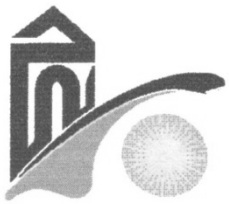
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ DE MEDEA**

**Faculté des Sciences et de la technologie**

Département de Génie Des Procédés et de l'Environnement



**Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Magister**

Option: **Génie des procédés pharmaceutiques**

***Thème :***

# PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ DES POLYMÈRES AUX GAZ PAR LES RÉSEAUX DE NEURONES

Présenté par

**M^elle^ HASNAOUI HANAA**

Devant le jury composé de :

| | | |
|---|---|---|
| **MOULAI-MOSTEFA Nadji** | Professeur, Université de Médéa | **Président** |
| **ANNOUN Mohamed** | Maître de conférences, Université de Médéa | **Examinateur** |
| **TLEMSANI Abd Elhalim** | Maître de conférences, Université de Médéa | **Examinateur** |
| **BOUHEDDA Mounir** | Maître de conférences, Université de Médéa | **Invité** |
| **KREA Mohamed** | Maître de conférences, Université de Médéa | **Rapporteur** |

**Médéa 2011**

## ملخص:

هذا العمل يقوم بتشكيل شبكة نورونية موجهة بالأساس للتنبؤ بنفاذية عدة متماثرات للغازات التالية $(CH_4, O_2, N_2, CO_2)$
من اجل كل غاز قمنا بجمع أكثر من مائة متماثر مع معاملات نفاذيته من الأعمال المنجزة وذلك في درجة حرارة معلومة.
على أساس طريقة مساهمة المجموعات قمنا بتقسيم المجموعات الممثلة للوحدة المتكررة للمتماثر وهذا حسب Yampolskii
تمثل هذه الأوصاف الجزئية المعلومات الداخلة للشبكة النورونية بينما معاملات نفاذية الغازات في المتماثرات تمثل المعلومات الخارجة من الشبكة.
اختبار نجاعة نموذج RNAطبق على معامل نفاذية عدة غازات واثبت فعاليته بالنتائج التالية :
R=0,9998، ERAM=0,0906 بالنسبة لـ$N_2$، R=0,9996، ERAM=0,0636 بالنسبة لـ$O_2$، R=0,77، ERAM=0,2887 بالنسبة لـ $CO_2$، و R=0,861، ERAM=0,2447 بالنسبة لـ$CH_4$.



**الكلمات الجوهرية:**

المتماثرات، الشبكة النورونية، التنبؤ، الغاز، مساهمات المجموعات، النفاذية.



## Résumé :

Ce travail consiste à l'élaboration d'un réseau de neurones artificiel (RNA) destiné à prédire les coefficients de perméabilité des différents polymères aux gaz ($O_2$, $N_2$, $CO_2$, $CH_4$). Pour chaque gaz, une base des données a été collectée à partir de la bibliographie comprenant plus de cent polymères, regroupés en familles, ainsi que leurs coefficients de perméabilité à une température données. En exploitant la méthode de contribution des groupes, les structures des polymères de cette base sont décomposées en groupements caractérisant leurs unités répétitives selon la méthode de Yampolskii et al. Ces descripteurs moléculaires représentent les entrés du réseau tandis que les coefficients de perméabilité des polymères aux gaz constituent sa sortie. Le test du modèle RNA élaboré effectué sur la perméabilité des différentes gazmontre sa capacité de prédiction : paramètres statistiques R=0,9998, ERAM=0,0906 pour $N_2$, R=0,9996, ERAM=0,0636 pour $O_2$, R=0,77, ERAM=0,2887 pour $CO_2$, et R=0,861, ERAM=0,2447 pour $CH_4$.



**Les mots clés :**

Polymères, réseau de neurone, prédiction, gaz, contribution des groupes, perméabilité.

## Abstract:

This work consists of developing an artificial neural network (ANN) to predict the permeability coefficients of different polymers to gases ($O_2$, $N_2$, $CO_2$, $CH_4$). For each gas, a database was gathered from the bibliography containing one hundred of polymers, organized into families, and their permeability coefficients at a given temperature. By exploiting the group contribution method, the polymer structures of this database are broken down into groups characterizing their repetitive units as done by Yampolskii method. These molecular descriptors are the inputs of the network while the permeability coefficients of polymers are its outputs. The ANN model developed test performed on the permeability of different gases shows the ability of prediction: statistical parameters R=0,9998, ERAM=0,0906 for $N_2$, R=0,9996, ERAM=0,0636 for $O_2$, R=0,77, ERAM=0,2887 for $CO_2$, and R=0,861, ERAM=0,2447 pour $CH_4$.

.

**Key words:**

Polymer, gas, artificial neural network, group contribution, permeability**.**

# *Remerciements*

***J****e remercie Allah tout puissant qui m'a donné la force et la volonté pour pouvoir finir ce mémoire de magister.*

***J****e tiens à remercier profondément mon encadreur : Monsieur Krea Mohamed pour la confiance qu'il m'a accordée, ses encouragements, et ses précieux conseils.*

***J****'exprime ma gratitude envers Monsieur MOULAI-MOSTEFA Nadji , professeur à l'université de Médea de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury,*

***J****e tiens à remercier Monsieur ANNOUN Mohamed., Maitre de conférences à l'université de Médea, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur,*

***J****e remercie, Monsieur TLEMSANI Abd Elhalim, Maitre de conférences à l'université de Médea, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur.*

***J****e remercie, Monsieur BOUHEDDA Mounir, Maitre de conférences à l'université de Médéa, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que membre invité.*

***M****erci également à Monsieur HAMADACHE pour son aide durant toutes mes études et dans ce travail.*

***J****'étends ces remercîments à l'ensemble des ingénieurs de l'HALL TECHNOLOGIQUE en particulièrement Monsieur BENKIAR et tout l'équipe de physique, pour leurs aide et compréhension.*

