash, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 2479-2485.
199. Schult, K. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 993-1007.
200. Aitken, C. L.; McHattie, J. S.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 2910-2922.
201. Clark, J. H.; Denness, J. E. *Polymer* **1994**, 35, 2432-2437.
202. Singh, V. B.; Walsh, D. J. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **1986**, 25, 65-87.
203. El-Hibri, J.; Weinberg, S. A., Polysulfones. In *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3rd ed.; Wiley-Interscience, H. N. J., Ed. 2004; Vol. 4, pp 1-25.
204. Yamamoto, T.; Furukawa, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80, 1609-1618.
205. Ghosal, K.; Chern, R. T.; Freeman, B. D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 891-893.
206. Callaghan, T. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 1847-1880.
207. Linares, A.; Acosta, J. L.; Rodriguez, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 3474-3482.
208. Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 3651-3658.

209. Ghosal, K.; Chern, R. T.; Freeman, B. D.; Daly, W. H.; Negulescu, I. I. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4360-4369.
210. Aguilar-Vega, M.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1599-1610.
211. McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Polymer* **1991**, *32*, 840-850.
212. Robeson, L. M. *Polym. Eng. Sci.* **1969**, *9*, 277-281.
213. Maeda, Y.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, *25*, 957-980.
214. Lagunas-Fuentes, C.; Ruiz-Trevino, F. A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 226-231.
215. Hofmann, D.; Heuchel, M.; Yampolskii, Y.; Khotimskii, V.; Shantarovich, V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2129-2140.
216. Merdas, I. Ph.D. Thesis: Vieillissement humide du polyetherimide. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, 2000.
217. Pospiech, D.; Gottwald, A.; Jehnichen, D.; Friedel, P.; John, A.; Harnisch, C.; Voigt, D.; Khimich, G.; Bilibin, A. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 1027-1037.
218. Bas, C.; Mercier, R.; Sanchez-Marcano, J.; Neyertz, S.; Alberola, N. D.; Pinel, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2413-2426.
219. Matsuura, T.; Blais, P.; Sourirajan, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 1515-1531.
220. Bondi, A., *Physical properties of molecular crystals, liquids and gases*. John Wiley & Sons: New York, 1968.
221. Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3424-3434.
222. Chung, C. I.; Sauer, J. A. *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.* **1971**, *9*, 1097-1115.
223. Boyd, R. H.; Pant, P. V. K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4078-4083.
224. Lee, S.; Mattice, W. L. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1999**, *9*, 57-61.
225. Nagel, C.; Schmidtke, E.; Günther-Schade, K.; Hofmann, D.; Fritsch, D.

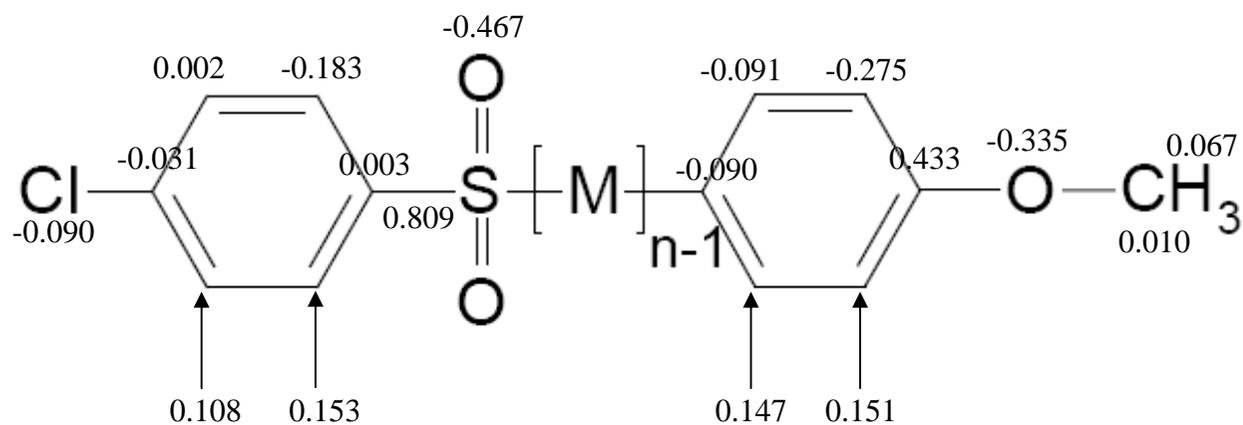
- Macromolecules* **2000**, 33, 2242-2248.
226. Pant, P. V. K.; Boyd, R. H. *Macromolecules* **1993**, 26, 679-686.
227. Malhotra, B. D.; Pethrick, R. A. *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 457-459.
228. Karimi, M.; Albrecht, W.; Heuchel, M.; Kish, M. H.; Frahn, J.; Weigel, T.; Hofmann, D.; Modarress, H.; Lendlein, A. *J. Membr. Sci.* **2005**, 265, 1-12.
229. Marque, G. Ph.D. Thesis: Absorption d'eau par les polymères. Université de Savoie, 2009.
230. *Handbook of chemistry and physics*. 39 ed.; 1957-1958; p 2317-2318.
231. Greenspan, L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* **1977**, 81 A, 89-96.
232. Tang, A.-M.; Cui, Y.-J. *Can. Geotech. J.* **2005**, 42, 287-296.
233. Giacomelli Penon, M.; Picken, S. J.; Wubbenhorst, M.; de Vos, G.; Van Turnhout, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77, 115107-6.
234. Lide, D. R., *Handbook of chemistry and physics*. 76 ed.; 1995-1996.
235. Speakman, J. C., *Hydrogen Bond and Other Intermolecular Forces*. 1975.
236. Pimentel, G. C.; McClellan, A. L., *The hydrogen bond*. W. H. Freeman: San Francisco, 1960.
237. Rapaport, D. C. *Mol. Phys.* **1983**, 50, 1151 - 1162.
238. Stillinger, F., H. . *Adv. Chem. Phys.* **1975**, 31, 1-101.
239. Lanczos, C. *SIAM J. Numer. Anal.* **1964**, 1, 86-96.
240. Bellucci, F.; Nicodemo, L. *Corrosion* **1993**, 49, 235-247.
241. Han, H.; Chung, H.; Gryte, C. C.; Shin, T. J.; Ree, M. *Polymer* **1999**, 40, 2681-2685.
242. Han, H.; Gryte, C. C.; Ree, M. *Polymer* **1995**, 36, 1663-1672.
243. Han, H.; Seo, J.; Ree, M.; Pyo, S. M.; Gryte, C. C. *Polymer* **1998**, 39, 2963-2972.
244. Moylan, C. R.; Best, M. E.; Ree, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29,

87-92.

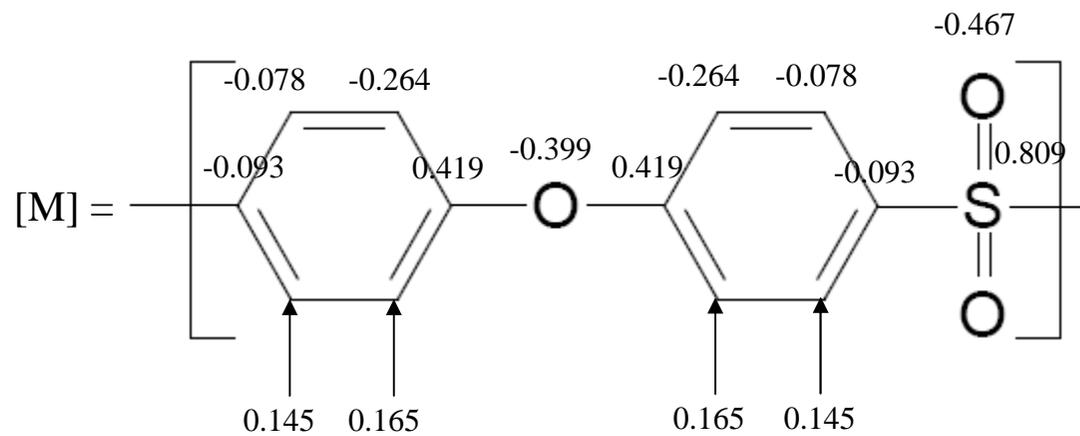
245. Okamoto, K., M.K. Gosh, K.L. Mittal, *Polyimides: fundamentals and applications*. 1996; p 265-278.
246. Singh, V. B.; Barrie, J. A.; Walsh, D. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 295-299.
247. Zimm, B.; Lundberg, J. L. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 425-428.
248. Allen, G.; McAinsh, J.; Jeffs, G. M. *Polymer* **1971**, 12, 85-100.
249. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graphics* **1996**, 14, 33-38.

## Supplementary Information

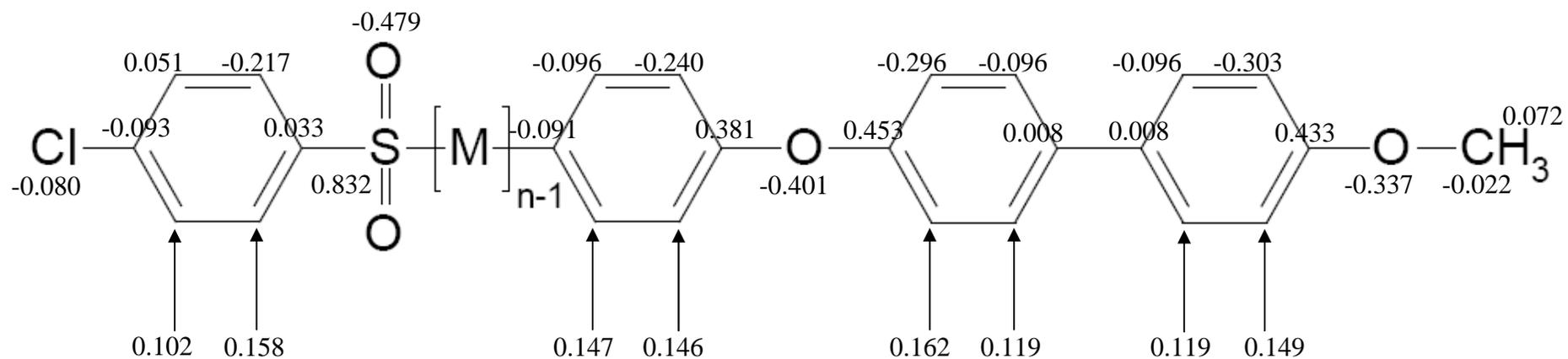
### Partial charges of the PES, PPSU and PSU models.



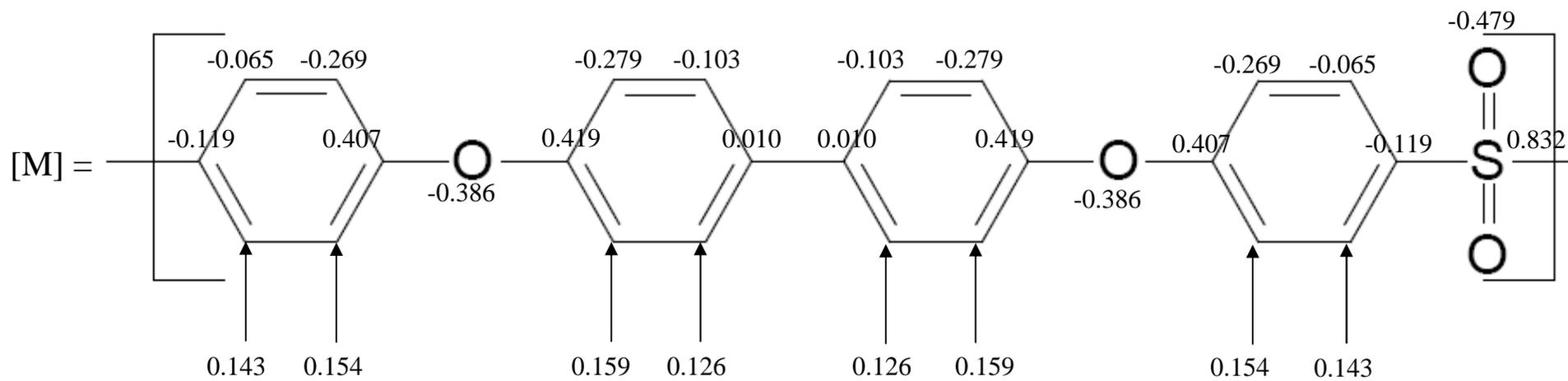
**Figure 21.** Partial charges of the PES chain model. Partial charges of central PES moieties [M] are shown in Figure 22. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms.



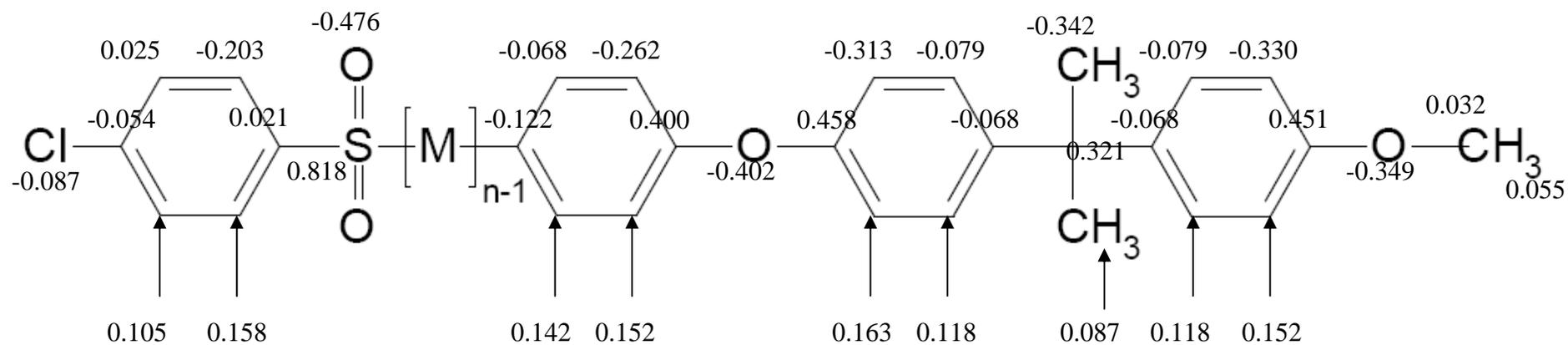
**Figure 22.** Partial charges of central PES moieties. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms



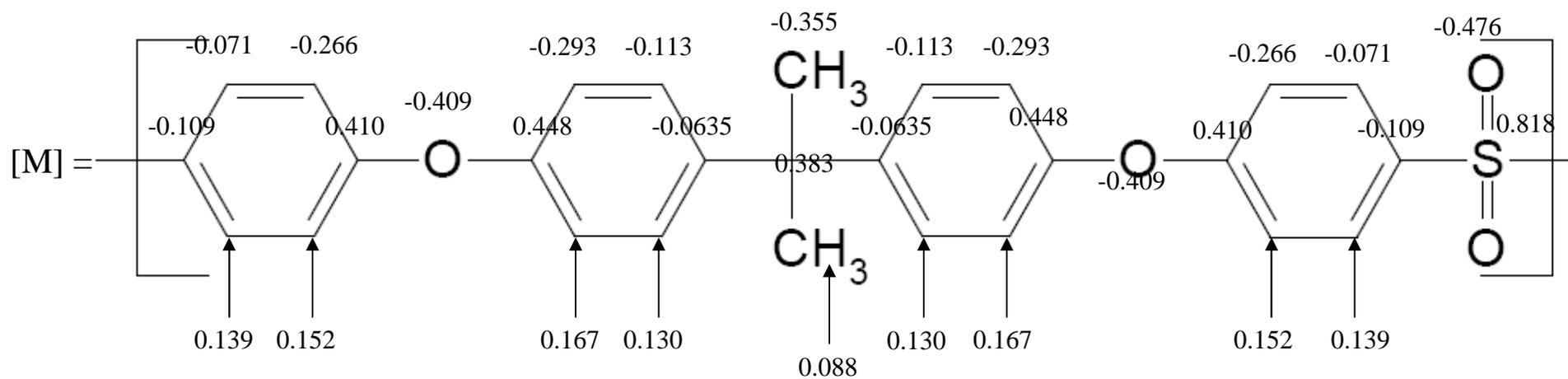
**Figure 23.** Partial charges of the PPSU chain model. Partial charges of central PPSU moieties [M] are shown in Figure 24. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms.



**Figure 24.** Partial charges of central PPSU moieties. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms



**Figure 25.** Partial charges of the PSU chain model. Partial charges of central PPSU moieties [M] are shown in Figure 26. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms.



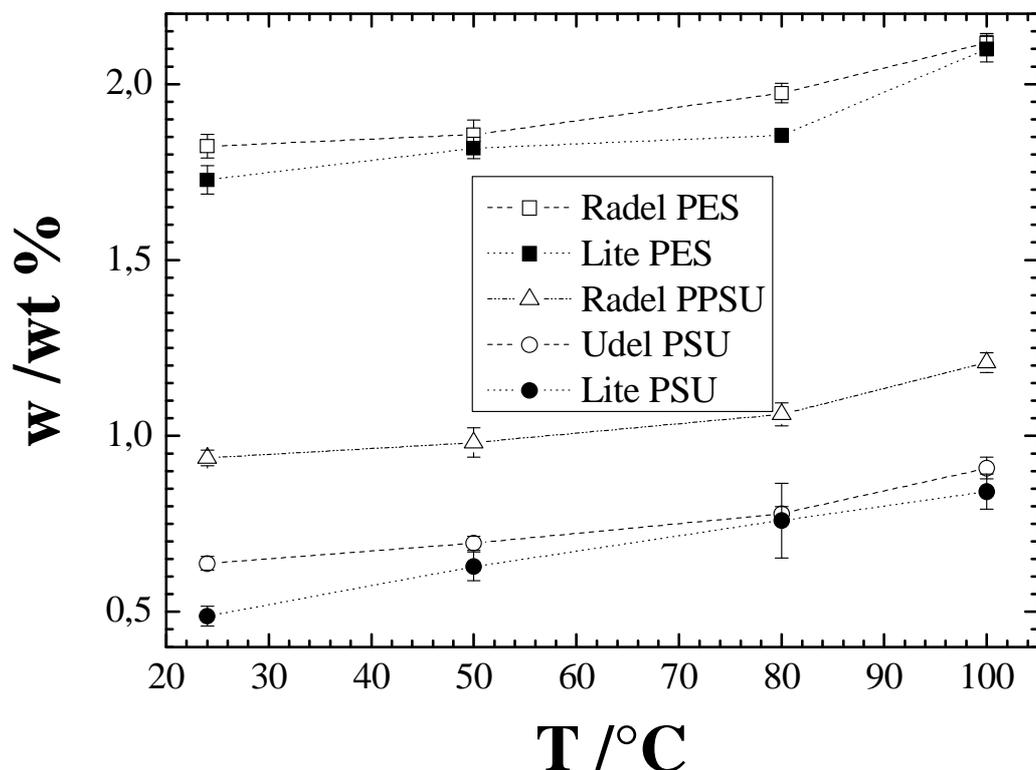
**Figure 26.** Partial charges of central PSU moieties. Arrows point to charges carried by hydrogen atoms

## V.2. Résultats expérimentaux sur les polysulfones

Afin de connaître précisément la teneur en eau à saturation des polysulfones à 100°C, de connaître l'évolution de leurs densités avec la prise en eau, et de vérifier la présence ou non de clusters d'eau, des expériences de prise en eau en fonction de la température, des mesures de densité et des mesures infrarouges ont été réalisées sur des films de PES, PPSU et PSU.