***M****es parents m'ont toujours soutenu dans mes études. Je les en remercie Je voudrais remercier ma mère mon père et mes sœurs.*

***J****e tiens à remercier plus particulièrement mon fiancé Allel pour son aide et ses encouragements.*

*Je remercie tous mes amis*

*Je tiens à remercier, tous ceux qui m'ont enseigné durant toutes mes études et en particulier mes enseignants à l'université de Médea.*

# *Dédicace*

*Ce travail est dédié à :*

*Mes Parents que j'aime tout au monde*

*Mon cher fiancé et mes chères sœurs.*

*Mes amis SARAH et MERIEM*

*En reconnaissance de leur aide, gentillesse et leur agréable compagnie.*

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUME
REMERCÎMENT
DÉDICACE
TABLE DES MATIÈRES
LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
ABRÉVIATION
NOMENCLATURE
INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

**Chapitre I. Polymère et transport dans les polymères**

I.1. Généralités sur la structure et les propriétés des polymères 3
I.1.1. Structures moléculaires des polymères 3
I.1.2. Classification des polymères: 4
I.1.2.1. Selon leurs origines 4
I.1.2.2. Selon leur domaine d'application: 4
I.1.2.3. Selon leur structure (dimensionnalité) 5
I.1.2.4. Selon leurs propriétés rhéologiques 6
I.1.3. Méthodes de synthèse des polymères: 6
I.1.3.1. Polymérisation par étape 7
I.1.3.2. Polymérisation en chaîne: 8
I.2. Transport de masse dans les polymères 8
I.2.1. La diffusion : 9
I.2.1.1. Les lois de diffusion de Fick : 9
I.2.1.2. Les mécanismes de diffusion : 11
I.2.2. La sorption 12
I.2.2.1. La sorption d'après la loi de Henry 13
I.2.2.2. Le mécanisme de sorption selon Langmuir 13
I.2.2.3. Le mécanisme de sorption double « dual » 13
I.2.2.4. Le mécanisme de Flory-Huggins 14
I.2.2.5. Le mécanisme Brunauer-Emmet-Teller (BET) 14
I.2.3. La perméabilité 15
I.3. Facteurs influençant la perméabilité 16
I.3.1. Facteurs liés à la matrice polymérique 16
I.3.2. Facteurs liés aux molécules transportées 17
I.3.3. Facteurs liés à l'environnement 18

**Chapitre II. Théorie de la prédiction**

II.1. introduction : 20
II.2. Historique de la prédiction des polymères : 20
II.3. Les principales méthodes de prédiction 23
II.3.1. Méthode de contribution des groupes 23
*a.Méthode du Permachor proposé par Salame* 23

*b.Méthode proposée par Paul et Park* 24
*c.Méthode proposé par Yampolskii et al* 26
*d.Méthode proposé par Robeson* 27
II.3.2.Théorie des graphes 28
II.3.3. Réseaux de neurones artificiels 29
II.4. Conclusion 30
**Chapitre III. Les réseaux de neurones**
III.1. Généralité 31
III.2. Le neurone formel 31
III.3.Analogie avec le modèle biologique 33
III.4.Principe de fonctionnement de RNA 33
III.5.Topologies des réseaux 34
III.5.1. Topologie récurrente ou dynamique 34
III.5.2. Topologie statique ou réseau à couche 34
III.6. Procédure de modélisation neuronale 35
III.6.1. Sélection des données 36
III.6.2. Collecte des données 37
III.6.3. Séparation des bases de données 37
III.6.4. Normalisation des données 37
III.6.5. Choix de types de réseaux de neurones 37
III.6.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée 38
III.6.7. Choix de la fonction de transfert 38
III.6.8. Estimation des paramètres ou apprentissage 38
III.6.9. Validation et généralisation 39
III.7. Apprentissage des réseaux de neurones 39
III.7.1. Algorithme de rétro-propagation 41
III.8. Conclusion 42
**Chapitre IV. Modélisation neuronal pour la prédiction de la perméabilité**
IV.1.Introduction : 43
IV.2.Polymères collectés utilisés dans ce travail 44
IV.2.1.Les polymères vitreux 44
IV.2.2. Les élastomères : 49
IV.3.Préparation de la base de données 51
IV.4.Séparation de la base de données : 53
IV.5.Optimisation et conception du réseau de neurone 53
IV.5.1.Optimisation de l'architecture de réseau de $N_2$ 58
IV.5.1.1.Étape 1 58
A. Effet de l'algorithme d'apprentissage 58
IV.5.1.2. Étape 2 : 60
A. Effet de la normalisation 60
IV.5.1.3.Étape 3 64
A. Effet de nombre de neurones 64
B. Effet de nombre des couches cachées 65
C. Effet de nombre d'itérations 65
IV.5.2 Optimisation de l'architecture de réseau de prédiction d'O2 66

IV.5.2.1 Étape 1 66
A. Effet de l'algorithme d'apprentissage 66
IV.5.2.2 Étape 2 67
B. Effet de la normalisation 67
IV.5.2.3 Étape 3 71
A. Effet de nombre de neurones 71
B. Effet de nombre des couches cachées 71
C. Effet de nombre d'itérations 72
IV.5.3 Optimisation de l'architecture de réseau de $CO_2$ 73
IV.5.3.1 Étape 1 73
A. Effet de l'algorithme d'apprentissage 73
IV.5.3.2 Étape 2 75
A. Effet de la normalisation 75
IV.5.3.1 Étape 3 77
A. Effet du nombre de neurones 77
B. Effet de nombre des couches cachées 78
C. Effet de nombre d'itérations 79
IV.5.3 Optimisation de l'architecture de réseau de $CH_4$ 80
IV.5.4.1 Étape 1 80
A. Effet de l'algorithme d'apprentissage 80
IV.5.4.1 Étape 2 80
A. Effet de la normalisation 80
IV.5.4.1 Étape 3 81
A. Effet de nombre de neurones 81
B. Effet de nombre des couches cachées 82
C. Effet de nombre d'itérations 83
IV.6 Résultat de l'optimisation 84
IV.7 Comparaison entre les modèles de prédiction existants et le model de réseau de neurones 91
IV.8 Discussion 93
CONCLUSION GÉNÉRALE 95
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES
ANNEXE