### V.2.1. **Dépendance de la prise en eau avec la température**

Comme effectué précédemment sur le Kapton<sup>®</sup>, des échantillons des trois différents polysulfones ont été immergés dans de l'eau à 24, 50, 80 et 100°C pendant plus de 4h. Ces échantillons ont été essuyés et pesés à leur sortie de l'eau, puis séchés ~2h sous une cloche à vide avec un plateau chauffant à 120°C. A partir de leur masse à saturation en eau ( $m_{sat}$ ) et de leur masse à sec ( $m_{sec}$ ) il est possible de déterminer la teneur en eau dans ces échantillons à saturation ( $w_{\infty}$ ) par l'équation I.28. La Figure V.1 rapporte les moyennes et leurs erreurs standards de 20 mesures à 24°C, 4 mesures à 50°C et 8 mesures à 80 et 100°C. Les films de polymère utilisés sont du PES et du PSU fournis par Lipp-Terler (Lite Film S PES, Lite Film U PSU) et du PES, PSU et PPSU fournis par Solvay Advanced Polymers (Radel A-200 PES, Udel P-1700 NT-11 PSU, Radel R 5000 CL301 PPSU).



**Figure V.1.** Moyennes et erreurs standards du pourcentage massique de prise en eau ( $w$ ) de films de polysulfones en fonction de la température. Les films de polysulfones sont du Radel A-200 PES « Radel PES », du Lite Film S PES « Lite PES », du Radel R 5000 CL301 PPSU « Radel PPSU », du Udel P-1700 NT-11 PSU « Udel PSU » et du Lite Film U PSU « Lite PSU ».

On constate sur la Figure V.1 qu'il existe des différences de prise en eau pour des films d'un même polymère fournis par deux producteurs différents. Ces différences, mêmes faibles, existent et résultent probablement des tailles des chaînes, de résidus et de formulations différentes. Ces valeurs sont en très bon accord avec des teneurs à saturation à différentes températures déjà publiées sur le PES,<sup>110,165,168</sup> ou le PSU.<sup>110</sup>

On constate que l'absorption en eau augmente avec la température, ce qui n'était pas le cas avec le Kapton<sup>®</sup> (Figure IV.1). Les enthalpies de dissolution de l'eau dans ces polysulfones ont été déterminées en effectuant une régression linéaire des courbes  $\ln(w)=f(1/T)$  à l'aide

d'une loi d'Arrhénius, comme précédemment montré dans la partie IV.2.1. Le Tableau V.1 rapporte les valeurs de  $\Delta H_S$  ainsi calculées sur ces films.

**Tableau V.1.** Valeurs de  $(\Delta H_S + \Delta H_V)$  avec leur erreur sur la régression linéaire ainsi que valeurs de  $\Delta H_S$  déduites en considérant  $\Delta H_V = 41$  kJ/mol.<sup>66</sup>

Echantillon	$(\Delta H_S + \Delta H_V) / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H_S / \text{kJ.mol}^{-1}$
Lite Film S PES	$4 \pm 2$	-37
Radel A-200 PES	$3 \pm 1$	-38
Radel R 5000 CL301 PPSU	$5 \pm 2$	-36
Lite Film U PSU	$11 \pm 1$	-30
Udel P-1700 NT-11 PSU	$7 \pm 2$	-34

Les valeurs trouvées pour les polysulfones sont très différentes des valeurs obtenues par Gaudichet ( $\Delta H_S^{PES} = -48.4$  kJ/mol ;  $\Delta H_S^{PSU} = -40.6$  kJ/mol ;  $\Delta H_S^{PPSU} = -45.1$  kJ/mol).<sup>62</sup> Ces valeurs ont toutefois été déterminées à partir d'une régression linéaire entre les concentrations à saturation des polysulfones sur un intervalle de température réduit (50-70°C). Par la même méthode, Merdas obtient pour le PES, -45 kJ/mol et -38 kJ/mol pour le PSU avec trois et quatre points respectivement pris entre 20 et 100°C.<sup>110</sup> L'utilisation de films différents explique peut-être la différence avec nos valeurs étant donné que nous observons déjà une importante différence entre les deux films de PSU utilisés dans notre étude. Toutefois, l'ordre  $\Delta H_S^{PES} < \Delta H_S^{PPSU} < \Delta H_S^{PSU}$  est toujours respecté dans ces travaux.

On peut noter que cet ordre respecte les différences de solubilité de l'eau. Soit  $w_\infty$  la teneur massique en eau d'un polymère exposé à 100% HR :

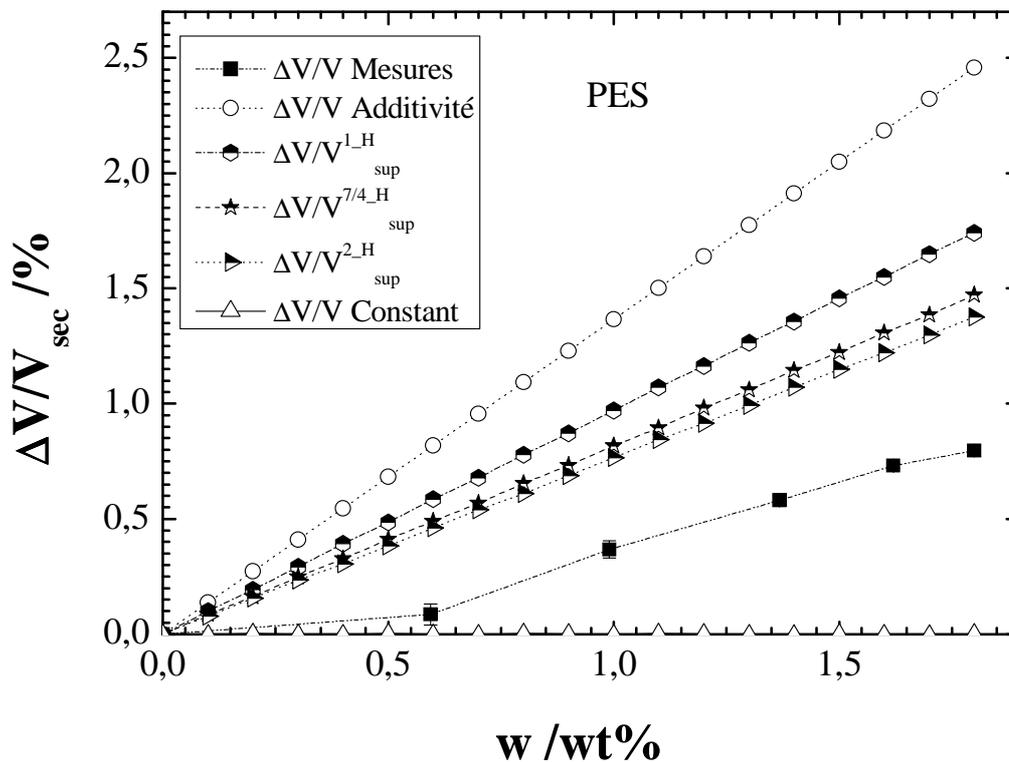
$$\Delta H_S^{Kapton} < \Delta H_S^{PES} < \Delta H_S^{PPSU} < \Delta H_S^{PSU} \Leftrightarrow w_\infty^{Kapton} > w_\infty^{PES} > w_\infty^{PPSU} > w_\infty^{PSU}$$

De même, nous vérifions l'hypothèse suivant laquelle :

- si  $|\Delta H_S^{polymère}| > |\Delta H_{vaporisation}|$  la teneur en eau du polymère à saturation diminue avec la température.
- si  $|\Delta H_S^{polymère}| < |\Delta H_{vaporisation}|$  la teneur en eau du polymère à saturation augmente avec la température.<sup>60,62,298,299</sup>

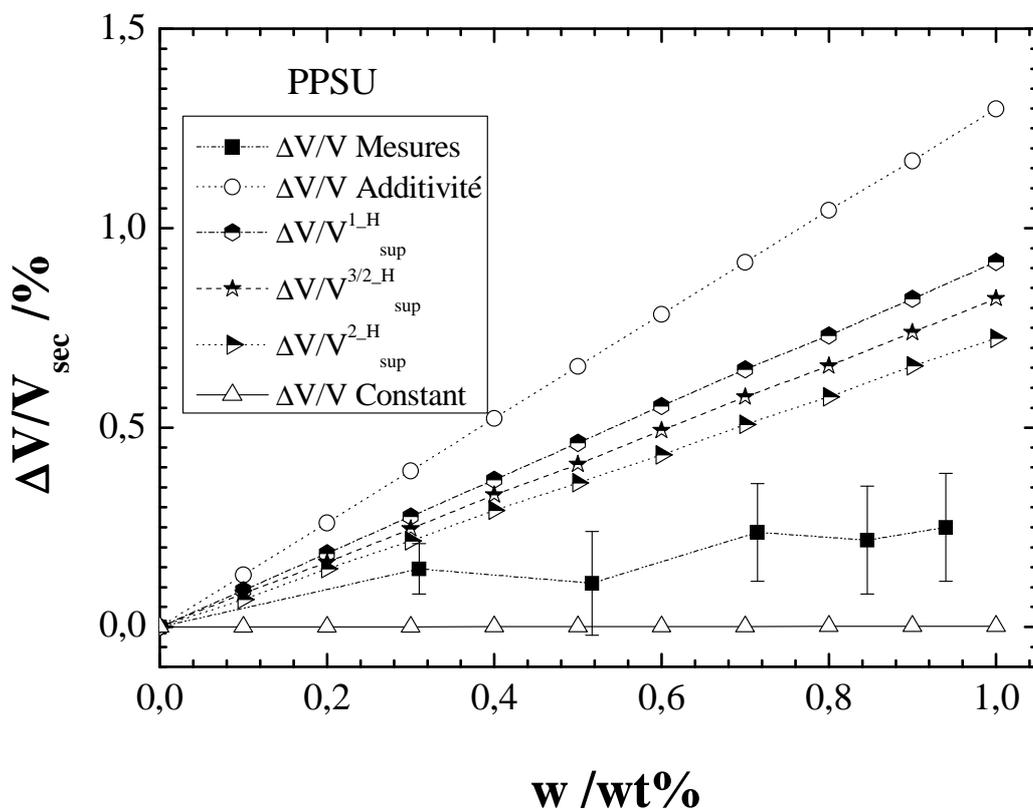
### V.2.2. Gonflement

Afin d'avoir des données expérimentales sur le gonflement des 3 polysulfones simulées, des mesures expérimentales de densité ont été réalisées. Ces mesures ont été faites sur les films les plus épais afin de limiter l'influence de la perte d'eau au cours de la mesure. Ainsi, les films testés sont le Radel A-200 PES, le Radel R 5000 CL301 PPSU et le Udel P-1700 NT-11 PSU. Les gonflements moyens calculés d'après ces mesures et l'équation I.3 sont rapportés sur les Figures V.2, V.3 et V.4 pour le PES, le PPSU et le PSU respectivement. Sont également rapportées les limites supérieures des modèles à compacité constante construits en considérant que chaque molécule d'eau forme une liaison hydrogène (modèle 1\_H), 2 liaisons hydrogène (modèle 2\_H), ou un ratio proche de celui observé dans les simulations de DM (~7/4 pour le PES, ~3/2 pour le PPSU et le PSU).



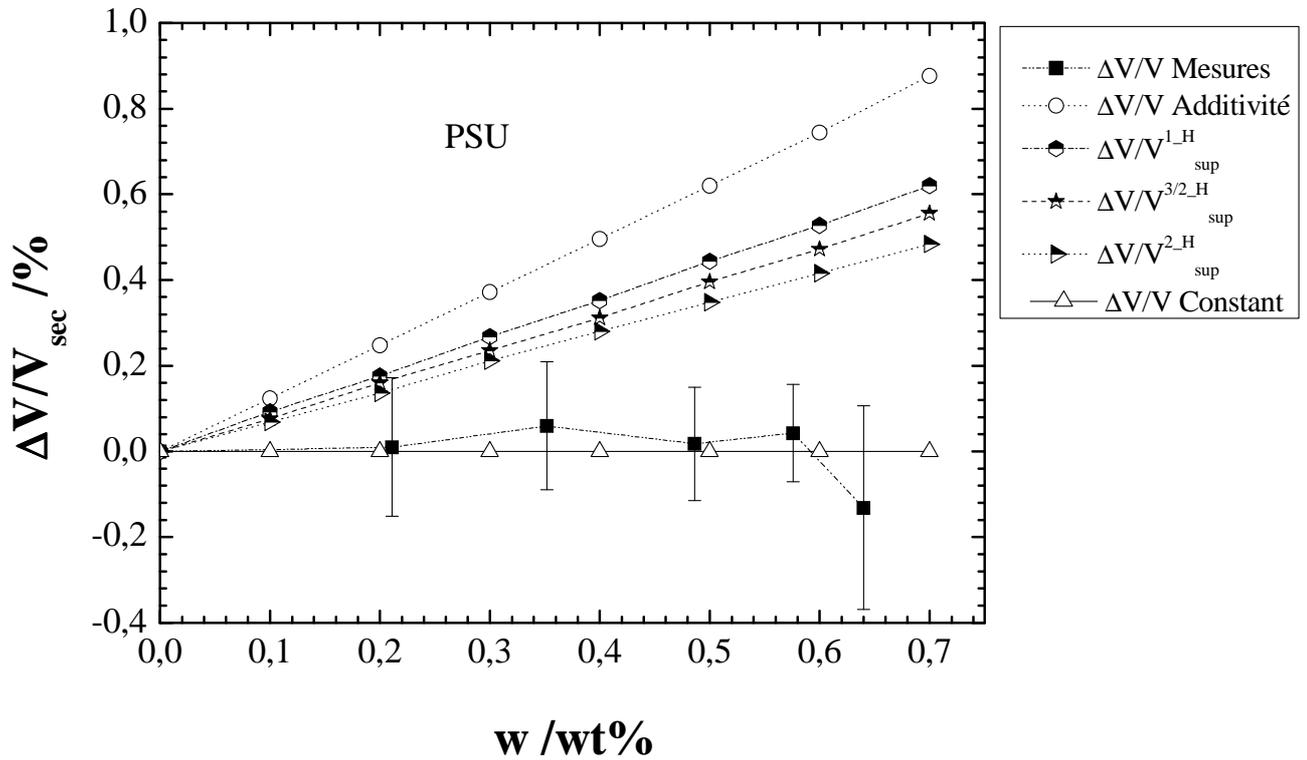
**Figure V.2.** Gonflements expérimentaux moyens et leurs erreurs standards calculés à partir des mesures de densité du PES à 24°C et de l'équation I.3. Sont également reportés les gonflements prédits par les modèles d'additivité des volumes, de compacité constante des polymères suivant différentes hypothèses (voir texte) et le modèle de volume constant.

Sur la Figure V.2 nous nous apercevons que le gonflement du PES suit une loi intermédiaire entre le modèle à volume constant (gonflement nul) et le modèle à compacité constante utilisant la limite supérieure sous l'hypothèse que toutes les molécules d'eau forment 2 liaisons hydrogène. L'écart entre ce dernier modèle et celui qui est basé sur le nombre de liaisons hydrogène observé en DM est faible. On remarque également que le gonflement du PES ne suit pas une loi linéaire avec la teneur en eau, ce qui corrobore l'hypothèse précédemment faite d'après les mesures DVS sur le Kapton<sup>®</sup>, *i.e.* que l'eau absorbée en premier ne gonfle pas le polymère et occupe donc préférentiellement les «trous».



**Figure V.3.** Gonflements expérimentaux moyens et leurs erreurs standards calculés à partir des mesures de densité du PPSU à 24°C et de l'équation I.3. Sont également reportés les gonflements prédits par les modèles d'additivité des volumes, de compacité constante des polymères suivant différentes hypothèses (voir texte) et le modèle de volume constant.

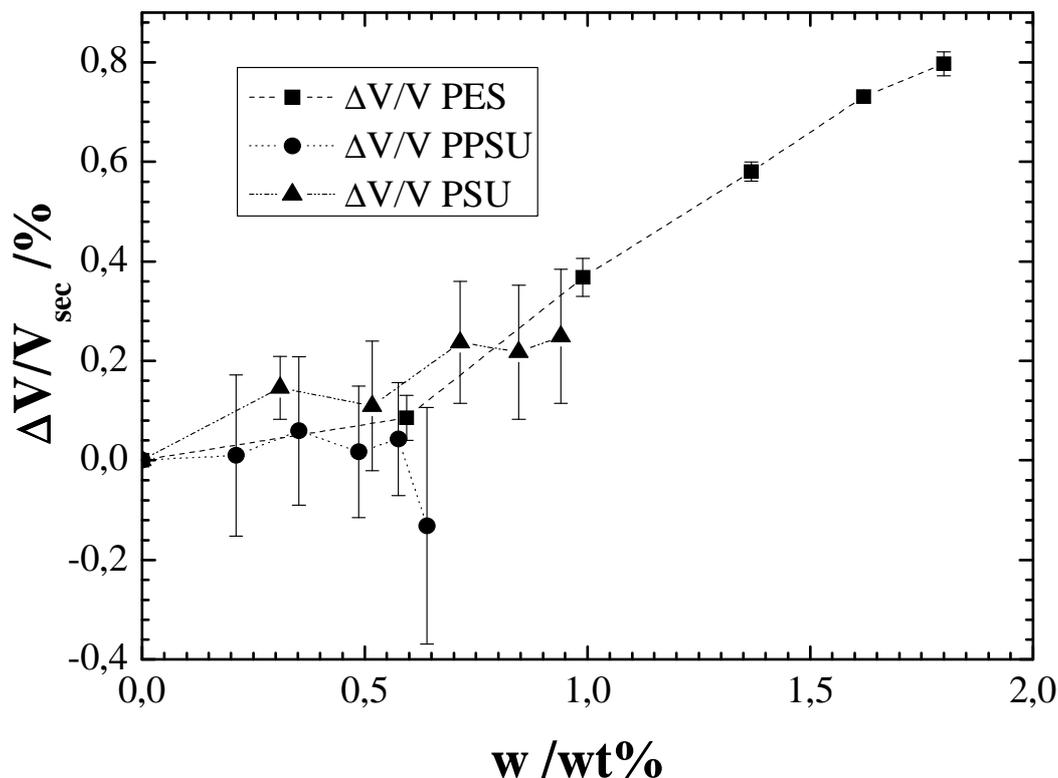
Comme précédemment observé pour le PES, le gonflement du PPSU est intermédiaire entre le modèle de volume constant et l'hypothèse haute du modèle à compacité constante où chaque molécule d'eau forme 2 liaisons hydrogène.



**Figure V.4.** Gonflements expérimentaux moyens et leurs erreurs standards calculés à partir des mesures de densité du PSU à 24°C et de l'équation I.3. Sont également reportés les gonflements prédits par les modèles d'additivité des volumes, de compacité constante des polymères suivant différentes hypothèses (voir texte) et le modèle de volume constant.

Le gonflement calculé du PSU est quasi-nul et donc cohérent avec l'hypothèse de volume constant. Ce type de comportement peut s'expliquer par le « remplissage » des « trous » du polymère par les molécules d'eau.

La Figure V.5 rapporte les gonflements moyens et leurs erreurs standard du PES, du PPSU et du PSU en fonction de la teneur massique en eau dans ces polymères.

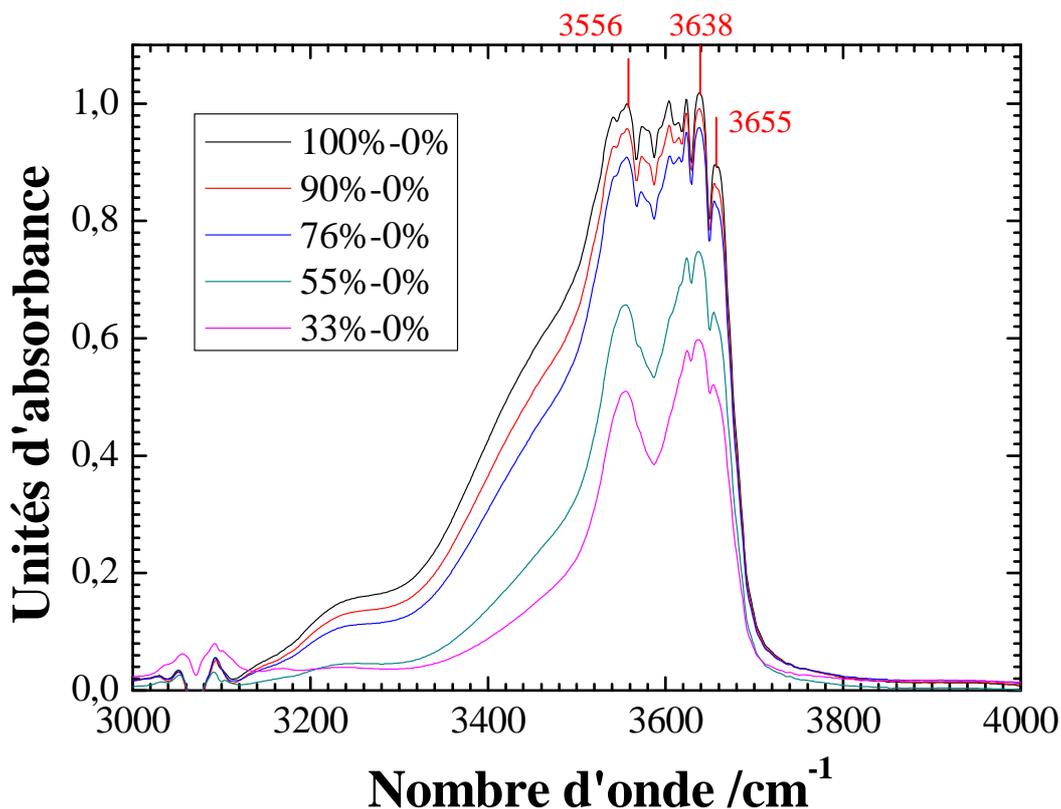


**Figure V.5.** Gonflements expérimentaux moyens et leurs erreurs standards calculés à partir des mesures de densité du PES, du PPSU et du PSU à 24°C et de l'équation II.3.

D'après la Figure V.5, les gonflements de ces 3 polysulfones sont comparables à teneur massique en eau  $w$  similaire. Ainsi, un mécanisme de remplissage des trous à faible teneur en eau, suivi du gonflement du polymère aux plus fortes teneurs en eau est suggéré. Il est important de noter que deux polymères saturés en eau à 100% HR n'atteignent pas le même gonflement. Ainsi le PSU atteint sa saturation sans quasiment gonfler alors que le PES gonfle de  $\sim 0,8\%$ . Nous avons vu dans la partie V.1 que l'énergie cohésive du PES était plus élevée que celle du PSU. Ainsi, le gonflement d'un polymère par l'eau n'est pas seulement fonction de l'énergie cohésive du polymère.

### V.2.3. Mesures infrarouges

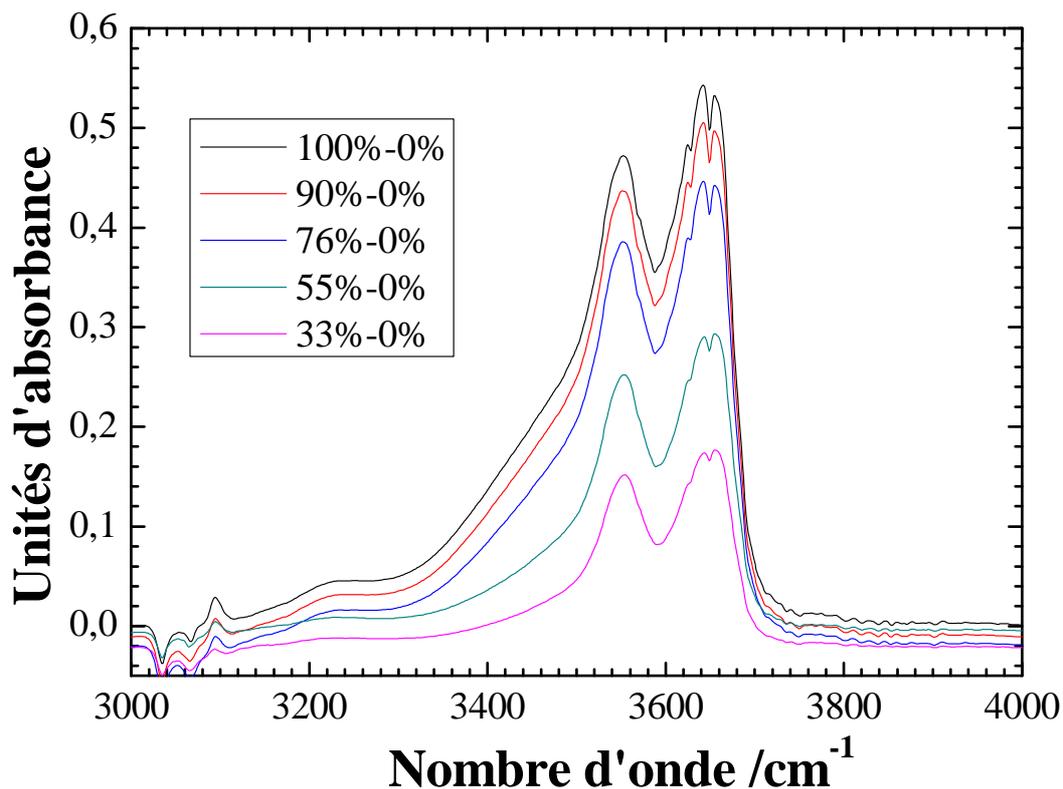
Les différences de spectres entre les spectres des polysulfones exposés à différentes humidités relatives et le spectre du polymère sec dans le domaine des liaisons OH ( $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ ) sont rapportées dans les Figures V.6, V.7 et V.8.



**Figure V.6.** Différence des spectres infrarouges des polymères hydratés et du Radel A-200 PES sec. Les polymères hydratés ont été exposés à des atmosphères de 33, 55, 76, 90 et 100% HR. Les spectres ont été obtenus en transmission.

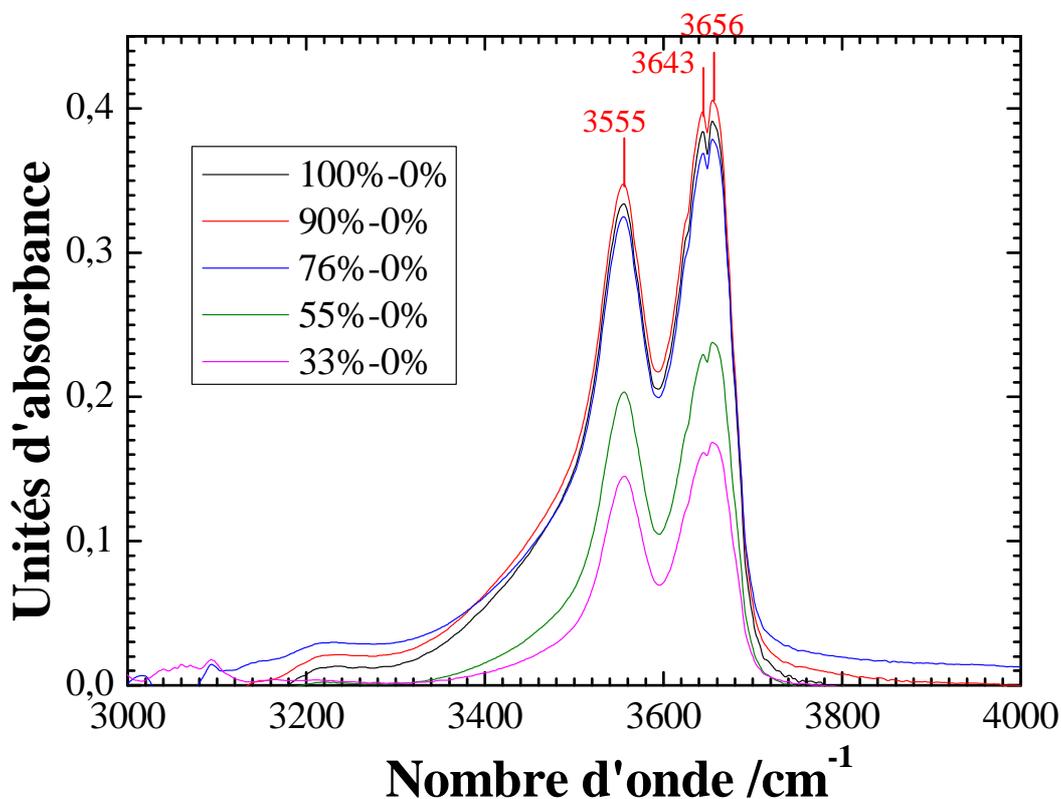
La Figure V.6 montre que l'arrangement de l'eau dans le PES est très différent de celui dans le Kapton<sup>®</sup> (Figure IV.3). Ainsi à 100% HR on peut distinguer au moins 4 populations différentes : 1 pic à  $3655\text{ cm}^{-1}$ , un pic à  $3638\text{ cm}^{-1}$ , un autre à  $3556\text{ cm}^{-1}$  et deux épaulements entre  $3400-3500\text{ cm}^{-1}$  et  $3200-3250\text{ cm}^{-1}$ . Les épaulements ont tendance à

s'atténuer lorsque le %HR diminue. De multiples pics entre  $3620\text{ cm}^{-1}$  et  $3550\text{ cm}^{-1}$  sont également visibles. Or, presque tous les auteurs sont d'accord pour dire que le pic de valence OH de l'eau libre est à  $3610\text{-}3615\text{ cm}^{-1}$ . Ceci dénote de la complexité et de la multitude d'arrangements des  $\text{H}_2\text{O}$  dans le PES.



**Figure V.7.** Différence des spectres infrarouges des polymères hydratés et du Radel R 5000 CL301 PPSU sec. Les polymères hydratés ont été exposés à des atmosphères de 33, 55, 76, 90 et 100% HR. Les spectres ont été obtenus en transmission.

Le PPSU a des spectres moins complexes mais similaires au PES (Figure V.7). On retrouve un pic vers  $3552\text{ cm}^{-1}$  et un pic qui se dédouble à  $3642$  et  $3655\text{ cm}^{-1}$ . Les épaulements à  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  diminuent lorsque l'HR diminue, voire même disparaissent pour  $\text{HR} < 55\%$  pour le premier et  $\text{HR} < 76\%$  pour le second.



**Figure V.8.** Différence des spectres infrarouges des polymères hydratés et du Udel P-1700 NT-11 PSU sec. Les polymères hydratés ont été exposés à des atmosphères de 33, 55, 76, 90 et 100% HR. Les spectres ont été obtenus en transmission.

La structure du spectre du PSU (Figure V.8) est plus fine que celle du PES avec des pics mieux définis. En effet, on trouve un pic vers 3555 cm<sup>-1</sup> et un pic qui se dédouble à 3643 et 3656 cm<sup>-1</sup>. L'épaule à 3400-3500 cm<sup>-1</sup> n'est quasiment pas marquée, alors que aucun épaule n'est visible sur les échantillons exposés aux plus faibles humidités relatives (33 et 55% HR). Sur la Figure V.7 comme sur la Figure V.8, le pic attendu vers 3610-3615 cm<sup>-1</sup> pour caractériser l'eau libre n'est pas observé. Ceci est en accord avec les résultats des simulations (cf. partie V.1) qui montrent que très peu de molécules d'eau sont libres dans ces polysulfones.

L'arrangement de l'eau dans le PSU paraît plus simple que dans le PES. Si l'on prend comme référence l'interprétation des spectres du Kapton<sup>®</sup> hydraté de Musto *et al.*,<sup>77</sup> les caractères liés à la présence de clusters d'eau dans le PSU sont quasi-inexistants.

Si l'on compare les allures des différents spectres obtenus, sans user d'interprétations infondées, on s'aperçoit que l'arrangement des H<sub>2</sub>O est plus ou moins complexe suivant les polymères considérés. Il semble que plus la solubilité de l'eau dans un polymère est importante et plus le spectre est complexe, autrement dit, plus les populations d'eau sont diverses. Le nombre de configurations possibles entre le polymère et l'eau étant limité, cette diversité de populations de molécules d'eau est probablement liée à la diversification des populations d'agrégats d'eau, donc de clusters. Ceci est cohérent avec l'observation faite sur les modèles moléculaires que les polymères hydrophiles présentent les plus fortes populations de molécules d'eau engagées dans des clusters, donc probablement une diversité maximale de populations d'H<sub>2</sub>O.



---

# Chapitre VI: Calcul de la solubilité par DM

---



### VI.1. Effet de l'eau sur la solubilité des gaz

Les solubilités du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), du dioxygène (O<sub>2</sub>), de l'hélium (He) et du diazote (N<sub>2</sub>) ont été calculées en utilisant la technique appelée ici EVMS (cf. partie III.1.2).

Les paramètres des modèles moléculaires utilisés sont les suivants :

- CO<sub>2</sub> :<sup>300</sup>

$d_{C-O} = 1,163 \text{ \AA}$	$\theta_{O-C-O} = 180^\circ$
$\sigma_C = 2,7918 \text{ \AA}$	$\varepsilon_C/k_B = 28,845 \text{ K}$
$\sigma_O = 3,0000 \text{ \AA}$	$\varepsilon_O/k_B = 82,656 \text{ K}$
$q_c = 0,58880 \text{ e}$	$q_o = -0,29440 \text{ e}$

- O<sub>2</sub> :<sup>301</sup>

$d_{O-O} = 1,0166 \text{ \AA}$	$\sigma = 3,0900 \text{ \AA}$	$\varepsilon/k_B = 43,660 \text{ K}$
--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------

- N<sub>2</sub> :<sup>302</sup>

$d_{N-N} = 1,0980 \text{ \AA}$	$\sigma = 3,3100 \text{ \AA}$	$\varepsilon/k_B = 37,320 \text{ K}$
--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------

- He :<sup>303</sup>

$\sigma = 2,6282 \text{ \AA}$	$\varepsilon/k_B = 6,030 \text{ K}$
-------------------------------	-------------------------------------

Le côté des sous-cellules utilisées est  $d_{grid} = 0,5 \text{ \AA}$ . Le rayon  $w_{cut}$  permettant de définir le volume exclu (cf. partie III.1.2) est optimisé sur chaque système. La variation de ce paramètre entre les différentes matrices d'insertion est faible, mais dépend de la nature de la molécule pour laquelle est effectué le test. Ainsi, en moyenne les rayon  $w_{cut}$  optimisés sont :

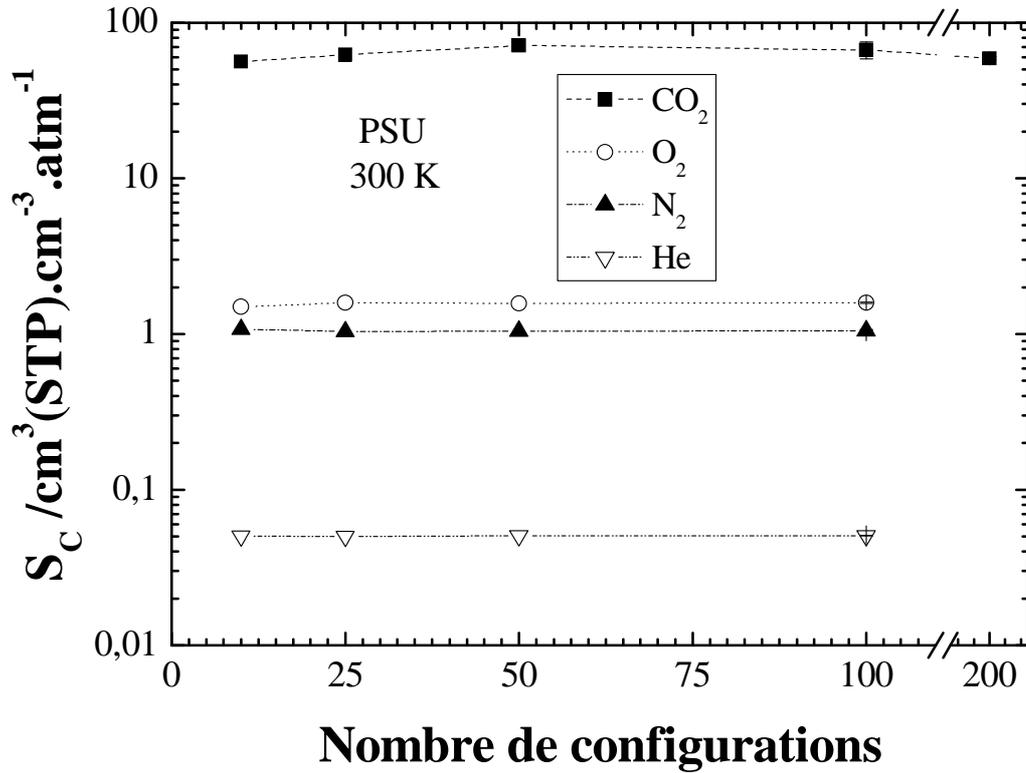
$r_{CO_2} \sim r_{O_2} \sim 2,4 \text{ \AA}$  pour le  $CO_2$  et l' $O_2$  ;  $r_{N_2} \sim 2,5 \text{ \AA}$  pour le  $N_2$  ;  $r_{He} \sim 2,1 \text{ \AA}$  pour l'He. Dans la littérature, la solubilité  $S$  est souvent rapportée à travers le coefficients de diffusion  $S_C$  en  $cm^3(STP)$  de pénétrants par  $cm^3$  de polymère. La relation entre  $S$  et  $S_C$  est :

$$S_c = \frac{ST^0}{Tp^0} \quad (\text{eq.VI.1})$$

Avec  $p^0$  et  $T^0$  les pression et température dans des conditions standards.

Et  $T$  la température à laquelle est effectué le test.

La Figure VI.1 présente les résultats du calcul des coefficients de solubilité  $S_C$  des différents gaz dans le PSU sec à 300 K, obtenus en faisant 0,3 insertions par  $\text{\AA}^3$  sur un nombre de configurations de la matrice PSU variable.