# LISTE DES FIGURES


**Figure I.1:** Les types des polymères. 4
**Figure I.2 :** Représentation de la structure linéaire d'un polymère 5
**Figure I.3:** Représentation de structure ramifiée d'un polymère 5
**Figure I.4:** Représentation de la structure tridimensionnelle (réticulée) 5
**Figure I.5:** Schéma de différentes voies de polymérisation 7
**Figure I.6:** Phénomène de transfert de matière au travers un film 9
**Figure I.7 :** Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbées en fonction de la pression de vapeur 12
**Figure III.1:** Schématisation d'un neurone formel 32
**Figure III.2 :** Réseau multi couche MLP 35
**Figure III.3:** Algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur 40
**Figure IV.1 :** Les démarches d'optimisation de l'architecture d'un réseau. 57
**Figure IV.2 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau 59
**Figure IV.3:** Zoom de la figure IV.2. 50
**Figure IV.4 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train LM. 61
**Figure IV.5 :** Zoom de la figure IV.4. 61
**Figure IV.6 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train BR. 62
**Figure IV.7 :** Comparaison entre netazot12 et netazot31 en termes d'ERAM. 63
**Figure IV.8 :** Comparaison entre netazot12 et netazot31 en termes d'ERAM par test. 63
**Figure IV.9 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance. 64
**Figure IV.10:** Zoom de la figure IV.9. 64
**Figure IV.11 :** Effet de nombre des couches couche cachés sur la performance. 65
**Figure IV.12 :** Effet de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage du RNA. 66
**Figure IV.13 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance. 67
**Figure IV.14 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train LM. 68
**Figure IV.15 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train BR. 68
**Figure IV.16 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train RP. 69
**Figure IV.17 :** Comparaison entre netox11, netox22 et netox32 en termes d'ERAM. 70
**Figure IV.18 :** Comparaison entre netox11, netox22 et netox32 en termes d'ERAM. 70
**Figure IV.19 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance 71
**Figure IV.20 :** Effet de nombre des couches couche cachés sur la performance. 72
**Figure IV.21 :** Zoom de la figure IV.20. 72
**Figure IV.22 :** Effet de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage du RNA. 73
**Figure IV.23 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones. 74
**Figure IV.24 :** Zoom de la figure IV.23. 74
**Figure IV.25 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train BR. 76
**Figure IV.26 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train RP. 76
**Figure IV.27 :** Comparaison entre netco2 et netco3 en termes d'ERAM. 77
**Figure IV.28 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance. 78

**Figure IV.29 :** Effet du nombre des couches cachés sur la performance d'apprentissage. 78
**Figure IV.30 :** Effet de nombre d'itérations sur les performances d'apprentissage du RNA. 79
**Figure IV.31 :** Zoom de la figure IV.32. 79
**Figure IV.32 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance. 80
**Figure IV.33 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage, train LM. 81
**Figure IV.34 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance. 82
**Figure IV.35 :** Effet de nombre des couches couche cachés sur la performance. 82
**Figure IV.36 :** Effet de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage du RNA. 83
**Figure IV.37 :** Zoom de la figure IV.36. 83
**FigureIV.38 :** Architecture des réseaux de neurone optimisé. 86
**FigureIV.39 :** Architecture de réseau de neurone optimisé de $CH_4$. 87
**Figure IV.40** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et estimée pour l'$O_2$ et $N_2$. 89
**FigureIV.41 :** Zoom de la figure IV.40. 89
**Figure IV.42** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et estimée pour le $CO_2$ et $CH_4$. 90
**Figure IV.43 :** Zoom de la figure IV.42. 90
**Figure IV.44 :** Schéma du modèle finale. 91
**Figure IV.45 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PI et PSF. 91
**Figure IV.46 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PI et PSF. 92
**Figure IV.47 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PSI et PUU 92
**Figure IV.48 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PSI et PUU 93

# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau III.1** : Correspondance entre les modèles neuronaux biologiques et artificiels 33
**Tableau IV.1 :** Les perméabilités expérimentales des PI 44
**Tableau VI.2 :** Perméabilité expérimentales des PEI 47
**Tableau IV.3 :** Les perméabilités expérimentales des PSF 47
**Tableau IV.4 :** Les perméabilités expérimentales des polyacetylénes et autres polymères 48
**Tableau VI.5 :** Perméabilités expérimentales des PSI 49
**Tableau VI.6 :** Perméabilités expérimentales des polysiloxanes 50
**Tableau VI.7 :** Perméabilités expérimentales des PUU 51
**Tableau IV.8 :** Décomposition de la chaine de polymère 52
**Tableau IV.9 :** Les significations de quelque instruction de Matlab. 54
**Tableau VI.10 :** Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisé dans le test. 55
**Tableau IV.11 :** Lles algorithmes de normalisation. 60
**Tableau IV.12 :** Notation des réseaux normalisé. 60
**Tableau IV.13 :** Notation des réseaux normalisé. 67
**Tableau IV.14 :** Notation des réseaux normalisé. 75
**Tableau IV.15 :** Notation des réseaux normalisé. 81
**Tableau IV.15 :** Structure des réseaux de neurones optimisé. 85