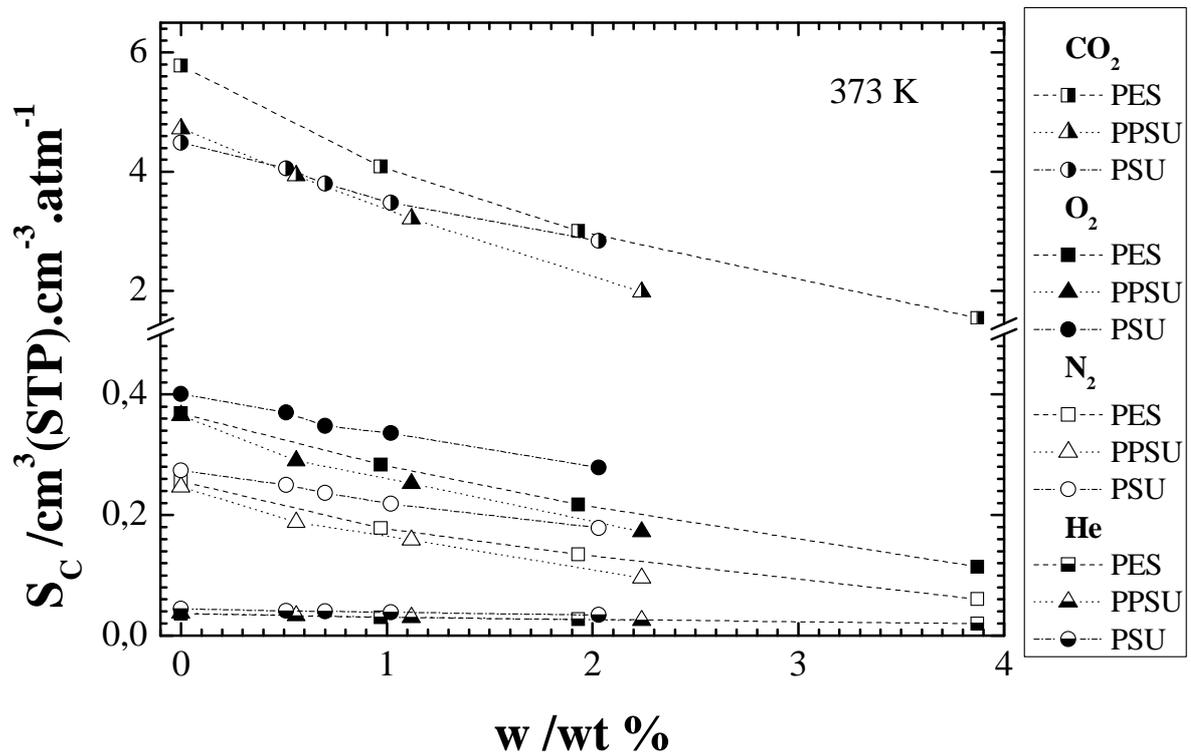


**Figure VI.1.** Variation des coefficients de solubilité  $S_C$  du CO<sub>2</sub>, du O<sub>2</sub>, du N<sub>2</sub> et du He en fonction du nombre de configurations de PSU sec à 300 K utilisées dans le calcul d'insertion EVMS. Calcul effectué avec 0,3 insertions/Å<sup>3</sup>.

On s'aperçoit que la valeur de  $S_C$  obtenue par le calcul d'EVMS est stable sur les nombres de configurations étudiés. Ainsi, la convergence des tests d'EVMS est atteinte en effectuant le test sur peu de configurations. Les résultats suivants portant sur la solubilité des gaz, seront ainsi les moyennes de 5 tests identiques effectués sur 200 configurations pour le CO<sub>2</sub>, et 100 configurations pour les autres gaz. Les modèles de polysulfones étant ~3 fois plus grand que les modèles de PMDA-ODA, 1 insertion/Å<sup>3</sup> sera effectuée sur les systèmes de PMDA-ODA, et 0,3 insertions/Å<sup>3</sup> pour les systèmes de polysulfones. Les durées de calcul dans les systèmes de PMDA-ODA sont de ~1,5 h pour le CO<sub>2</sub>, ~0,5 h pour les autres gaz.

Dans les systèmes de polysulfones, ces temps de calcul sont de ~6 h pour le CO<sub>2</sub> et ~1 h pour les autres gaz.

Des tests d'insertion EVMS ont été réalisés sur des systèmes de polymères avec différentes teneurs massiques en eau  $w$  afin de suivre l'évolution de la solubilité des gaz en fonction de  $w$ . La Figure VI.2 rapporte les résultats de ces tests.



**Figure VI.2.** Variation des coefficients de solubilité  $S_C$  des gaz dans le PES, le PPSU et le PSU, en fonction de la teneur massique en eau  $w$  des polymères à 373 K. Les erreurs standard sont inférieures à la taille des symboles utilisés.

Les erreurs standard sur les moyennes sont très faibles, ce qui atteste de la bonne répétitivité des tests d'EVMS sur les gaz. Même si les tests d'EVMS sont effectués à 373 K et que les solubilités sont mesurées expérimentalement à 308 K, les valeurs moyennes de  $S_C$  sur les polymères secs, montrées sur la Figure VI.2 sont supérieures à celles rapportées

expérimentalement (cf. Tableaux I.4 et I.8). Par contre, les tests d'EVMS nous permettent de confirmer que l'ordre de solubilité des gaz dans ces polymères :  $S_{CO_2} > S_{O_2} > S_{N_2} > S_{He}$ .

Que ce soit expérimentalement,<sup>46,304-306</sup> ou par l'intermédiaire de la dynamique moléculaire,<sup>221,248</sup> il a déjà été rapporté dans la littérature que les solubilités du O<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub> dans divers polymères, diminuent lorsque la teneur massique en eau dans ces polymères augmente. Les résultats de nos tests sont donc qualitativement en accord avec la littérature. Nous observons également la diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> et de l'He, bien que cette dernière soit peu évidente en raison de l'échelle utilisée sur la Figure VI.2. Certains auteurs proposent que les gaz interagissent plus fortement avec le polymère qu'avec l'eau, d'où une diminution de la solubilité lorsque la quantité d'eau dans le polymère augmente.<sup>248</sup> D'autres on bâtit leur raisonnement en considérant que la solubilité des gaz était directement liée au volume libre.<sup>46,221,304</sup> Ainsi, il a été proposé que l'eau occupe le volume libre du polymère entraînant de ce fait la diminution de la solubilité des gaz.<sup>221,304</sup> D'autres auteurs ont mis en avant la plastification du polymère par l'eau qui conduit à « la diminution du volume libre statique » des polymères, volume responsable de la solubilité des gaz.<sup>46</sup> Seuls les travaux de Gavara *et al.* sur le nylon 6 montrent que la solubilité du O<sub>2</sub> diminue pour des activités de l'eau,  $a$ , comprises entre 0 et 0,5, puis augmente pour  $a > 0,5$ .<sup>307</sup> Les auteurs expliquent ces résultats par la compétition entre l'eau et le dioxygène afin d'occuper les « sites actifs » du polymère aux faibles activités, puis par la présence de clusters d'eau qui entraînent des réarrangements de chaîne dans le polymère aux fortes activités, et ainsi une augmentation de la solubilité. Cette interprétation entre en désaccord avec nos précédentes observations (parties IV.1 et V.1). En effet, nous observons une quantité croissante de clusters d'eau avec  $w$  dans nos modèles, sans toutefois observer d'augmentation de la solubilité du dioxygène.

## VI.2. Calcul de la solubilité de l'eau dans les polymères

### VI.2.1. Solubilité dans les modèles secs

Des tests EVMS d'insertion de particule ont été réalisés sur 900 configurations des modèles de PMDA-ODA, de PSU, PPSU et PES secs à 300 K et 373 K. Comme pour les calculs de solubilité des gaz, 1 insertion/Å<sup>3</sup> ont été réalisées sur les modèles de PMDA-ODA, et 0,3 insertion/Å<sup>3</sup> sur les modèles de polysulfones. Les paramètres optimisés  $w_{cut}$  sont compris entre 1,9 et 2,2 Å, ce qui conduit à exclure ~65 à 85% du volume des modèles. Les résultats rapportés ici sont moyennés sur dix tests indépendants effectués dans les mêmes conditions.

Trois modèles moléculaires d'eau ont été utilisés afin de calculer la solubilité de l'eau dans les polymères secs. Le modèle SPC/E est reconnu pour reproduire assez précisément les propriétés de l'eau liquide. Il est évident que l'environnement de l'eau dans les polymères est différent de celui de l'eau dans l'eau liquide. Ainsi, deux autres modèles moléculaires de l'eau ont été utilisés. Le premier est le modèle SPC qui ne diffère du modèle SPC/E que par les charges portées par les atomes.<sup>308</sup> Le second modèle utilisé, désigné « SPC<sub>vap</sub> », dérive du modèle SPC/E, mais les charges portées par les atomes ont été calculées de sorte que le moment dipolaire  $\mu$  de cette molécule soit égal au moment dipolaire d'une molécule d'eau isolée, *i.e.* 1,855 D.<sup>309</sup> Les charges portées par les hydrogènes ( $q_H$ ) et l'atome d'oxygène ( $q_O$ ) dans les différents modèles, ainsi que le moment dipolaire  $\mu$  qu'elles impliquent sont :

- Modèle SPC/E :<sup>291</sup>

$$\left. \begin{array}{l} q_H = 0,4238 \text{ e} \\ q_O = -0,8476 \text{ e} \end{array} \right\} \mu = 2,351 \text{ D}$$

- Modèle SPC :<sup>308</sup>

$$\left. \begin{array}{l} q_H = 0,41 \text{ e} \\ q_O = -0,82 \text{ e} \end{array} \right\} \mu = 2,274 \text{ D}$$

- Modèle « SPC<sub>vap</sub> » :

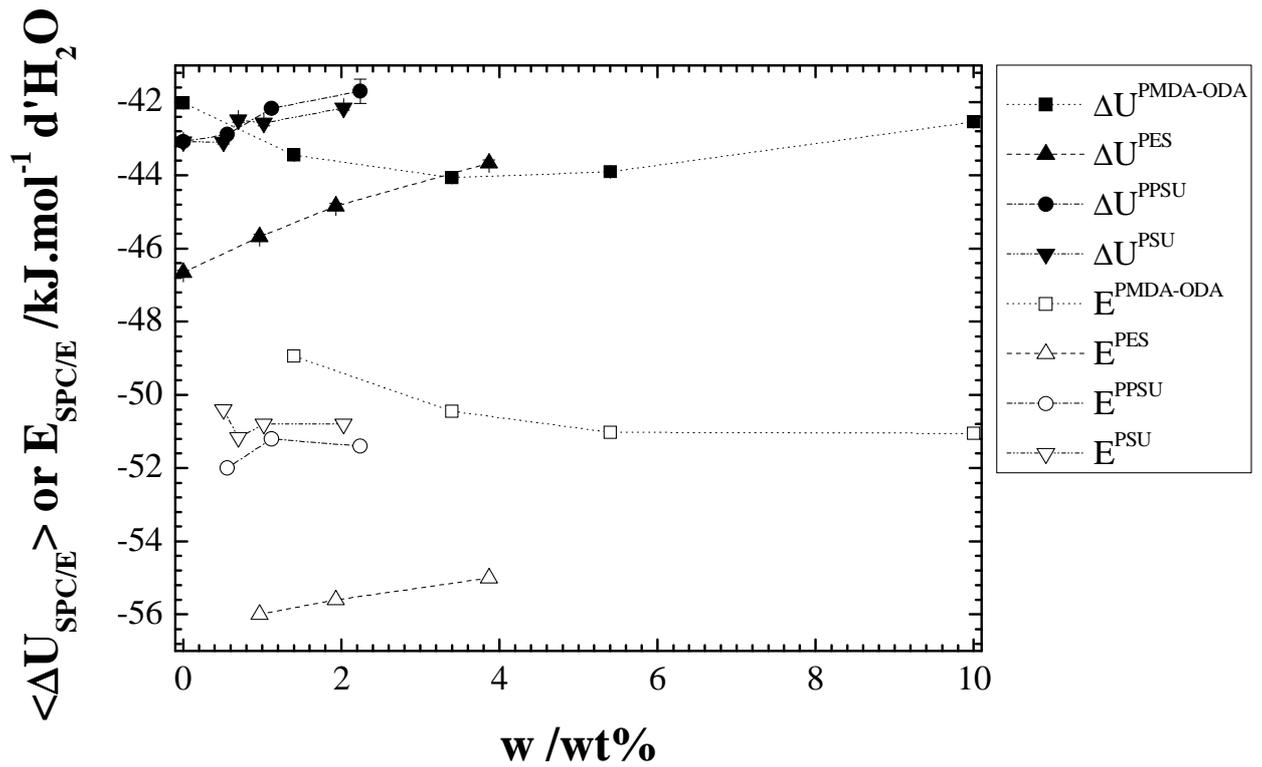
$$\left. \begin{array}{l} q_H = 0,3345 \text{ e} \\ q_O = -0,6690 \text{ e} \end{array} \right\} \mu = 1,855 \text{ D}$$

Afin d'avoir un renseignement sur la pertinence des tests d'insertions effectués dans nos systèmes, il est opportun de comparer plusieurs propriétés entre ces insertions et les molécules d'eau effectivement présentes dans les systèmes lors des simulations (cf. parties IV.1 et V.1) : l'énergie d'interaction et les distributions radiales intermoléculaires.

Ainsi, nous pouvons dans un premier temps comparer l'énergie potentielle moyenne d'insertion,  $\langle \Delta U \rangle$ , pondérée par le facteur de Boltzmann, avec l'énergie moyenne d'interaction  $E$  d'une molécule d'eau dans le polymère.

$$\langle \Delta U \rangle = \left\langle \Delta U \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) \right\rangle \quad (\text{eq.VI.2})$$

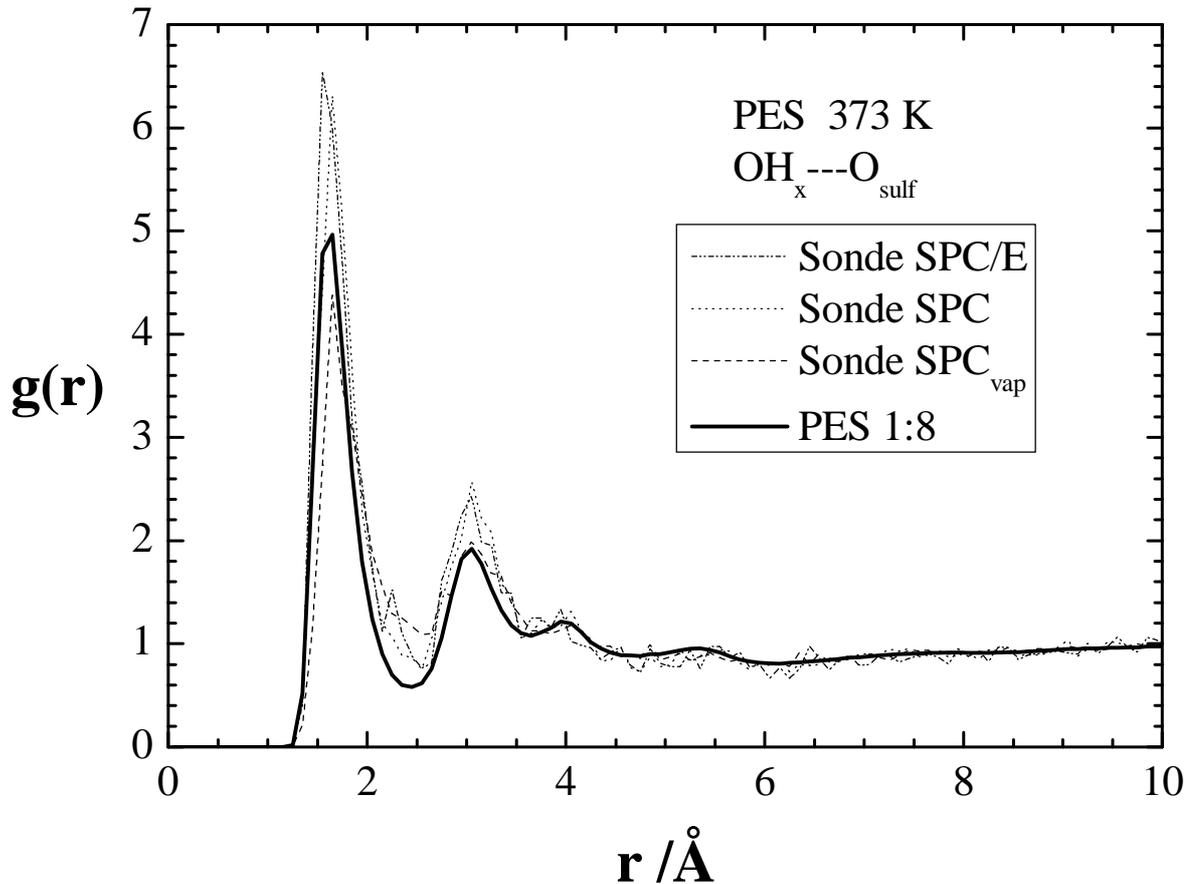
La Figure VI.3 rapporte  $\langle \Delta U \rangle$  obtenue lors des tests d'insertion de molécules SPC/E, ainsi que les énergies d'interactions  $E$  des molécules d'eau lors des simulations en fonction du taux massique d'eau dans les modèles. Etant donné qu'aucune simulation de système hydraté n'a été réalisée avec les modèles SPC et « SPC<sub>vap</sub> » de l'eau, nous ne ferons pas de comparaison pour ces modèles d'eau.



**Figure VI.3.** Energie potentielle moyenne d'insertion d'une mole d'eau SPC/E  $\langle \Delta U_{SPC/E} \rangle$ , pondérée par le facteur de Boltzmann (cf. éq.VI.2), et énergie moyenne d'interaction  $E_{SPC/E}$  d'une mole d'eau SPC/E lors des simulations dans les modèles de PMDA-ODA et de polysulfones en fonction de leur teneur en eau  $w$ .

Sur la Figure VI.3, il apparaît que les énergies d'interactions  $E_{SPC/E}$  dans les différents modèles de polymères, n'ont pas la même dépendance vis-à-vis de la teneur en eau des modèles. Ainsi,  $E_{SPC/E}$  est stable dans le PSU et le PPSU, mais diminue dans le PMDA-ODA et augmente dans le PES. On constate que ces tendances ne sont pas quantitativement reproduites sur  $\langle \Delta U_{SPC/E} \rangle$  alors que l'on s'attend à ce que  $\langle \Delta U_{SPC/E} \rangle$  soit représentative de l'énergie moyenne d'une molécule d'eau ajoutée à un système pour une teneur en eau donnée, et donc fixe la pente de  $E_{SPC/E}$ . On constate également un écart systématique entre les valeurs de  $\langle \Delta U_{SPC/E} \rangle$  et  $E_{SPC/E}$ . Cet écart est différent suivant les matrices polymères.  $\langle \Delta U_{SPC/E} \rangle > E_{SPC/E}$  indiquent un sous-échantillonnage des insertions « favorables » lors des tests d'insertion EVMS.

Il est également possible de comparer les distribution radiales de l'eau SPC/E présente dans le polymère avec les distributions radiales  $g(r)$  des insertions pondérées par le facteur de Boltzmann. La Figure VI.4 compare le  $g(r)$  entre les hydrogènes des molécules d'eau SPC/E et les oxygènes sulfone ( $O_{\text{sulf}}$ ) obtenu lors de la simulation du systèmes PES 1:8 (cf. partie V.1), et les distributions  $g(r)$  obtenues lors des insertions entre les hydrogènes des sondes insérées et les  $O_{\text{sulf}}$  du PES sec.