# Nomenclature

| | |
|---|---|
| A | la surface soumise à un fluide |
| a | activité thermodynamique du composé dans le mélange |
| C(x,t) | La concentration locale de pénétrant à une position x et à un temps t |
| D | le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-2}$). |
| $d_{eff}$ | diamètre effectif du pénétrant |
| $E_D$ | Énergie d'activation de diffusion. |
| $E_p$ | énergie d'activation de perméabilité |
| $f$ | Fonction d'activation d'un neurone. |
| G | Paramètre dépend de la nature du gaz pénétrant |
| J | le flux diffusif de la molécule pénétrante ($kg/m^2.s$) |
| $l$ | Épaisseur de la membrane. |
| $M_t$ | Prise de masse du pénétrant au temps t |
| $M_\infty$ | Prise de masse du pénétrant au temps infini |
| $P$ | Pression saturante de vapeur (atm, cmHg) |
| **P** | Coefficient de perméabilité (Barrer ou $cm^3$(vap.).cm/$cm^2$.s. cmHg) |
| $P^0$ | La pression de vapeur saturante (cmHg) |
| $P_M$ | La pression partielle en amant de la membrane |
| $P_V$ | Pression partielle en aval de la membrane |
| Q | La quantité de pénétrant qui passe à travers la membrane |
| S | Coefficient de sorption |
| t | Temps de pénétration d'un fluide (s) |
| $T_g$ | Température de transition vitreuse (°C) |
| u | Le potentiel ou la somme pondéré |
| V | le volume du polymère ($cm^3$) |
| $V_0$ | le volume occupé par les chaînes polymériques ($cm^3$) |
| $W_0$ | Biais |
| $W_i$ | Poids de connexions |
| $X$ | Paramètre enthalpique d'interaction entre le soluté et le polymère |
| $\Delta H_s$ | Enthalpie de sorption |
| $\emptyset_1$ | Fraction volumique du perméant dans le polymère |
| $\gamma$ | Paramètre représente les interactions entre le gaz et le polymère, |
| $\pi_i$ | valeur numérique segmentaire « Permachor » ($Cal/cm^3$) |
| $\left(\frac{\varepsilon}{K}\right)$ | Paramètre d'énergie de Lenard_Jones du gaz pénétrant (°K) |

# Abréviations

| | |
|---|---|
| ANN | Artificiel neurone network. |
| BET | Brunauer-Emmet-Teller. |
| BFG | BFGC quassi-Newton. |
| BPDA | Biphenyl Tetracarboxylie Dianhydride |
| BR | Régularisation bayesienne. |
| DDS | Diaminodiphenyl sulfone |
| EAM | Erreur absolue moyenne. |
| ERAM | Erreur relative absolu moyenne. |
| FFV | Fraction de volume libre. |
| GRM | Modèle de Régression Général. |
| LM | Levenberg-Marguardt. |
| MDA | Methylenedianiline |
| ME | Matériau et Environnement. |
| MLP | Perception Multi Couches (Multi Layer Perception). |
| MMM | Mapminmax. |
| ODA | 4, 4'- Oxydianiline |
| PDMS | Poly (dimethylsiloxane) |
| PEG | Poly-éthyle glycol |
| PEG400 | Poly-éthyle glycol de poids moléculaire 400 |
| PEG600 | Poly-éthyle glycol de poids moléculaire 600 |
| PEI | Polyétherimide |
| PI | Polyimide |
| PMDA | Pyromellitic dianhydride |
| PSF | Polysulfone |
| PSI | Polysiloxaneimide |
| PUU | Polyuréthane uréa |
| PVC | Polychlorure de vinyl |
| QSPR | la relation entre structure quantitative et perméabilité. |
| RNA | réseau de neurones artificiel. |
| RP | Resilient Back propagation. |
| SCG | Scaled conjugate Gradient. |
| SFV | Volume libre spécifique (specific free volume). ($cm^3$) |
| STP | Standard Température Pression. |
| TMSP | Poly (1-trimethyl (silyl)-1-propyne) |
| 6FDA | Hexafluoroisopropyldene- bis (phthalic anhydride) |

# Introduction générale

# Introduction générale

Bien que les applications des polymères organiques soient très élaborées dans presque tous les domaines de la vie, les recherches sont entreprises pour collecter les matériaux adéquats pour la séparation des mélanges chimiques en utilisant les procédés de séparation membranaire pour une chimie propre et verte.

Les procédés de séparation membranaire présentent une alternative réelle pour surmonter le problème de consommation excessive d'énergie dans les méthodes traditionnelles telles que : la distillation cryogénique, la condensation à basse température, l'adsorption-désorption, l'absorption et l'incinération. Ils présentent aussi les avantages suivants : simples, flexibles, compacts, modulaires et facilement automatisables.

La clé de réussite de ces procédés réside dans le bon choix des matériaux filmogènes. Dans le but de comprendre et d'exploiter les relations étroites entre les paramètres de perméabilité et la microstructure du matériau filmogène candidat à une séparation donnée, un nombre considérable de travaux sur la perméation des gaz à travers des films polymériques a été réalisé au cours de la dernière décennie. Cela a engendré un cumule très importants des données expérimentales des paramètres de perméation (coefficients de perméabilité, coefficient de diffusion et de solubilité, l'énergie d'activation, etc.) des gaz dans les polymères.

Il est très intéressant d'exploiter ces données dans l'élaboration des modèles de prédiction des paramètres de perméation des polymères fondés sur des règles rationnelles. Cela permet d'une part, d'estimer les paramètres de perméation sans passer par des expériences et d'autre part, d'obtenir non pas seulement ceux des matériaux qui n'ont pas encore fait l'objet d'enquêtes de perméation, mais aussi ceux de nouvelles structures de matériaux filmogènes non synthétisées ce qui facilite considérablement l'orientation de la synthèse de nouveaux matériaux membranaires aux propriétés améliorées pour une séparation ciblée.

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et constitue une suite logique des travaux antérieurs réalisés dans le laboratoire Matériaux et Environnement sur l'exploitation des données expérimentales pour la collection et la validation des modèles publiés de prédiction

de perméabilité et de solubilité pour un large éventail de matériaux filmogènes utilisés soit dans les procédés de séparation ou comme emballage des produits pharmaceutiques ou agroalimentaires.

L'objectif de ce travail est de surmonter l'inconvénient majeur, la non-universalité, rencontré dans les modèles publiés lorsqu'ils sont confrontés à des polymères récemment synthétisés ou à des polymères de famille différente de celle sur laquelle a été publié.Il consiste à développer une approche basée sur les réseaux de neurones pour le calcul du coefficient de perméabilité des gaz et de vapeurs.

Le présent travail s'organise en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les polymères, leurs différentes classifications ainsi que le transfert des gaz dans les films polymériques et les mécanismes de transfert de masse.

Dans le second chapitre, les méthodes de prédiction de la perméabilité décrites dans la littérature et les travaux antérieurs.

Des connaissances concernant les réseaux de neurones, le neurone formel et les algorithmes d'apprentissage sont représentées dans un troisième chapitre.

Les résultats d'application du modèle de prédiction élaboré aux différents polymères, suivi par des interprétations de ces résultats sont présentés dans le quatrième chapitre.

Et en fin, une conclusion sur le travail effectué (fiabilité de modèle de prédiction proposé pour un large domaine de matériaux filmogènes).

# Chapitre-I-

*Polymère et transport dans les polymères*

# CHAPITRE I

# POLYMÈRE ET TRANSPORT DANS LES POLYMÈRES

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (polymère) et le produit emballé. L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer des modifications indésirables au niveau de l'efficacité et des effets secondaires du principe actif ou même des excipients et par conséquent menace la stabilité du médicament/aliment.
Et pour améliorer les performances des emballages, il faut bien connaître la morphologie et bien comprendre le comportement mécanique des polymères: c'est-à-dire de bien comprendre les relations étroites structure du matériau polymère- ses propriétés de perméations vis-à-vis des gaz et de l'humidité.

## I.1. Généralités sur la structure et les propriétés des polymères

### I.1.1. Structures moléculaires des polymères

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Dans ces macromolécules, un motif, le monomère est répété un grand nombre de fois, et comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes**. [1-2]**
Ces monomères peuvent se présenter :

- ✓ En chaines linéaire avec une répétition linéaire n fois du motif X (homopolymère) **Figure I.** La ou de deux ou plusieurs motifs (copolymères XY par exemple) **FigureI.1. b,c,d [3-4].**
- ✓ En chaines non linéaire : branchés en étoiles ou en réseau **figure I.1e.** Lorsque ces polymères présentent des groupements de charges anioniques ou cationiques, on les appels des polyélectrolytes.

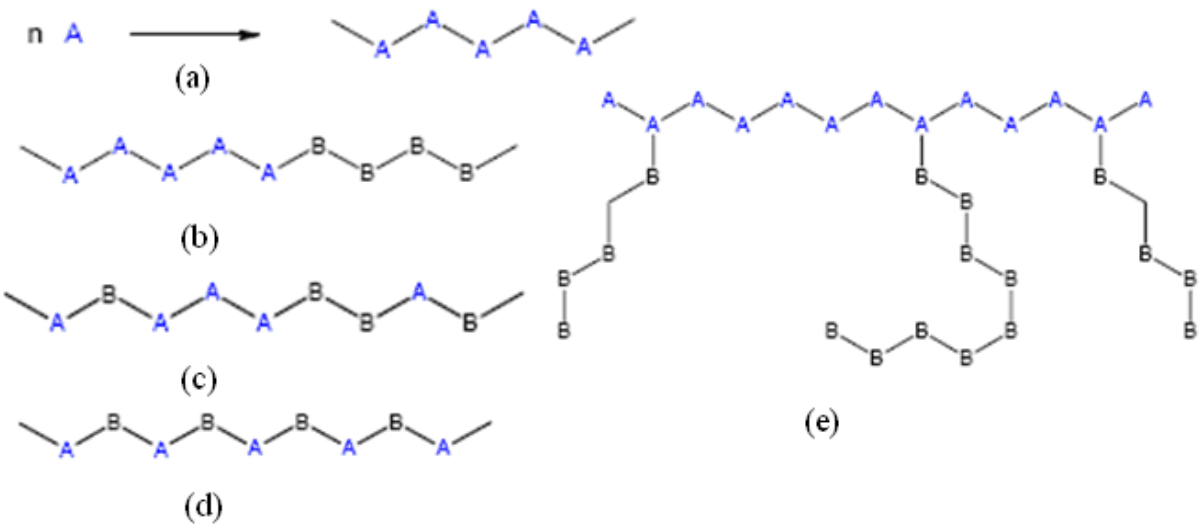



**Figure I.1:** Les types des polymères.

### I.1.2. Classification des polymères:

**I.1.2.1.Selon leurs origines:** on peut les classer en 3 catégories:

- Les polymères naturels: sont issus des règnes végétal ou animal, ils jouent un rôle très important dans les différents mécanismes vitaux. On peut mentionner dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon, glycogène, amylopectine), protéines (les acides aminés, polypeptides), nucléoprotéines (ADN, ARN), caoutchouc naturel.
- Les polymères synthétiques: totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus soit par polymérisation par étape des molécules monomères, ou par polycondensation.
- Les polymères artificiels (de transformation): sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

**I.1.2.2. Selon leur domaine d'application:**

Il est difficile de proposer une classification exhaustive par ce que la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères.

### I.1.2.3. Selon leur structure (dimensionnalité):

- Polymères linéaires ou monodimensionnels:

Chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé, mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents.