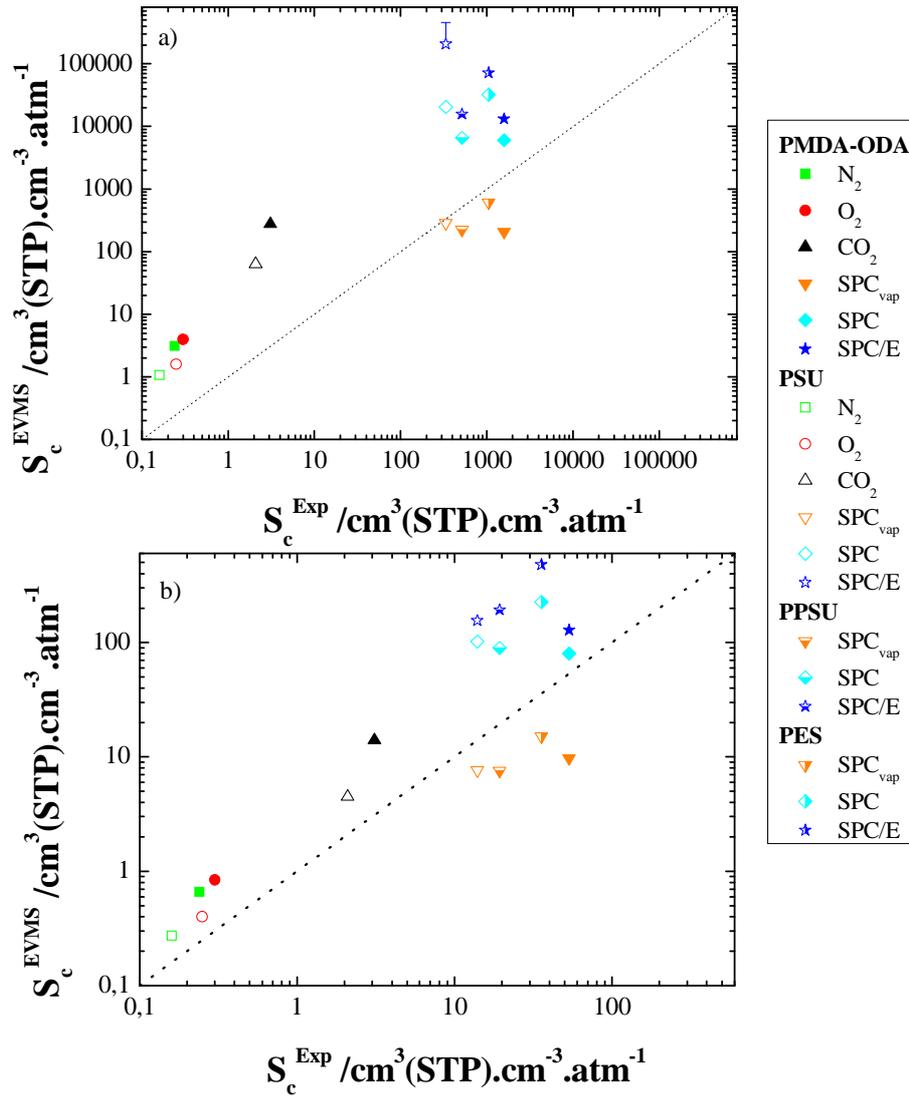


**Figure VI.4.** Fonctions de distributions radiales  $g(r)$ , pondérées par le facteur de Boltzmann, obtenues lors des tests d'insertion EVMS entre les hydrogènes des sondes et les  $O_{\text{sulf}}$  du PES sec à 373 K. Les résultats sont rapportés pour les sondes SPC/E, SPC et « SPC<sub>vap</sub> » et sont moyennés sur 10 tests indépendants. La fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les hydrogènes de l'eau SPC/E et les  $O_{\text{sulf}}$  dans le PES 1:8 (cf. partie V.1) est également rapportée pour comparaison.

Les  $g(r)$  montrés sur la Figure VI.4 pour les sondes reproduisent qualitativement le  $g(r)$  observé lors des simulations de polymères hydratés, et ce, quelque soit le modèle de la sonde. Pourtant, les fonctions de distributions radiales obtenues lors des essais d'insertion sont bruitées, ce qui dénote de problèmes statistiques au cours des tests. Ces observations sont en accord avec les différences précédemment montrées sur la Figure VI.3 entre  $\langle \Delta U_{\text{SPC/E}} \rangle$  et

$E_{SPC/E}$ . Malgré les problèmes de convergence des tests d'insertion EVMS, nous avons utilisé cette technique afin de calculer la solubilité de l'eau dans les polymères.

La Figure VI.5 montre les coefficients de solubilité  $S_C^{EVMS}$  obtenus lors des tests d'insertion EVMS sur les modèles de polymères secs à 300 et 373 K, en fonction des coefficients de solubilité déterminés expérimentalement  $S_C^{Exp}$  pour le N<sub>2</sub>, l'O<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> et l'eau. Pour les gaz, les coefficients de solubilité expérimentaux ont été relevés dans la littérature (Tableaux I.4 et I.8) pour 308 K. Pour l'eau,  $S_C^{Exp}$  est calculé par l'équation VI.1 à partir de la teneur massique en eau à saturation mesurée dans les parties IV.2.1 et V.2.1 à 297 et 373 K.



**Figure VI.5.** Coefficients de solubilité  $S_c^{EVMS}$  moyennés sur 5 tests d'insertion EVMS pour les gaz et 10 tests pour les modèles d'eau sur les modèles de polymères secs à a) 300 K et b) 373 K, en fonction des coefficients de solubilité moyens  $S_c^{Exp}$  déterminés expérimentalement à 308 K pour les gaz (cf. Tableaux I.4 et I.8), et mesurés à 297 et 373 K pour l'eau (cf. parties IV.2.1 et V.2.1). Les erreurs standard ne sont rapportées que lorsque leur taille est supérieure à celle des symboles utilisés. La ligne en pointillés matérialise l'égalité  $S_c^{EVMS} = S_c^{Exp}$ .

Sur la Figure VI.5, nous pouvons voir que quelle que soit la température du test d'insertion EVMS (300 ou 373 K), *i.e.* supérieure ou inférieure à la température des mesures

expérimentales sur les gaz (308 K), nous surestimons toujours les solubilités des gaz. Cela peut être imputé aux modèles de gaz utilisés, et ainsi aux incertitudes de modélisation des interactions gaz-polymère. Une autre raison pourrait venir du fait que les tests d'insertion EVMS sont réalisés sur des modèles secs, *i.e.* sans qu'aucune autre molécules de gaz ne soit présente dans le système, alors que les mesures expérimentales sont effectuées à une teneur en gaz non nulle. La présence d'une concavité négative aux faibles activités sur les isothermes de sorption des gaz dans les polymères indique en effet une solubilité plus élevée aux faibles activités.

Il est également vrai que les échantillons générés par DM sont jeunes et non vieilli physiquement. Cela dit, nos travaux ne nous permettent pas de juger de l'impact réel du vieillissement physique sur la solubilité.

Nous observons également sur la Figure VI.5 que  $S_C^{Exp}$  de l'eau diminue fortement quand la température augmente de 297 à 373 K. Cette tendance est assez bien reproduite sur  $S_C^{EVMS}$ .

L'utilisation de différents modèles d'eau dans les tests d'insertion conduit à des résultats très différents. Ainsi, la solubilité de l'eau est toujours surestimée avec les modèles SPC/E et SPC, alors qu'elle est sous estimée avec le modèle « SPC<sub>vap</sub> ». Les différences entre  $S_C^{Exp}$  et  $S_C^{EVMS}$  peuvent également s'expliquer par l'imprécision des interactions eau-polymère. Johansson *et al.*, dans des simulations de Monte Carlo de systèmes polyéthylène-eau dans l'ensemble de Gibbs, ont déjà rapporté l'influence du modèle de l'eau sur sa solubilité.<sup>241</sup> Ainsi, ils trouvent un bon accord avec les mesures expérimentales lorsqu'ils utilisent le modèle SPC de l'eau en modifiant légèrement les lois de mélange de Lorentz et Berthelot :  $\epsilon_{ij} = 1.3\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$ . Ils montrent également que la solubilité de l'eau peut dépendre de la taille des chaînes des modèles moléculaires.<sup>241</sup> Pour les polysulfones, nous travaillons toutefois avec des longueurs de chaîne semblables aux longueurs de chaîne utilisées expérimentalement.

Nous avons montré dans les parties précédentes toute la précision des modèles moléculaires des polymères secs. Dans de telles conditions, il est possible d'envisager d'exploiter les résultats de solubilité de l'eau dans nos modèles afin de trouver le modèle moléculaire de l'eau qui permet de modéliser au mieux les interactions eau-polymère. Cela donne donc une première information sur l'état de l'eau dans le polymère. Les rapports entre

$S_c^{Widom}$  et  $S_c^{Exp}$  peuvent nous apporter cette information. Ainsi,  $\left(\frac{S_c^{EVMS}}{S_c^{Exp}}\right)_{SPC/E}^{PMDA-ODA} \sim 2,5$  et

$\left(\frac{S_c^{EVMS}}{S_c^{Exp}}\right)_{SPC_{vap}}^{PMDA-ODA} \sim 0,2$  signifient que dans le PMDA-ODA, le modèle SPC/E de l'eau est plus

représentatif de l'état réel de l'eau dans le polymère que le modèle SPC<sub>vap</sub>. Or le modèle SPC/E est connu pour reproduire les propriétés de l'eau à l'état liquide. Ainsi, l'état de l'eau dans le PMDA-ODA serait plus proche de celui de l'eau liquide que de celui d'une molécule

isolée. Au contraire, dans le PSU,  $\left(\frac{S_c^{EVMS}}{S_c^{Exp}}\right)_{SPC/E}^{PMDA-ODA} \sim 10$  et  $\left(\frac{S_c^{EVMS}}{S_c^{Exp}}\right)_{SPC_{vap}}^{PMDA-ODA} \sim 0,5$  signifient

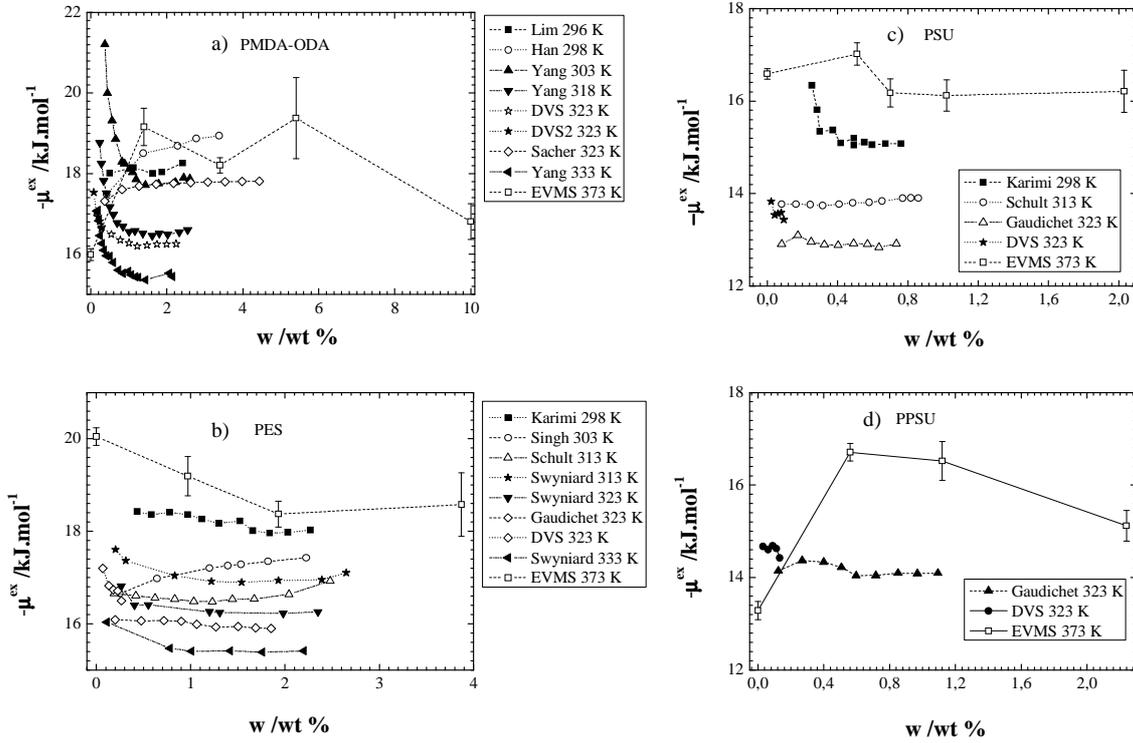
que le modèle d'eau le plus adapté dans le PSU est le modèle SPC<sub>vap</sub>. Il est intéressant de rapporter ces remarques aux observations précédentes quant à la taille et à la quantité de clusters d'eau dans ces polymères (cf. parties IV.1 et V.1). Nous avons observé que les clusters étaient plus grands et plus nombreux dans le PMDA-ODA que dans le PSU. Cela est en accord avec le fait que le modèle SPC/E de l'eau donne une solubilité plus proche de la solubilité expérimentale que le modèle SPC<sub>vap</sub> dans le PMDA-ODA, alors que nous constatons l'inverse pour le PSU dans lequel l'eau a beaucoup moins tendance à se trouver sous la forme de cluster.

Ainsi, si cette analyse n'est peut-être pas quantitative, elle peut fournir une information qualitative quant à l'état de l'eau dans les matrices de polymères.

### VI.2.2. Solubilité en fonction de la teneur en eau

Les tests d'insertion EVMS ont été réalisés sur des modèles hydratés à 373 K. Les molécules d'eau présentes dans les modèles sont des molécules SPC/E. Afin de conserver une certaine cohérence avec les interactions eau-polymère, tous les tests sont réalisés avec comme sonde une molécule d'eau SPC/E. Comme précédemment, chaque test est effectué sur 900 configurations de modèle hydraté avec 1 insertion/Å<sup>3</sup> pour le PMDA-ODA et 0,3 insertion/Å<sup>3</sup> pour les polysulfones. Les résultats présentés sont les moyennes de 10 tests avec leurs erreurs standard. Le paramètre  $w_{cut}$  optimisé est de 1,9 Å pour les différents systèmes, et permet d'exclure ~65% du volume des modèles.

La Figure VI.6 présente les potentiels chimiques en excès ( $\mu^{ex}$ ) calculés sur les modèles de PMDA-ODA, PES, PPSU et PSU à 373 K à différents taux d'hydratation. Sont également rapportés les isothermes de sorption relevées dans la littérature (cf. parties I.2.1.b et I.2.2.b pour les détails).



**Figure VI.6.** Potentiels chimiques en excès de l'eau dans les polymères  $\mu^{ex}$ , obtenus par le test d'insertion EVMS dans les modèles moléculaires à différents teneurs massiques en eau  $w$ , et obtenus à partir des isothermes expérimentales de sorption établies dans cette thèse (DVS 50°C) ou relevées dans la littérature (cf. partie I.2.1.b pour la conversion) pour le a) PMDA-ODA b) PES c) PPSU d) PSU.<sup>47,60,116,137,143,147,165,169,187</sup> Le modèle d'eau utilisé lors des tests d'insertion est le modèle SPC/E. Les résultats notés « EVMS 373 K » sont les moyennes de 10 tests avec leurs erreurs standard.

Sur la Figure VI.6, on s'aperçoit en regardant les déterminations expérimentales de  $\mu^{ex}$ , que plus la température est élevée et plus  $\mu^{ex}$  est faible. Les tests d'insertion EVMS ayant été réalisés sur des systèmes à 373 K, les valeurs de  $\mu^{ex}$  ainsi déterminées (notées « EVMS 373 K » sur la Figure VI.6) devraient minorer toutes les données expérimentales, ce qui n'est pas le cas. Ainsi, nous surestimons, dans tous les systèmes étudiés, la solubilité de l'eau dans les polymères. Expérimentalement, il apparaît que dans certains cas la solubilité soit fonction de la teneur en eau dans le polymère. Ainsi, comme on peut le voir sur le graphe a) de la Figure

VI.6,  $\mu^{ex}$  est très élevé aux faibles activités, puis se stabilise à une valeur quasi-constante. Nous ne parvenons pas à retrouver cette tendance par le test d'insertion EVMS. On peut également noter l'importance des erreurs standard des points déterminés par cette méthode. Malgré la prise en compte de 900 configurations du modèle moléculaire avec 1 (pour le PMDA-ODA) et 0,3 (pour le PES, le PPSU et le PSU) insertion/Å<sup>3</sup> lors du test, il apparaît évident que nous sommes confrontés à un problème de répétitivité.

Pour conclure, il apparaît que le test d'insertion EVMS ne permet pas d'obtenir une bonne répétitivité des résultats pour le calcul de la solubilité de l'eau. De plus, nous avons vu qu'au-delà du choix de la méthode de calcul de la solubilité, le choix du modèle moléculaire de l'eau à utiliser est primordial. Le test d'insertion EVMS étant assez rapide, il pourrait permettre d'identifier le « meilleur » modèle d'eau à considérer pour modéliser un polymère hydraté ou calculer la solubilité de l'eau dans un polymère donné. L'emploi d'une méthode plus élaborée pour le calcul de la solubilité serait envisagé dans un second temps. L'obtention de résultats répétables avec le modèle SPC<sub>vap</sub> nous conduit à envisager une méthode hybride insertion EVMS/intégration thermodynamique, comme une des techniques à approfondir.



---

# Conclusion générale

---



La thèse s'est articulée autour de trois axes de travail :

- L'étude de l'arrangement de l'eau par dynamique moléculaire.
- L'étude de l'absorption de l'eau par des moyens expérimentaux afin de confronter ces résultats aux résultats de DM.
- Le calcul de la solubilité de l'eau en DM.

Le premier axe de travail a conduit dans un premier temps à la validation de 4 modèles moléculaires de polymères secs : le PMDA-ODA, le PES, le PPSU et le PSU. Les conformations initiales des chaînes de ces modèles ont été générées en utilisant la méthode hybride PMC-DM. Les propriétés structurales et macroscopiques des modèles secs étant proches de celles mesurées expérimentalement, ces modèles sont représentatifs des polymères. L'étude des systèmes hydratés a été réalisée sur des simulations de ~5 ns à 373 K de systèmes (polymère + eau SPC/E) avec différentes teneurs en eau. Le gonflement des polymères avec la prise en eau a ainsi pu être suivi sur les modèles.

L'arrangement de l'eau a été étudié à partir des liaisons hydrogène formées entre les molécules d'eau et les différents sites hydrophiles dans les polymères hydratés. Ces sites sont les atomes d'oxygène, que ce soient des oxygènes du polymère mais aussi des oxygènes de molécules d'eau. Des différences d'hydrophilie entre ces différents sites ont été observées. La majorité des molécules d'eau sont liées à deux sites hydrophiles par l'intermédiaire de leurs deux hydrogènes. Elles forment ainsi ce que nous avons appelé des « ponts ». La proportion d'H<sub>2</sub>O qui forment des ponts varie d'un polymère à l'autre, mais varie peu avec le teneur en eau dans les systèmes, du moins sur la gamme de concentrations considérée. Ces ponts sont formés entre deux sites du polymère, un site du polymère et un oxygène d'une H<sub>2</sub>O voisine, ou entre deux oxygènes d'H<sub>2</sub>O voisines. Les ponts entre sites du polymère sont très majoritairement des ponts entre sites de deux chaînes différentes. Des clusters d'eau (ou agrégats d'eau) ont été observés dans les polymères, bien que la taille des clusters et la

proportion d'H<sub>2</sub>O engagées dans des clusters soit différente d'un polymère à l'autre. Ainsi, nous avons constaté dans nos modèles que la propension à former des clusters était plus importante dans le PMDA-ODA que dans le PES, qui a lui-même une propension plus importante que le PPSU et le PSU. Nous retrouvons ici la classification des polymères étudiés par solubilité de l'eau décroissante. Des investigations supplémentaires sont toutefois nécessaires avant d'établir une quelconque relation entre la propension à former des clusters, et la solubilité de l'eau. La géométrie de ces clusters, étudiée à partir de leur rayon de gyration moyen, est plus ouverte que sphérique, et est identique dans les 4 matrices de polymères étudiées. Il apparaît évident ici, que les interactions eau-eau dans les polymères ne peuvent pas être négligées lorsque l'on étudie l'arrangement des molécules d'eau dans un polymère. Or, leur non prise en compte a souvent guidé les raisonnements par le passé.