**Figure I.2** : Représentation de la structure linéaire d'un polymère [**5**].

- **Les polymères bidimensionnels:**

Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celles de molécules simples **[5]**.



**Figure I.3:** Représentation de structure ramifiée d'un polymère **[5]**.

- Les polymères tridimensionnels:

Résultent de la polymérisation des monomères dont la valence moyenne est supérieure à 2, ou encore de la réticulation des polymères linéaires **[4].**

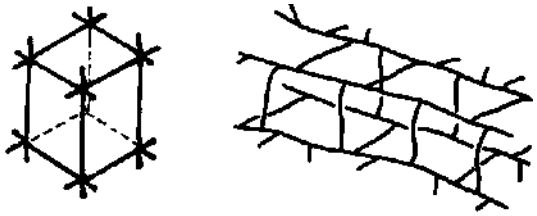


**Figure I.4**: Représentation de la structure tridimensionnelle (réticulée) **[5].**

### I.1.2.4. Selon leurs propriétés rhéologiques (comportement thermique) [6]

- Les polymères thermoplastiques:

Sont constitués par des enchaînements unidimensionnels, résultant de l'association de monomères en chaînes macromoléculaires linéaires. Par chauffage et refroidissement successifs, on peut modifier l'état et la viscosité des matières thermoplastiques de façon réversible. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial.

- Les polymères thermodurcissables (thermo-rigides):

Ce sont des composés macromoléculaires s'étendant dans les 3 directions de l'espace; Ils sont obtenus par polycondensation ou polymérisation en chaine de petites molécules, ou bien par réticulation des macromolécules linéaires. La forme et la rigidité ainsi acquise par la matière pendant la mise en œuvre ne peuvent plus être modifiées par la suite de façon réversible par chauffage, contrairement aux thermoplastiques.

- Les élastomères:

Ils ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante, ils entrent dans la composition de certains thermoplastiques pour en améliorer des propriétés de résistance au choc.

## I.1.3. Méthodes de synthèse des polymères:

Les polymères sont synthétisés à partir des molécules de monomères par des réactions de polymérisation. Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction, on distingue traditionnellement deux types principaux de réactions de polymérisation:

- Les polymérisations par étape ou polycondensation (" step growth polymerization")
- Les polymérisations en chaînes (polyaddition**). [7]**

Au cours d'une polymérisation, on parle d'une *masse polymérique* qui est caractérisée par:

- Sa taille moyenne
- Sa polydispersitée
- Son architecture**. [8]**

### I.1.3.1. Polymérisation par étape (polycondensation):

La formation des molécules par cette méthode se fait au départ à partir de monomères di- ou plurifonctionnels suivant les réactions classiques de chimie organique: estérification, substitution nucléophile…. Ensuite les chaînes continuent à s'allonger par les mêmes réactions entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomères et par les macromolécules en formation **[9].**

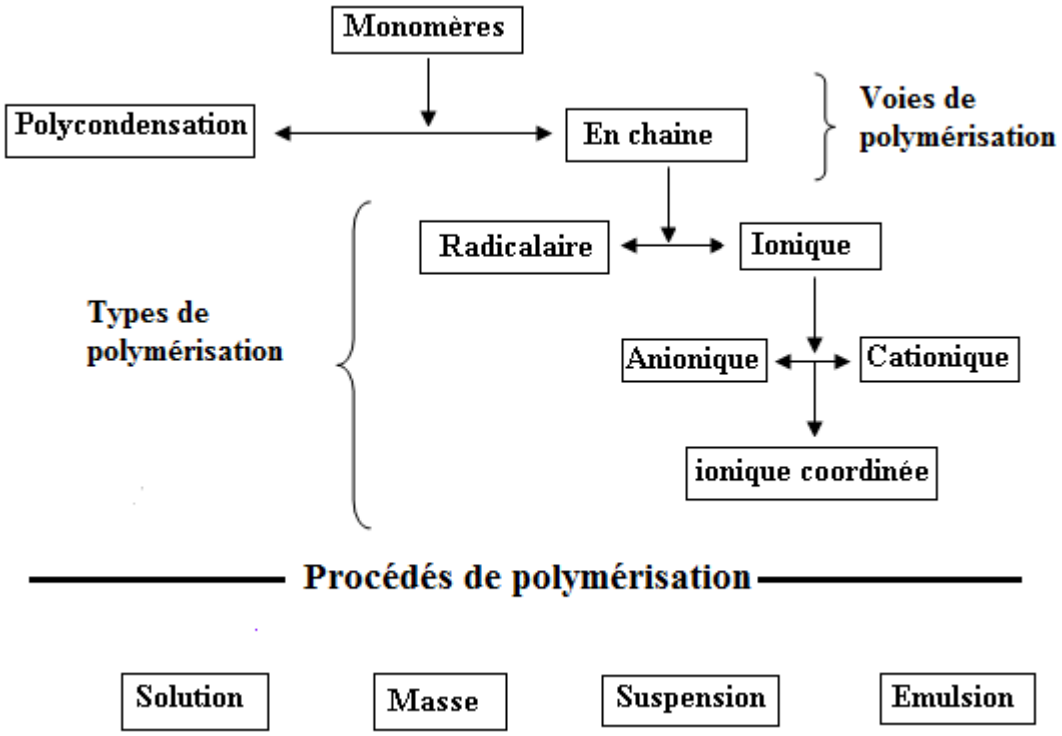



**Figure I.5:** Schéma de différentes voies de polymérisation

La condensation s'effectue étape par étape, chaque réaction se passant totalement indépendamment des autres (c'est la raison pour laquelle ces polymères sont aussi appelés polymères à croissance par étape). [**10**]

En général, les réactions de polycondensation sont accompagnées d'élimination des molécules légères ($H_2O$, HCl, $NH_3$, $CH_3OH$…). Les polycondensats ainsi obtenus peuvent présenter des fonctions ester, amide, acétal, carbonate, imide, éther… suivant la nature des réactifs utilisés.

Les réactions de polycondensation sont de deux types, le 1$^{er}$ implique deux monomères différents, chacun avec des groupes caractéristiques identiques aux deux extrémités. L'autre n'implique qu'un seul monomère portant deux groupes caractéristiques terminaux différents, chacun à une extrémité**. [10]**

### I.1.3.2. Polymérisation en chaîne:

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs $R^*$ très réactifs présents en très petite concentration. Ces centres actifs additionnent en un laps de temps très court un grand nombre de molécules de monomères ($10^3$ à $10^5$ molécules/s**). [11]**

## I.2. Transport de masse dans les polymères

D'une manière générale, les phénomènes de transport de gaz, composés volatils et d'eau à travers un système polymérique(non poreux) tel qu'une membrane ou un emballage peuvent être décomposée en 3 étapes successives dépendant de la différence de potentiel chimique exprimée avec la pression partielle ou l'activité de pénétrant [**11**] **:**

- ✓ Solubilisation et condensation dans la membrane (sorption**), [12]**
- ✓ Diffusion sous forme de liquide à travers la membrane sous l'influence du gradient de concentration (potentiel chimique), **[13-14].**
- ✓ Evaporation sur l'autre face à l'état gazeux (désorption). **[15-16].**

Le phénomène général de perméation résulte de ces trois étapes.

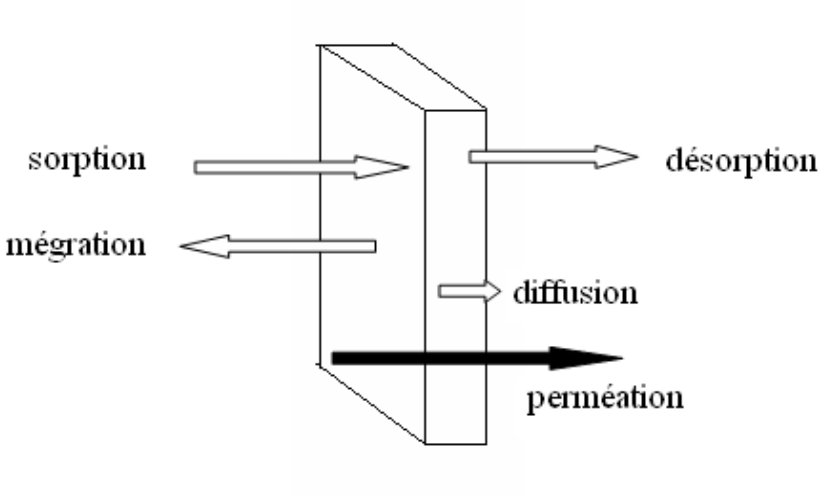



**Figure I.6**: Phénomène de transfert de matière au travers un film.

Deux revues récentes présentent les propriétés de transport de gaz [**17**] et d'aromes **[18]** des déférents films et montrent les nombreux facteurs qui influencent ces propriétés. Dans la partie qui suit, nous allons donc détailler les déférents phénomènes de transport et les facteurs qui les influencent,

## I.2.1. La diffusion :

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique.

### I.2.1.1. Les lois de diffusion de Fick :

On considère une membrane polymérique (et un emballage) d'épaisseur $l$ de surface A soumise à un fluide et $Q$ la quantité de pénétrant qui passe à travers la membrane pendant un temps $t$.

La quantité de pénétrant, qui traverse le polymère pendant une unité de temps et par unité de surface, est J, le flux diffusif de la molécule pénétrante, donné par :

$$J = \frac{Q}{At} \quad \text{.....} I.1$$

La première loi de Fick établit une relation proportionnelle entre le flux de substance diffusante à travers la membrane et le gradient de concentration entre les deux côtés de la membrane :

$$J = -D\nabla C \quad \text{.....} I.2$$

Ou D est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-2}$). Cette première loi est applicable à l'état d'équilibre qui est atteint quand la concentration ne varie plus et que le flux est constant. Quand la diffusion se passe seulement dans une direction x (unidirectionnelle), la relation se réduit à

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{.....} I.3$$

La simplification est valide quand l'épaisseur de la membrane considérée est beaucoup plus petite que les autres dimensions (par exemple, au diamètre dans le cas d'une membrane circulaire). Si cette condition n'est pas vérifiée, les phénomènes de diffusion dans les autres directions ne peuvent plus être négligés.

En dynamique, le transfert de matière par diffusion est lié à la concentration du pénétrant dans la matrice polymérique et du temps. La seconde loi de diffusion de FICK décrit cet état de non-équilibre et est donné (dans le cas unidirectionnel) par :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial (D\nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial C}{\partial x} + D(C)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{.....} I.3$$

$C(x,t)$ Est la concentration locale de pénétrant à une position $x$ et à un temps $t$.cette équation différentielle peut être intégrée en tenant compte de la condition initiale $(t=0)$et des conditions limites $(x=0,l)$. Il est constitué la référence théorique pour de nombreux problèmes communs de diffusion.