La comparaison du nombre d'H<sub>2</sub>O présentes dans nos systèmes pour les teneurs en eau correspondant à la saturation expérimentale des polymères, et le nombre de sites hydrophiles ou le nombre de ponts visités au cours des simulations, montre qu'il est impossible d'associer de manière directe la solubilité de l'eau dans les polymères avec le nombre de sites ou de ponts accessibles. Etant donné la mobilité quasi-nulle du polymère au cours de nos simulations, il paraît peu crédible de justifier les importantes différences entre sites visités ou ponts visités et H<sub>2</sub>O effectivement absorbées à saturation, avec la formation et la destruction permanente de sites ou de ponts accessibles. L'étude de l'arrangement des H<sub>2</sub>O dans les différentes matrices polymères montre donc toute la difficulté de quantifier la saturation en eau d'un polymère à partir de considérations structurales sur le polymère.

La mobilité des H<sub>2</sub>O a également été étudiée à partir des temps de vie des liaisons hydrogène et le déplacement moyen au carré des molécules d'eau (MSD). Toutefois, aucune corrélation entre les temps de vie des liaisons, les MSDs et les coefficients de diffusion de l'eau déterminés expérimentalement n'a pu être proposée. Une étude plus approfondie

permettrait peut-être d'identifier le véritable « facteur limitant » de la diffusion. Nous avons observé que le déplacement de l'eau se fait par sauts de site en site. Des temps de simulation plus long sont requis pour approcher le régime de diffusion d'Einstein, et ainsi déterminer un coefficient de diffusion par nos simulations.

Les modèles moléculaires ont permis de mettre en lumière certains désaccords avec des interprétations expérimentales, notamment au niveau de l'augmentation de la densité des modèles avec la prise en eau, et au niveau de la présence de clusters d'eau dans les modèles.

Ceci nous a conduit à effectuer des mesures expérimentales de densités sur des échantillons exposés à différentes humidité relative, et à modéliser la variation de la densité des polymères à partir d'une nouvelle loi qui considère que la compacité d'un polymère sec est égale à celle d'un polymère hydraté. L'ajout d'eau est modélisé par l'ajout du volume de Van der Waals de l'eau dans le polymère et d'un terme correctif permettant de prendre en compte la formation de liaisons hydrogène. Ce modèle, tout en apportant une information structurale sur le mode de liaison des H<sub>2</sub>O dans le système hydraté, se montre plus correct que les modèles classiques d'additivité des volumes ou de gonflement nul. Des mesures plus précises par colonne de densité sur différents polymères, ainsi que l'optimisation des paramètres utilisés afin d'évaluer le volume de Van der Waals des molécules ou le terme correctif des liaisons hydrogène, devraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette loi de variation.

Des mesures infra rouges sur les polymères hydratés à différents taux, ont montré, sans abuser d'interprétations, que l'arrangement de l'eau dans les polymères est très complexe et que la présence de clusters dans les différents modèles moléculaires n'est pas irrationnelles. On remarque également que les spectres peuvent être classés par ordre décroissant de complexité : Kapton<sup>®</sup>, PES, PPSU, PSU. Cet ordre correspond à la propension des polymères

à accueillir des clusters d'H<sub>2</sub>O. Ces éléments couplés à des mesures bibliographiques en RMN ou mesures diélectriques sur le Kapton<sup>®</sup> notamment, nous ont amené à reconsidérer l'interprétation des isothermes de sorption à partir de la théorie de Zimm et Lundberg.

Le travail entrepris sur les isothermes de sorption du Kapton<sup>®</sup> avec un appareil dédié à cette utilisations (le DVS) a montré que les films de polymère continuaient à absorber de l'eau après plusieurs heures d'exposition, sans parvenir à s'équilibrer. Nous avons interprété ce phénomène par une cinétique de gonflement du polymère plus lente que la diffusion de l'eau. Des analyses mécaniques dynamiques avec des taux de déformations similaires à ceux engendrés par le gonflement du polymère, permettraient de mieux maîtriser cette cinétique.

La précision des mesures DVS ont également permis de mettre en lumière l'existence de concavités négatives sur les isothermes de sorption de certains polymères à très faibles activités ( $a < 0,1$ ). Par le passé, la difficulté d'étude de ce domaine d'activité de l'eau a souvent conduit les auteurs à proposer une linéarité totale des isothermes de sorption. Or la prise en compte ou non de cette concavité remet la plupart du temps en cause les interprétations de ces courbes, et donc les mécanismes d'absorption envisagés.

Enfin, un test d'insertion de particule EVMS a été utilisé afin de juger des possibilités d'application de cette technique à la détermination de la solubilité de l'eau dans les polymères. Dans le cadre préliminaire de cette étude, nous avons pu apprécier l'effet de la présence d'eau dans un polymère sur la solubilité des gaz. Les coefficients des gaz ainsi obtenus sont toutefois supérieurs à ceux mesurés expérimentalement. L'explication la plus probable à cette surestimation est l'imprécision de prise en compte des interactions pénétrant-polymère dans notre démarche. L'aspect primordial du choix du modèle moléculaire du pénétrant lors de ces tests a ensuite été démontré en déterminant la solubilité de l'eau à l'aide de trois modèles d'eau différant seulement par les charges atomiques portées sur les atomes. Il est apparu certaines correspondances entre les modèles moléculaires donnant les coefficients

de solubilité les plus proches de ceux mesurés expérimentalement, et l'état de l'eau dans les polymères. Ainsi, le modèle SPC/E, connu pour reproduire de manière satisfaisante les propriétés de l'eau liquide, donne une valeur de solubilité plus proche de l'expérience dans le PMDA-ODA, *i.e.* le polymère dans lequel les clusters d'eau sont les plus grands et plus nombreux, que le modèle « SPC<sub>vap</sub> » qui a le moment dipolaire d'une molécule d'eau isolée. Ainsi, ces calculs de solubilité peuvent, par l'emploi de modèles moléculaires correspondant à divers états de l'eau, apporter une information qualitative sur la structure de l'eau dans le polymère. Par contre, le test d'insertion EVMS ne s'avère pas assez répétable. Sa convergence est très lente. De ce fait, toute tentative de reproduction d'isotherme de sorption de l'eau est compromise. Une technique hybride plus élaborée insertion EVMS/intégration thermodynamique pourrait mener à plus de précision.



---

# Annexes

---



**1/ Comparaison du séchage dans un four à 120°C et sous une cloche à vide avec plateau chauffant à 120°C.**

**Tableau A-1.** Comparatif des masses obtenues par séchage des échantillons suivant deux modes opératoires différents :  
 - 5h dans un four à 120°C  
 - 2h sous une cloche à vide avec plateau chauffé à 120°C.

L'incertitude de mesure est de  $\pm 0.1$  mg.

Echantillons	m <sub>sec</sub> /mg		Echantillons	m <sub>sec</sub> /mg	
	5h dans un four à 120°C	2h sous cloche à vide à 120°C		5h dans un four à 120°C	2h sous cloche à vide à 120°C
Radel PPSU0	87.6	87.6	Lipp PES0	106.4	106.5
Radel PPSU1	129	128.8	Lipp PES1	85.7	85.8
Radel PPSU2	131.3	131.3	Lipp PES2	88.3	88.4
Radel PPSU3	96.3	96.4	Lipp PES3	88.6	88.7
Radel PES0	130.1	129.9	Lipp PSU0	79.7	X
Radel PES1	119	X	Lipp PSU1	70.8	70.8
Radel PES2	121	120.9	Lipp PSU2	80.4	80.4
Radel PES3	133.9	133.9	Lipp PSU3	77.9	77.8
Udel PSU0	129.6	129.6	Kapton0	76.3	76.2
Udel PSU1	132.3	132.4	Kapton1	77.7	77.7
Udel PSU2	142.2	142.1	Kapton2	71.3	71.3
Udel PSU3	128.1	X	Kapton3	58.9	58.8

Il apparaît que les deux techniques de séchage sont équivalentes.

## 2/ Précision de la DVS.

### Sur les mesures de pourcentages massiques :

Comme établi dans la partie II.2.3.b par l'équation II.3, l'erreur de mesure  $\Delta w$  sur les pourcentages massiques lors des mesures de DVS est donnée par :

$$\Delta w \leq \frac{(2+w)\Delta m}{m_{sec}} \quad (\text{eq.II.3})$$

$m_{sec}$  la masse de l'échantillon sec

$\Delta m = m_{hyd} - m_{sec}$  la masse d'eau

Le Kapton<sup>®</sup>, qui est le polymère le plus hydrophile de l'étude, absorbe au maximum 2,6 wt %. Si nous considérons le cas où  $m_{sec} = 20$  mg (masse généralement utilisé lors des essais de DVS),  $\Delta w \sim 0,001\%$ . L'erreur sur les pourcentages massiques d'eau absorbée est donc négligeable.

### Sur les humidités relatives :

L'humidité relative (HR) dans le DVS est imposée via le flux d'un mélange d'azote et de vapeur d'eau. Le ratio flux sec/flux humide est calculé par un algorithme d'interpolation qui prend en compte l'HR souhaitée et la température. La température joue un rôle de première importance dans la maîtrise de l'HR comme on peut le voir dans l'équation originale de Goff-Gratch (eq.I.17):

$$\begin{aligned} \log P_{sat} = & -7.90298 \left( \frac{T^*}{T} - 1 \right) + 5.02808 \log \left( \frac{T^*}{T} \right) - 1.3816 \cdot 10^{-7} \left( 10^{11.344 \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right)} - 1 \right) \\ & + 8.1328 \cdot 10^{-3} \left( 10^{-3.49149 \left( \frac{T^*}{T} - 1 \right)} - 1 \right) + \log P_{sat}^* \end{aligned} \quad (\text{eq.I.17})$$

Avec

$P_{sat}$  la pression de vapeur saturante (hPa)

$T$  la température absolue (K)

$$T^* = 373,15 \text{ K}$$

$$P_{sat}^* = 1013,25 \text{ hPa}$$

Or l'humidité relative est donnée par l'équation I.16:

$$HR = \frac{P}{P_{sat}} \quad (\text{eq.I.16})$$

Où  $P$  est la pression partielle d'eau.

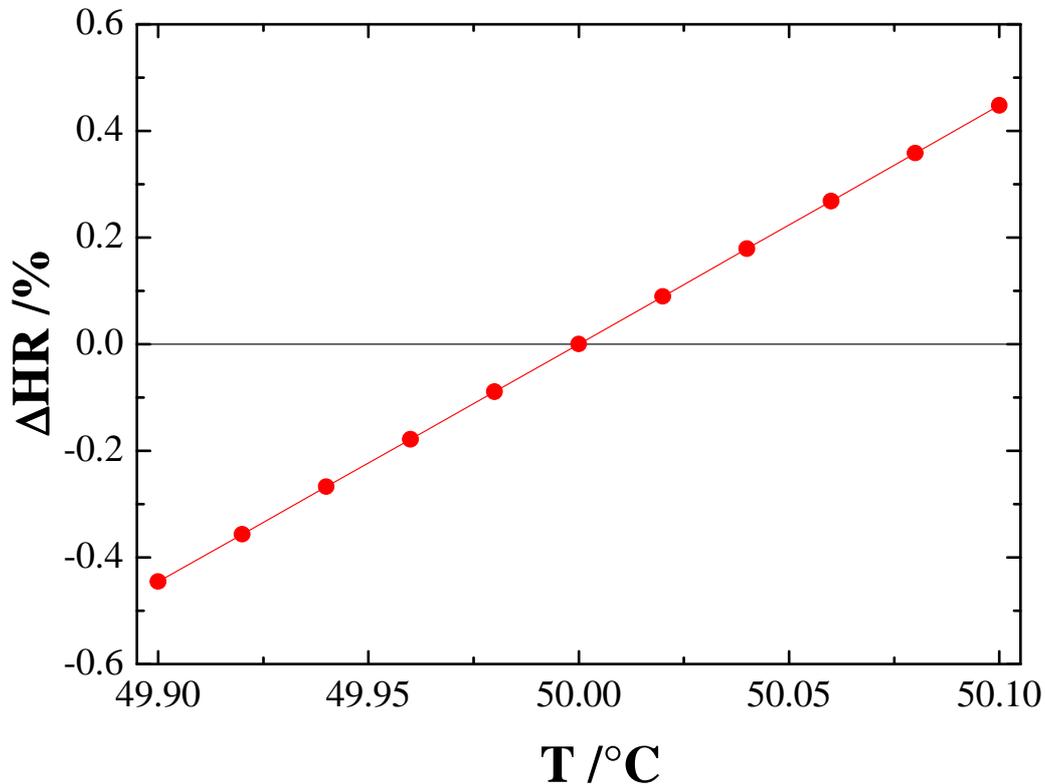
$$\text{Ainsi, } dHR = \frac{1}{P_{sat}} dP - \frac{P}{P_{sat}^2} dP_{sat} \quad (\text{eq.A-1})$$

$$\Delta HR \leq \frac{1}{P_{sat}} \Delta P + \frac{P}{P_{sat}^2} \Delta P_{sat} \quad (\text{eq.A-2})$$

$P$  ne dépend pas de la température  $T$  mais du ratio flux sec/flux humide.

Si on considère seulement l'influence de la température  $T$ ,  $\Delta P$  est nul.

Sur la Figure A-1 est rapportée l'erreur ( $\Delta HR$ ) due à la température (en prenant  $\Delta P = 0$ ) sur une humidité relative de consigne de 90%.



**Figure A-1** Erreur ( $\Delta HR$ ) due à la température sur une humidité relative de consigne de 90%. Calcul à partir de l'équation A-2 en prenant  $\Delta P = 0$ .

La précision de mesure de la température dans le DVS est de  $0.1^\circ\text{C}$ . Cet écart entraîne une erreur de l'ordre de celle des sondes d'humidité Rotronic (cf. partie II.2.3.b). C'est pourquoi nous préférons toujours considérer l'humidité relative mesurée par la sonde dans la chambre où est placée l'échantillon, plutôt que de considérer l'humidité de consigne.

Influence potentielle de la présence de  $\text{N}_2$  lors des essais de DVS :

Le coefficient de solubilité  $S$  de l'azote dans le Kapton<sup>®</sup> est de  $0,24 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$  et celle dans le PSU de  $0,16 \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$  à  $35^\circ\text{C}$  (cf. Tableaux I.4 et I.8). Si on considère une pression totale  $p^{tot}$  de 1 atm dans le DVS, et sachant que l'humidité relative  $HR$

dans le DVS est imposée par un mélange d'azote et de vapeur d'eau, il est possible de calculer la quantité d'azote dans les polymères en fonction du %HR.

$$p^{tot} = p^{N_2} + p^{H_2O}$$

Avec  $p^{N_2}$  la pression partielle d'azote et  $p^{H_2O}$  la pression partielle de vapeur d'eau.

$p_{sat}^{H_2O} = 0,1217211$  atm à 50°C à partir de l'équation de Goff et Gratch (equation I.17)

$$HR = \frac{p^{H_2O}}{p_{sat}^{H_2O}} = \frac{p^{tot} - p^{N_2}}{p_{sat}^{H_2O}} \quad (\text{eq. I.16})$$

$$p^{N_2} = p^{tot} - HR \cdot p_{sat}^{H_2O} \quad (\text{eq.A-3})$$

$$w_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{m_{pol}} \quad (\text{eq.A-4})$$

$w_{N_2}$  la teneur massique en diazote

$m_{N_2}$  la masse de diazote dans le polymère en g

$m_{pol}$  la masse de polymère sec en g

Soit  $V_{N_2}$  le volume de diazote en  $m^3$  dans  $1 \text{ cm}^3$  de polymère.

$$V_{N_2} = \frac{S \cdot p^{N_2} \cdot p^0 \cdot 10^{-6}}{R \cdot T^0} \quad (\text{eq.A-5})$$

$$w_{N_2} = \frac{S \cdot p^{N_2} \cdot p^0 \cdot M_{N_2} \cdot 10^{-6}}{\rho_{pol} \cdot R \cdot T^0} \quad (\text{eq.A-6})$$

Avec l'équation A-3 :

$$w_{N_2} = \frac{S \cdot (p^{tot} - HR \cdot p_{sat}^{H_2O}) \cdot p^0 \cdot M_{N_2} \cdot 10^{-6}}{\rho_{pol} \cdot R \cdot T^0} \quad (\text{eq.A-7})$$

$S$  le coefficient de solubilité du gaz en  $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$

$p^0$  la pression standard (101325,01 Pa)

$T^0$  la température standard (273,15 K)

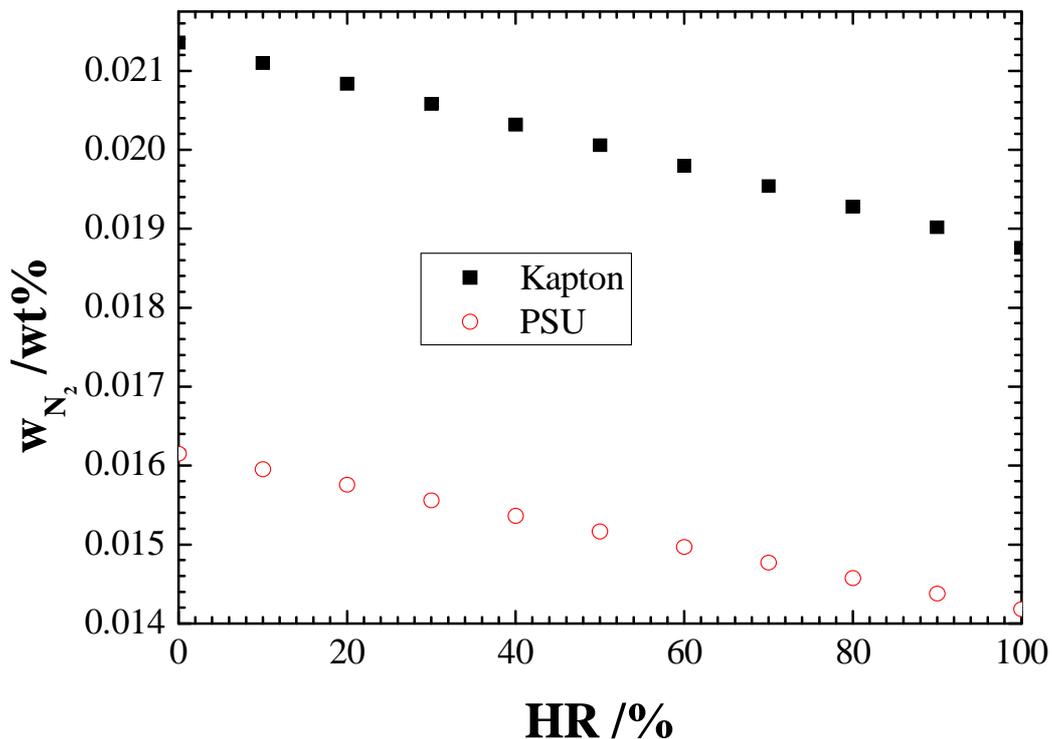
$R$  la constante des gaz parfait (8,314 g.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\rho_{pol}$  la densité du polymère (en g.cm<sup>-3</sup>)

$M_{N_2}$  la masse molaire du diazote (28 g.mol<sup>-1</sup>)

Le facteur  $10^{-6}$  intervient pour passer d'un volume de N<sub>2</sub> en cm<sup>3</sup> à un volume en m<sup>3</sup>.

La Figure A-2 montre la teneur massique du Kapton<sup>®</sup> et du PSU en N<sub>2</sub> en fonction de l'HR imposée. Les calculs sont effectués à partir de l'équation A-7 et des données de la littérature rapportées dans la partie I.2 de la thèse. Ce calcul n'est toutefois qu'une estimation car il est effectué à partir des solubilités du diazote à 35°C pour un essai de DVS à 50°C.



**Figure A-2.** Teneur massique en diazote du Kapton® et du PSU en fonction de l'humidité relative imposée lors d'un essai de DVS à 50°C.

On voit que la masse de  $N_2$  dans le polymère ne varie que de  $\sim 0.002\%$  sur tout le domaine d'HR. Ainsi, l'influence sur les masses d'eau mesurées est au maximum de  $\sim 0.002\%$  quand on passe de  $HR = 0$  à  $HR = 0.9$ . Quand on fait des paliers de 10 en 10% HR, il faudrait donc ajouter  $\sim 0.0002\%$  sur la masse de prise en eau mesurée.

La teneur en eau du PSU à  $HR = 1$  est  $\sim 0.7\%$ . L'isotherme de sorption étant considérée comme linéaire, la prise d'eau par palier de 10% HR est de  $\sim 0.07\%$ . Le pourcentage d'erreur sur un palier introduit par la non prise en compte du changement de masse de  $N_2$  dans le polymère est donc  $e = 100 \times 0.0002 / 0.07 \sim 0.3\%$ .

**L'influence de la présence de  $N_2$  dans le polymère au cours des mesures de prise d'eau peut donc être considérée comme négligeable.**

### Influence de l'absence de N<sub>2</sub> dans les modèles lors des calculs de la solubilité de l'eau.

Outre les polluants ou résidus de solvants potentiellement présents dans les films testés, les essais de DVS entraînent la présence de N<sub>2</sub> dans le polymère. Etant donné que le N<sub>2</sub> est naturellement très abondant dans l'atmosphère, la justification de l'utilisation de ce gaz par rapport à la réalité de la prise d'eau dans les polymères n'est pas à remettre en cause. Par contre, son influence sur les résultats de DM pourrait amener à reconsidérer les calculs de solubilité de l'eau par DM. Examinons ce point.

*Quelle serait la quantité de molécules de N<sub>2</sub> dans les modèles de PMDA-ODA et de PSU secs modélisés ?*

D'après la solubilité du N<sub>2</sub> dans le Kapton<sup>®</sup> et le PSU et le volume moyen des modèles correspondants, il est possible de calculer le nombre de molécules de N<sub>2</sub> qui devraient être présentes dans les modèles lors des calculs de solubilité de l'eau.

Les volumes moyens des systèmes de Kapton<sup>®</sup> sont de 137900 Å<sup>3</sup> à 300K et 138290 Å<sup>3</sup> à 373K. Les volumes moyens des systèmes de PSU sont de 599000 Å<sup>3</sup> à 300K et 612100 Å<sup>3</sup> à 373K.

Sur un système sec, la pression d'azote, afin d'être cohérent avec les résultats de DVS, est de 1 atm. Soit  $n_{N_2}$  la nombre de moles de N<sub>2</sub> dans 1 cm<sup>3</sup> de polymère.

Avec l'équation A-6 :

$$n_{N_2} = \frac{S \cdot p^{N_2} \cdot p^0 \cdot 10^{-6}}{R \cdot T^0} \quad (\text{eq.A-8})$$

Le nombre de molécules de N<sub>2</sub> dans mes systèmes  $N_{N_2}^{systT}$  sera donné par :

$$N_{N_2}^{systT} = n_{N_2} \cdot N_A \cdot V^{systT} = \frac{S \cdot p^{N_2} \cdot p^0 \cdot 10^{-6}}{R \cdot T^0} \cdot N_A \cdot V^{systT} \quad (\text{eq.A-9})$$

Ainsi,

$$N_{N_2}^{Kapton300K} = 0,89 \text{ donc } 1 \text{ N}_2$$

$$N_{N_2}^{Kapton373K} = 0,89 \text{ donc } 1 \text{ N}_2$$

$$N_{N_2}^{PSU300K} = 3,9 \text{ donc } 4 \text{ N}_2$$

$$N_{N_2}^{PSU373K} = 3,9 \text{ donc } 4 \text{ N}_2$$

Le nombre de molécules de diazote que l'on devrait considérer dans les modèles afin de répercuter au mieux la présence de ce gaz lors des expériences de DVS est très faible. **La présence de ce gaz peut donc être négligée lors des calculs de solubilité de l'eau par DM.**



---

# Références bibliographiques

---



1. Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G. *Polym. Compos.* **1990**, 11, 1-9.
2. Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26, 620-625.
3. Langevin, D.; Grenet, J.; Saiter, J. M. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 339-345.
4. Hodge, R. M.; Edward, G. H.; Simon, G. P. *Polymer* **1996**, 37, 1371-1376.
5. Laporta, M.; Pegoraro, M.; Zanderighi, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4619-4628.
6. Hodge, R. M.; Bastow, T. J.; Edward, G. H.; Simon, G. P.; Hill, A. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 8137-8143.
7. Robertson, J. E.; Ward, T. C.; Hill, A. J. *Polymer* **2000**, 41, 6251-6262.
8. Forsyth, M.; Sun, J.; Macfarlane, D. R.; Hill, A. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 341-350.
9. Kim, Y. S.; Dong, L.; Hickner, M. A.; Glass, T. E.; Webb, V.; McGrath, J. E. *Macromolecules* **2003**, 36, 6281-6285.
10. Sun, N.; Yang, J.; Shen, D. *Polymer* **1999**, 40, 6619-6622.
11. Park, J.-S.; Park, J.-W.; Ruckenstein, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1816-1823.
12. Karimi, M.; Heuchel, M.; Albrecht, W.; Hofmann, D. *J. Membr. Sci.* **2007**, 292, 80-91.
13. Schult, K. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 655-674.
14. De Nève, B.; Shanahan, M. E. R. *Polymer* **1993**, 34, 5099-5105.

15. De Nève, B.; Shanahan, M. E. R. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1992**, 12, 191-196.
16. De Nève, B.; Shanahan, M. E. R. *J. Adhes.* **1995**, 49, 165 - 176.
17. Bueche, F. *Journal of Polymer Science* **1954**, 14, 414-416.
18. Grayson, M. A.; Wolf, C. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25, 31-41.
19. Stamm, A. J.; Seborg, R. M. *J. Phys. Chem.* **1935**, 39, 133-142.
20. Starkweather, H. W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 2, 129-133.
21. Thompson, L. J.; Long, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5886-5887.
22. White, H. J. J.; Eyring, H. *Text. Res. J.* **1947**, 17, 523-553.
23. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. *Polymer* **1998**, 39, 3253-3260.
24. Robeson, L. M.; Farnham, A. G.; McGrath, J. E., *Molecular basis of transitions and relaxations* Gordon and breach science publishers: Paris, 1978; Vol. 4, p 405-425.
25. Mijovic, J.; Zhang, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 1279-1288.
26. Bellucci, F.; Nicodemo, L. *Corrosion* **1993**, 49, 235-247.
27. Giacomelli Penon, M.; Picken, S. J.; Wubbenhorst, M.; de Vos, G.; Van Turnhout, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77, 115107-6.
28. Ogura, K.; Fujii, A.; Shiigi, H.; Nakayama, M.; Tonosaki, T. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1105-1109.
29. Ducéré, V.; Bernès, A.; Lacabanne, C. *Sens. Actuators, B* **2005**, 106, 331-334.

30. Verdu, J., Action de l'eau. In *Sciences et techniques de l'ingénieur*, 2000; Vol. 1, AM3165, pp 1-8.
31. Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. *Polymer* **2000**, 41, 5777-5785.
32. ThomINETTE, F.; Merdas, I.; Verdu, J., Humid ageing of polyetherimide: Chemical and physical interactions with water. In *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, Mittal, K. L., Ed. 2003; Vol. 2, pp 255-266.
33. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, 46, 319-324.
34. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 63, 385-389.
35. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 419-425.
36. Salmon, L.; ThomINETTE, F.; Pays, M. F.; Verdu, J. *Compos. Sci. Technol.* **1997**, 57, 1119-1127.
37. Salmon, L.; ThomINETTE, F.; Pays, M. F.; Verdu, J. *Polym. Compos.* **1999**, 20, 715-724.
38. Shanahan, M. E. R.; Auriac, Y. *Polymer* **1998**, 39, 1155-1164.
39. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, 35, 2659-2670.
40. Toda, T.; Yoshida, H.; Fukunishi, K. *Polymer* **1995**, 36, 699-706.
41. Martin, J. R.; Gardner, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, 557-565.

42. Johansson, E.; Bolton, K.; Ahlstrom, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 024902-5.
43. Johansson, E.; Bolton, K.; Theodorou, D. N.; Ahlstrom, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 191101-4.
44. Benczedi, D.; Tomka, I.; Escher, F. *Macromolecules* **1998**, 31, 3055-3061.
45. Rowe, B. W.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. *Macromolecules* **2007**, 40, 2806-2813.
46. Hu, Y. S.; Mehta, S.; Schiraldi, D. A.; Hiltner, A.; Baer, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 1365-1381.
47. Lim, B. S.; Nowick, A. S.; Lee, K.; Viehbeck, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 545-555.
48. Miyagi, Z.; Tanaka, K. *Polymer* **1975**, 16, 441-444.
49. Stober, E. J.; Seferis, J. C.; Keenan, J. D. *Polymer* **1984**, 25, 1845-1852.
50. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 1131-1137.
51. Adamson, M. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 1736-1745.
52. Blumentritt, B. F. *Polym. Eng. Sci.* **1978**, 18, 1216-1219.
53. McKague Jr, E. L.; Reynolds, J. D.; Halkias, J. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 1643-1654.

54. Buchhold, R.; Nakladal, A.; Gerlach, G.; Sahre, K.; Müller, M.; Eichhorn, K.-J.; Herold, M.; Gauglitz, G. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 4012-4018.
55. Jou, J.-H.; Huang, R.; Huang, P.-T.; Shen, W.-P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 857-875.
56. Sahre, K.; Eichhorn, K.-J.; Günther, M.; Suchaneck, G.; Gerlach, G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 396-401.
57. Carter, H. G.; Kibler, K. G. *J. Compos. Mater.* **1978**, 12, 118-131.
58. Crank, J.; Park, G. S., *Diffusion in polymers*, Academic Press, Londres. 1968.
59. Durier, A.-L. Ph.D. Thesis: Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, 2008.
60. Gaudichet-Maurin, E.; ThomINETTE, F.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109, 3279-3285.
61. Zimm, B.; Lundberg, J. L. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 425-428.
62. Gaudichet-Maurin, E. Ph.D. Thesis: Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, 2005.
63. Starkweather, H., W. Jr. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1963**, 1, 133-138.
64. Starkweather, H. W. *Macromolecules* **1975**, 8, 476-479.

65. Starkweather, H. W. *ACS Symp. Ser.* **1980**, 127, 433-440.
66. Lide, D. R., *Handbook of chemistry and physics*. 76 ed.; 1995-1996.
67. Dlubek, G.; Redmann, F.; Krause-Rehberg, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 244-255.
68. Soles, C. L.; Chang, F. T.; Bolan, B. A.; Hristov, H. A.; Gidley, D. W.; Yee, A. F. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, 36, 3035-3048.
69. Quinn, F. X.; Kampff, E.; Smyth, G.; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 3191-3198.
70. Smyth, G.; Quinn, F. X.; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 3198-3204.
71. Karlsson, L. E.; Jannasch, P. *J. Membr. Sci.* **2004**, 230, 61-70.
72. Ping, Z. H.; Nguyen, Q. T.; Chen, S. M.; Zhou, J. Q.; Ding, Y. D. *Polymer* **2001**, 42, 8461-8467.
73. Murphy, D.; De Pinho, M. N. *J. Membr. Sci.* **1995**, 106, 245-257.
74. Cotugno, S.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Sanguigno, L. *Macromolecules* **2005**, 38, 801-811.
75. Mensitieri, G.; Lavorgna, M.; Larobina, D.; Scherillo, G.; Ragosta, G.; Musto, P. *Macromolecules* **2008**, 41, 4850-4855.
76. Mensitieri, G.; Lavorgna, M.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polymer* **2006**, 47, 8326-8336.
77. Musto, P.; Ragosta, G.; Mensitieri, G.; Lavorgna, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 9614-9627.

78. Wan, L. S.; Huang, X. J.; Xu, Z. K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 922-928.
79. Cotugno, S.; Larobina, D.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Ragosta, G. *Polymer* **2001**, 42, 6431-6438.
80. Ichikawa, K.; Mori, T.; Kitano, H.; Fukuda, M.; Mochizuki, A.; Tanaka, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 2175-2182.
81. Pereira, M. R.; Yarwood, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2731-2735.
82. Pereira, M. R.; Yarwood, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2737-2743.
83. Mura, C.; Yarwood, J.; Swart, R.; Hodge, D. *Polymer* **2001**, 42, 4141-4152.
84. Ngonu, Y.; Maréchal, Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 329-340.
85. Ngonu, Y.; Maréchal, Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1129-1136.
86. Servaty, R.; Schiller, J.; Binder, H.; Arnold, K. *Int. J. Biol. Macromol.* **2001**, 28, 121-127.
87. Maréchal, Y.; Milas, M.; Rinaudo, M. *Biopolymers* **2003**, 72, 162-173.
88. Ngonu, Y.; Marechal, Y.; Mermilliod, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4979-4985.
89. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 922-938.

90. Van Alsten, J. G.; Coburn, J. C. *Macromolecules* **1994**, 27, 3746-3752.
91. Fontanella, J. J.; Bendler, J. T.; Schuele, D. E.; Edmondson, C. A.; Lomax, J. F. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 4528-4532.
92. Xu, G.; Gryte, C. C.; Norwick, A. S.; Li, S. Z.; Pak, Y. S.; Greenbaum, S. G. *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 5290-5296.
93. Ghi, P. Y.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 991-997.
94. Li, S. Z.; Chen, R. S.; Greenbaum, S. G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1995**, 33, 403-409.
95. Li, S. Z.; Pak, Y. S.; Adamic, K.; Greenbaum, S. G.; Lim, B. S.; Xu, G.; Nowick, A. S. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 662-667.
96. Waters, J. F.; Likavec, W. R.; Ritchey, W. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 53, 59-70.
97. Popineau, S.; Rondeau-Mouro, C.; Sulpice-Gaillet, C.; Shanahan, M. E. *R. Polymer* **2005**, 46, 10733-10740.
98. Popineau, S.; Shanahan, M. E. R. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2006**, 26, 363-370.
99. Fritz, L.; Hofmann, D. *Polymer* **1997**, 38, 1035-1045.
100. Fukuda, M.; Kuwajima, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 3001-3009.
101. Goudeau, S.; Charlot, M.; Muller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18779-18788.
102. Karlsson, G. E.; Johansson, T. S.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S. *J. Macromol. Sci., Phys.* **2002**, 41, 185-206.

103. Kotelyanskii, M. J.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E. *J. Membr. Sci.* **1998**, 139, 1-16.
104. Müller-Plathe, F. *J. Membr. Sci.* **1998**, 141, 147-154.
105. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1994**, 27, 4498-4508.
106. Kucukpinar, E.; Doruker, P. *Polymer* **2003**, 44, 3607-3620.
107. Gusev, A. A.; Arizzi, S.; Suter, U. W.; Moll, D. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 2221-2227.
108. Gusev, A. A.; Suter, U. W. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 2228-2234.
109. Cerrada, M. L.; Benavente, R.; Pérez, E.; Pereña, J. M. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, 38, 573-583.
110. Merdas, I. Ph.D. Thesis: Vieillissement humide du polyetherimide. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, 2000.
111. Rezac, M. E.; Peter, T. J.; Pfromm, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 1983-1993.
112. Han, H.; Seo, J.; Ree, M.; Pyo, S. M.; Gryte, C. C. *Polymer* **1998**, 39, 2963-2972.
113. Long, T. S.; Sokol, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 14, 817-822.
114. Balakrishnan, B.; Kumar, D. S.; Yoshida, Y.; Jayakrishnan, A. *Biomaterials* **2005**, 26, 3495-3502.
115. Kirchheim, R. *Private communication* **2007**.

116. Schult, K. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 2805-2817.
117. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contribution*. Elsevier: Amsterdam, 1990; Vol. 3<sup>rd</sup> Ed.
118. Puffr, R.; Sabenda, J. *J. Polym. Sci., Part C* **1967**, 16, 79-93.
119. Hasegawa, M.; Horie, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 259-335.
120. Megusar, J. *J. Nucl. Mater.* **1997**, 245, 185-190.
121. Okamoto, K.-I.; Tanihara, N.; Watanabe, H.; Tanaka, K.; Kita, H.; Nakamura, A.; Kusuki, Y.; Nakagawa, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1992**, 30, 1223-1231.
122. Ree, M.; Han, H.; Gryte, C. C. *High Perform. Polym.* **1994**, 6, 321-333.
123. Vora, R. H.; Goh, S. H.; Chung, T.-S. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 1318-1329.
124. Niyogi, S.; Adhikari, B. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 1237-1243.
125. Park, J. Y.; Paul, D. R. *J. Membr. Sci.* **1997**, 125, 23-39.
126. Ronova, I. A.; Rozhkov, E. M.; Alentiev, A. Y.; Yampolskii, Y. P. *Macromol. Theor. Simul.* **2003**, 12, 425-439.
127. Stern, S. A.; Yamamoto, Y.; Mi, H.; St Clair, A. K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1989**, 27, 1887-1909.
128. Hirayama, Y.; Yoshinaga, T.; Kusuki, Y.; Ninomiya, K.; Sakakibara, T.; Tamari, T. *J. Membr. Sci.* **1996**, 111, 169-182.

129. Tanaka, K.; Kita, H.; Okano, M.; Okamoto, K. I. *Polymer* **1992**, 33, 585-592.
130. Pottiger, M. T.; Coburn, J. C.; Edman, J. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 825-837.
131. Pospiech, D.; Gottwald, A.; Jehnichen, D.; Friedel, P.; John, A.; Harnisch, C.; Voigt, D.; Khimich, G.; Bilibin, A. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, 280, 1027-1037.
132. Hoy, K. C. *J. Paint Technol.* **1970**, 42, 76-118.
133. Fedors, R. F. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 14, 147-154.
134. Bas, C.; Mercier, R.; Sanchez-Marcano, J.; Neyertz, S.; Alberola, N. D.; Pinel, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 2413-2426.
135. Small, P. A. *J. Appl. Chem.* **1953**, 3, 71-80
136. Hansen, C. M., *Hansen solubility parameters, a user's handbook.* CRC, Boca Raton, FL. 2000.
137. Han, H.; Gryte, C. C.; Ree, M. *Polymer* **1995**, 36, 1663-1672.
138. Moylan, C. R.; Best, M. E.; Ree, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 87-92.
139. Han, H.; Chung, H.; Gryte, C. C.; Shin, T. J.; Ree, M. *Polymer* **1999**, 40, 2681-2685.
140. Lee, C.; Shul, Y.; Han, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 2190-2198.

141. Okamoto, K., *M.K. Gosh, K.L. Mittal, Polyimides: fundamentals and applications*. 1996; p 265-278.
142. Hubbell, J. W. H.; Brandt, H.; Munir, Z. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1975**, 13, 493-507.
143. Yang, D. K.; Koros, W. J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 1035-1047.
144. Yang, D. K.; Koros, W. J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 1619-1629.
145. Barrie, J. A.; Sagoo, P. S.; Johncock, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33, 2253-2258.
146. Larobina, D.; Lavorgna, M.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Vautrin, A. *Macromol. Symp.* **2007**, 247, 11-20.
147. Sacher, E.; Susko, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 2355-2364.
148. Pranjoto, H.; Denton, D. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 75-83.
149. Musto, P.; Mascia, L.; Mensitieri, G.; Ragosta, G. *Polymer* **2005**, 46, 4492-4503.
150. Gotthardt, P.; Gruger, A.; Brion, H. G.; Plaetschke, R.; Kirchheim, R. *Macromolecules* **1997**, 30, 8058-8065.
151. O'Brien, K. C.; Koros, W. J.; Husk, G. R. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 211-217.
152. Xu, Z.-K.; Xiao, L.; Wang, J.-L.; Springer, J. *J. Membr. Sci.* **2002**, 202, 27-34.

153. Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 3651-3658.
154. Chern, R. T.; Koros, W. J.; Yui, B.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. T. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1984**, 22, 1061-1084.
155. Felder, R. M.; Patton, C. J.; Koros, W. J. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 1895-1909.
156. Ghosal, K.; Chern, R. T.; Freeman, B. D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 891-893.
157. Ghosal, K.; Freeman, B. D. *Polym. Adv. Technol.* **1994**, 5, 673-697.
158. Koros, W. J.; Chern, R. T.; Stannett, V.; Hopfenberg, H. B. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 1513-1530.
159. Koros, W. J.; Paul, D. R.; Rocha, A. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 687-702.
160. Paul, D. R.; Koros, W. J. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 675-685.
161. Uragami, T.; Hopfenberg, H. B.; Koros, W. J.; Yang, D. K.; Stannett, V. T.; Chern, R. T. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**, 24, 779-792.
162. McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Polymer* **1991**, 32, 840-850.
163. McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Polymer* **1991**, 32, 2618-2625.
164. McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Polymer* **1992**, 33, 1701-1711.
165. Swinyard, B. T.; Sahoo, P. S.; Barrie, J. A.; Ash, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 2479-2485.

166. Schult, K. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 993-1007.
167. Aitken, C. L.; McHattie, J. S.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2910-2922.
168. Clark, J. H.; Denness, J. E. *Polymer* **1994**, *35*, 2432-2437.
169. Singh, V. B.; Walsh, D. J. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **1986**, *25*, 65-87.
170. El-Hibri, J.; Weinberg, S. A., Polysulfones. In *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3rd ed.; Wiley-Interscience, H. N. J., Ed. 2004; Vol. 4, pp 1-25.
171. Yamamoto, T.; Furukawa, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1609–1618.
172. Callaghan, T. A.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1847-1880.
173. Barth, C.; Wolf, B. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 365-374.
174. Baschek, G.; Hartwig, G.; Zahradnik, F. *Polymer* **1999**, *40*, 3433–3441.
175. Bucknall, C. B.; Partridge, I. K. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, *26*, 54-62.
176. Wang, D.; Li, K.; Teo, W. K. *J. Membr. Sci.* **1996**, *115*, 85-108.
177. Matsuura, T.; Blais, P.; Sourirajan, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 1515-1531.
178. Linares, A.; Acosta, J. L.; Rodriguez, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3474–3482.

179. Ghosal, K.; Chern, R. T.; Freeman, B. D.; Daly, W. H.; Negulescu, I. I. *Macromolecules* **1996**, 29, 4360-4369.
180. Aguilar-Vega, M.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1599-1610.
181. Hölck, O.; Heuchel, M.; Böhning, M.; Hofmann, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 59-71.
182. Robeson, L. M. *Polym. Eng. Sci.* **1969**, 9, 277-281.
183. Maeda, Y.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25, 957-980.
184. Lagunas-Fuentes, C.; Ruiz-Trevino, F. A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 226-231.
185. Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 3424-3434.
186. Chung, C. I.; Sauer, J. A. *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.* **1971**, 9, 1097-1115.
187. Karimi, M.; Albrecht, W.; Heuchel, M.; Kish, M. H.; Frahn, J.; Weigel, T.; Hofmann, D.; Modarress, H.; Lendlein, A. *J. Membr. Sci.* **2005**, 265, 1-12.
188. Singh, V. B.; Barrie, J. A.; Walsh, D. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 295-299.
189. Hölck, O.; Siegert, M. R.; Heuchel, M.; Bohning, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 9590-9604.

190. Wang, J.-S.; Kamiya, Y. *J. Membr. Sci.* **1995**, 98, 69-76.
191. Poon, T. W.; Silverman, B. D.; Saraf, R. F.; Rossi, A. R.; Ho, P. S. *Physical Review B* **1992**, 46, 11456-11462.
192. Tiller, A. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 4605-4611.
193. Ramos, M. M. D. *Vacuum* **2002**, 64, 255-260.
194. Heuchel, M.; Hofmann, D. *Desalination* **2002**, 144, 67-72.
195. Heuchel, M.; Hofmann, D.; Pullumbi, P. *Macromolecules* **2004**, 37, 201-214.
196. Neyertz, S.; Brown, D.; Douanne, A.; Bas, C.; Alberola, N. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4617-4631.
197. Fan, C. F.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1991**, 24, 6244-6249.
198. Fan, C. F.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1992**, 25, 266-270.
199. Hamerton, I.; Heald, C. R.; Howlin, B. J. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1996**, 4, 151-159.
200. Niemela, S.; Leppanen, J.; Sundholm, F. *Polymer* **1996**, 37, 4155-4165.
201. Wang, X. Y.; in 't Veld, P. J.; Lu, Y.; Freeman, B. D.; Sanchez, I. C. *Polymer* **2005**, 46, 9155-9161.
202. Ahn, W.-Y.; Kalinichev, A. G.; Clark, M. M. *J. Membr. Sci.* **2008**, 309, 128-140.
203. Heuchel, M.; Böhning, M.; Hölck, O.; Siegert, M. R.; Hofmann, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, 44, 1874-1897.

204. Shi, T.; Jiang, W.; An, L.; Li, B. *Macromol. Theor. Simul.* **2001**, 10, 232-236.
205. Guillot, B. *J. Mol. Liq.* **2002**, 101, 219-260.
206. Jorgensen, W., L. ; Chandrasekhar, J.; Madura, J., D. ; Impey, R., W. ; Klein, M., L. . *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 926-935.
207. Knopp, B.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1997**, 30, 6114-6119.
208. Goudeau, S.; Charlot, M.; Vergelati, C.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2004**, 37, 8072-8081.
209. Netz, P. A.; Dorfmueller, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4875-4886.
210. Kotelyanskii, M. J.; Wagner, N. J.; Paulaitis, M. E. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1999**, 9, 301-306.
211. Tönsing, T.; Oldiges, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5542-5549.
212. Bharadwaj, R. K. *Macromolecules* **2002**, 35, 5334-5336.
213. Nick, B.; Suter, U. W. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **2001**, 11, 49-55.
214. Madkour, T. M. *Chem. Phys.* **2001**, 274, 187-198.
215. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 6750-6760.
216. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 6761-6769.
217. Tamai, Y.; Tanaka, H. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, and Relat. Interdiscip. Topics* **1999**, 59, 5647-5654.
218. Müller-Plathe, F.; Van Gunsteren, W. F. *Polymer* **1997**, 38, 2259-2268.

219. Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **1998**, 31, 6721-6723.
220. Müller-Plathe, F. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 8252-8263.
221. Kucukpinar, E.; Doruker, P. *Polymer Guildford* **2004**, 45, 3555-3564.
222. Borodin, O.; Bedrov, D.; Smith, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5194-5199.
223. Ennari, J.; Neelov, I.; Sunholm, F. *Polymer Guildford* **2004**, 45, 4171-4179.
224. Ennari, J.; Elomaa, M.; Sundholm, F. *Polymer Guildford* **1999**, 40, 5035-5041.
225. Elliott, J. A.; Hanna, S.; Elliott, A. M. S.; Cooley, G. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4855-4863.
226. Elliott, J. A.; Paddison, S. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2602-2618.
227. Pozuelo, J.; Riande, E.; Saiz, E.; Compan, V. *Macromolecules* **2006**, 39, 8862-8866.
228. Hu, N.; Chen, R.; Hsu, A. *Polym. Int.* **2006**, 55, 872-882.
229. Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6476-6485.
230. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 2544-2554.
231. Tamai, Y.; Tanaka, H.; Nakanishi, K. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 104, 363-374.
232. Dömötör, G.; Hentschke, R. *Macromol. Theor. Simul.* **2004**, 13, 506-511.

233. Mijovic, J.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2557-2563.
234. Wu, C.; Xu, W. *Polymer* **2007**, 48, 5440-5448.
235. Kucukpinar, E.; Doruker, P. *Polymer* **2006**, 47, 7835-7845.
236. Chen, Z.; Gu, Q.; Zou, H.; Zhao, T.; Wang, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 884-891.
237. Entrialgo-Castaño, M.; Lendlein, A.; Hofmann, D. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 434-439.
238. Pal, S.; Maiti, P. K.; Bagchi, B.; Lindenberg, K.; Oshanin, G.; Tachiya, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, S4317-S4331.
239. Mazur, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14707-14715.
240. Cheng, Y. K.; Rosky, P. J. *Nature London* **1998**, 392, 696-699.
241. Johansson, E.; Bolton, K.; Theodorou, D. N.; Ahlstrom, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 224902-7.
242. Eslami, H.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2007**, 40, 6413-6421.
243. Van der Vegt, N. F. A.; Briels, W. J.; Wessling, M.; Strathmann, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 11061-11069.
244. Widom, B. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2808-2812.
245. Fried, J. R.; Sadat-Akhavi, M.; Mark, J. E. *J. Membr. Sci.* **1998**, 149, 115-126.
246. Van der Vegt, N. F. A.; Briels, W. J.; Wessling, M.; Strathmann, H. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 8849-8857.
247. Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 478-486.

248. Tamai, Y.; Tanaka, H. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, 144, 441-448.
249. Van der Vegt, N. F. A.; Briels, W. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7578-7582.
250. Hess, B.; Peter, C.; Özal, T.; Van der Vegt, N. F. A. *Macromolecules* **2008**, 41, 2283-2289.
251. Özal, T. A.; Peter, C.; Hess, B.; Van der Vegt, N. F. A. *Macromolecules* **2008**, 41, 5055-5061.
252. Kuwajima, S.; Kikuchi, H.; Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 124111-11.
253. Kikuchi, H.; Kuwajima, S.; Fukuda, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6258-6265.
254. Siegert, M. R.; Heuchel, M.; Hofmann, D. *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 877-889.
255. Tocci, E.; Bellacchio, E.; Russo, N.; Drioli, E. *J. Membr. Sci.* **2002**, 206, 389-398.
256. Tocci, E.; Gugliuzza, A.; De Lorenzo, L.; Macchione, M.; De Luca, G.; Drioli, E. *J. Membr. Sci.* **2008**, 323, 316-327.
257. Rutherford, S. W.; Limmer, D. T.; Smith, M. G.; Honnell, K. G. *Polymer* **2007**, 48, 6719-6727.
258. Knopp, B.; Suter, U. W.; Gusev, A. A. *Macromolecules* **1997**, 30, 6107-6113.

259. Johansson, E.; Ahlström, P., Atomistic Simulation Studies of Polymers and Water. In *Applied Parallel Computing. State of the Art in Scientific Computing*, Heidelberg, S. B., Ed. 2008; Vol. 4699, pp 59-65.
260. *Handbook of chemistry and physics*. 39 ed.; 1957-1958; p 2317-2318.
261. Greenspan, L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* **1977**, 81 A, 89-96.
262. Tang, A.-M.; Cui, Y.-J. *Can. Geotech. J.* **2005**, 42, 287-296.
263. Brown, D. *The gmq User Manual Version 4: available at <http://www.lmops.univ-savoie.fr/brown/gmq.html>* **2008**.
264. Hammonds, K. D.; Ryckaert, J.-P. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, 62, 336-351.
265. Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, 64, 253-287.
266. Smith, W. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, 67, 392-406.
267. Clark, M.; Cramer III, R. D.; Van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 982-1012.
268. Allinger, N. L.; Fan, Y. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 655-666.
269. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Jr., J. A. M.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; al., e. *Gaussian 98* **1998**, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

270. Pinel, E.; Brown, D.; Bas, C.; Mercier, R.; Albérola, N. D.; Neyertz, S. *Macromolecules* **2002**, 35, 10198-10209.
271. Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, 5, 129-145.
272. Hypercube, I. *HyperChem<sup>®</sup> Standard 5.1*, 1998.
273. Neyertz, S. *Soft Materials* **2007**, 4, 15-83.
274. Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1684-1692.
275. Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 6011-6018.
276. Brown, D.; Clarke, J. H. R.; Okuda, M.; Yamazaki, T. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2078-2082.
277. Neyertz, S. *Macromol. Theor. Simul.* **2007**, 16, 513-524.
278. Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 9725-9735.
279. Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 10063.
280. Neyertz, S.; Brown, D. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 708-717.
281. Neyertz, S.; Brown, D. *Macromolecules* **2004**, 37, 10109-10122.
282. Neyertz, S.; Brown, D.; Clarke, J. H. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2076-2088.
283. Neyertz, S.; Douanne, A.; Brown, D. *Macromolecules* **2005**, 38, 10286-10298.
284. Neyertz, S.; Douanne, A.; Brown, D. *J. Membr. Sci.* **2006**, 280, 517-529.

285. Marque, G.; Neyertz, S.; Verdu, J.; Prunier, V.; Brown, D. *Macromolecules* **2008**, 41, 3349-3362.
286. Marceau, S. Ph.D. Thesis: Architecture multiéchelle de nanocomposites. Université de Savoie, 2003.
287. Queyroy, S. Ph.D. Thesis: Simulations moléculaires dynamiques de surfaces de polymère amorphe: cas de la cellulose. Université de Savoie, 2004.
288. Flory, P. J., *The Statistical Mechanics of Chain Molecules*. 1988.
289. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087-1092.
290. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684-3690.
291. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6269-6271.
292. Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, England: 1987.
293. Ben-Naim, A., *Molecular Theory of Solutions*. Oxford university press: 2006.
294. Frenkel, D.; Klein, M.; Parrinello, M.; Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*. 2nd ed.; Academic Press: San Diego, CA and London, 2002.
295. Haile, J. M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods* Wiley professional paperback series: 1997.

296. Deitrick, G. L.; Scriven, L. E.; Davis, H. T. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2370-2385.
297. Bondi, A., *Physical properties of molecular crystals, liquids and gases.* John Wiley & Sons: New York, 1968.
298. Merdas, I.; Tcharkhtchi, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J.; Dean, K.; Cook, W. *Polymer* **2002**, 43, 4619-4625.
299. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Tcharkhtchi, A.; Verdu, J. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62, 487-492.
300. Zhang, Z.; Duan, Z. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 214507-15.
301. Fischer, J.; Lago, S. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5750-5758.
302. Cheung, P. S. Y.; Powles, J. G. *Mol. Phys.* **1975**, 30, 921 - 949.
303. Lee, J. F.; Sears, F. W.; Turcotte, D. L., *Statistical Thermodynamics.* Addison-Wesley Educational Publishers Inc; 2Rev Ed edition: 1973; p 371.
304. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 1790-1803.
305. Takamura, Y.; Nakashima, E.; Yamada, H.; Tasaka, A.; Inaba, M., Effects of Temperature and Relative Humidity on Oxygen Permeation in Nafion<sup>®</sup> and Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone). In *214<sup>th</sup> ECS Meeting*, Honolulu, Hawaii, 2008.
306. Petrak, K.; Pitts, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, 25, 879-886.
307. Gavara, R.; Hernandez, R. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 2375-2382.

308. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Van Gunsteren, W. F.; Hermans, J., Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In *Intermolecular forces*, Pullman, e. B., Ed. D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1981; pp 331–342.
309. Clough, S. A.; Beers, Y.; Klein, G. P.; Rothman, L. S. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 2254-2259.



# ABSORPTION DE L'EAU PAR LES POLYMERES

## RESUME

Bien que l'eau soit un des principaux facteurs de vieillissement des polymères, les mécanismes d'absorption et l'arrangement de l'eau dans les polymères restent méconnus. L'objectif de ce travail est d'utiliser la dynamique moléculaire afin d'étudier l'eau dans les polymères d'un point de vue moléculaire. Ainsi, quatre modèles moléculaires de polymère (PMDA-ODA, PES, PPSU et PSU) ont été validés à l'état sec, avant d'être simulés à l'état hydraté. Les résultats des simulations indiquent que la majorité des molécules d'eau forment des liaisons hydrogènes avec deux sites hydrophiles au même instant via leurs deux hydrogènes. Les sites hydrophiles impliqués sont certains atomes du polymère et des atomes d'oxygène de molécules d'eau voisines. Il apparaît ainsi que l'arrangement de l'eau dans les polymères n'est pas seulement lié à la structure du polymère, mais est aussi fortement dépendant des molécules d'eau présentes dans la matrice polymère. Ces observations moléculaires ont été confrontées aux interprétations couramment faites à partir de mesures infra rouges, d'essais de sorption dynamique de vapeur d'eau, et de mesures de densité. Un autre aspect du travail a été de déterminer la solubilité de l'eau dans les polymères à travers des méthodes théoriques utilisant la dynamique moléculaire. L'emploi d'une technique d'insertion d'une particule couplée à une technique d'exclusion de volume a permis de caractériser l'influence de la présence d'eau sur la solubilité de gaz. Cette méthode a aussi mis en évidence l'importance du modèle moléculaire de l'eau utilisée dans les calculs. Toutefois, il est difficile d'obtenir des valeurs de solubilité de l'eau statistiquement fiables en utilisant de telles méthodes d'insertion de particule.

**Mots-clés :** *Dynamique moléculaire, eau, Kapton<sup>®</sup>, PMDA-ODA, polysulfones, clusters, solubilité*

# WATER SORPTION BY POLYMERS

## ABSTRACT

Even if water is one of the main factors affecting the ageing of polymers, sorption mechanisms and water organization in polymers are not well understood. This work aims to study water in polymers at a molecular level by using molecular dynamics simulations. Thus, four molecular models of different polymer (PMDA-ODA, PES, PPSU and PSU) have been validated in the dry conditions before being simulated in hydrated states. Simulation results show that a majority of water molecules are hydrogen bonded with two hydrophilic sites at the same time via their hydrogens. Hydrophilic sites implied are certain polymer sites and water oxygens of neighbouring water molecules. It has been found that water organization is not only related to the polymer structure, but is also coupled strongly to water molecules present in the polymer matrix. These molecular observations have been compared with current interpretations of infra red measurements, dynamic vapour sorption experiments and density measurements. Another aspect of this work has been to determine solubility in polymers with theoretical methods using molecular simulations. An excluded volume mapping test-particle insertion technique has been used to characterize the influence of absorbed water on gas solubilities. This technique has also revealed the importance of the details of the molecular model of water used in calculations. Nevertheless, statistically reliable solubilities of water remain difficult to attain with such test-particle insertion methods.

**Keywords :** *Molecular dynamics simulations, water, Kapton<sup>®</sup>, PMDA-ODA, polysulfones, clusters, solubility*