La résolution de cette équation donne le profil de concentration dans la zone de diffusion à déférents intervalles de temps. Pour de nombreux systèmes polymères/pénétrants, et dans des conditions définies, $D$ peut être considéré comme constant dans toute l'épaisseur de la membrane. L'équation précédente se réduit alors à :

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{.....} I.4$$

### I.2.1.2. Les mécanismes de diffusion :

Pour comprendre les mécanismes de diffusion au niveau microscopique, il est important d'étudier les interactions polymères/solutés. La structure du polymère est un paramètre important à prendre en compte, car les phénomènes de transport dans un polymère vitreux sont totalement différents de ceux qui ont lieu dans un polymère caoutchouteux. La diffusion dans la matrice polymérique peut être classée en trois catégories :

- cas I (ou comportement Fickien) : le processus de diffusion s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible que ceux des modes de relaxation de la matrice polymérique. L'équilibre de sorption est rapidement, atteint les conditions limites sont indépendantes du temps et ne dépendent pas des cinétiques de gonflement ;
- cas II(ou comportement non Fickien) : le processus de diffusion est rapide par comparaison au processus simultané de relaxation du polymère. Ici, les phénomènes de sorption sont compliqués par une forte dépendance avec les cinétiques de gonflement. Ces déviations par rapport au comportement Fickien sont généralement rencontrées dans le cas de sorption de vapeurs organiques par des polymères solides et peuvent persister jusqu'à une température de transition vitreuse $(T_g)$ du polymère de +15°C ;
- la diffusion anormale se référé à un processus ou les taux de diffusion et de relaxation du polymère sont comparables. La sorption et le transport des molécules sont affectés par la présence de micro-vides préexistants dans la matrice, le déplacement de molécules étant influencé par la structure géométrique du polymère.

De nombreux chercheurs Karlsson **[19]**, Lim **[20]** et Togawa **[21]**, ont rapporté que le gonflement d'un polymère par un perméant augmente grandement la diffusion. Pendant le processus d'absorption, les molécules sont absorbées dans le volume libre (« trous ») qui est toujours présent dans les régions amorphes. La diffusion et la relaxation lente du polymère, en réduisant les forces inter-caténaires (entre les chaînes) et également en favorisant le gonflement du polymère et contrôle le taux d'absorption. Ceci améliore le taux de diffusion,

ce qui influence la relaxation. En conséquence, la perméation d'un composé, par exemple, affecte celle d'un autre composé, c'est-à-dire que l'effet plastifiant devient apparent **[22].**

### I.2.2. La sorption

La sorption est le terme généralement employé pour décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère. Ce terme inclut l'absorption et l'adsorption. Il est important de noter que dans une même membrane polymérique, les molécules diffusantes peuvent être sorbées de différentes manières. De plus, la distribution du pénétrant selon ces modes divers peut changer avec la température, la concentration du soluté/ quantité sorbée, le comportement du gonflement de la matrice, le temps, etc.

La quantité de molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernées par la thermodynamique du système polymère/pénétrant, en particulier par la nature des interactions. Il existe cinq cas classiques loi de Henry, selon Langmuir, les mécanismes «dual sorption», de Florry-huggins et BET (Brunauer-Emmet-Teller).

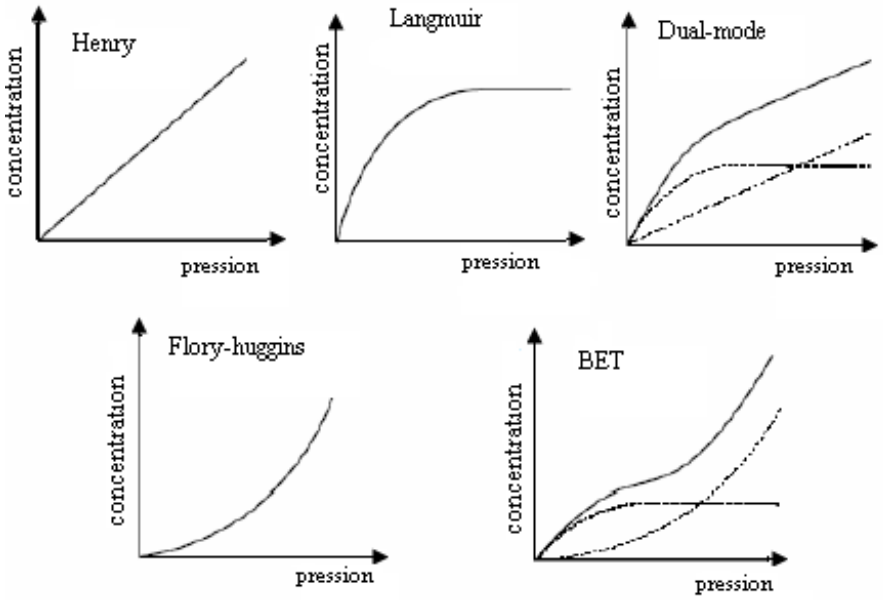



**Figure I.7** : Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbées en fonction de la pression de vapeur **[23]**.

### I.2.2.1. La sorption d'après la loi de Henry

Ce premier cas est le plus simple : le composé volatil est considéré comme idéal et il existe donc une relation linéaire entre la concentration du pénétrant dans la membrane et sa pression partielle :

$$C = K_d P \quad \text{.....} I.5$$

La constante $K_d$ est en fait $S$, le coefficient de sorption dans le polymère, indépendant de la concentration à une température donnée. Le gaz est ici dispersé aléatoirement dans la matrice, ce qui fait que ni les couples pénétrants/polymères ni les couples pénétrant/pénétrant ne sont préférés. Ce mode est essentiellement observé pour de faibles pressions et quand les interactions pénétrant/pénétrant et pénétrant/polymère sont faibles par rapport aux interactions polymère/polymère.

### I.2.2.2. Le mécanisme de sorption selon Langmuir

Ce mécanisme correspond à une prédominance des interactions pénétrant/polymère. Les molécules diffusantes occupent des sites spécifiques dans le polymère, par exemple des microvides préexistants ou des comblements inorganiques de grandes tailles.

### I.2.2.3. Le mécanisme de sorption double « dual »

Cette modalité était proposée pour décrire les courbes observées dans les cas de sorption des composés volatils de faible activité dans les polymères. Elle postule l'existence de deux populations de molécules diffusantes. Cette situation correspond à la combinaison des deux modes précédents. Néanmoins, ce modèle est valide pour des pressions modérées, en l'absence de fortes interactions. Il ne peut pas décrire le phénomène de sorption qui a lieu lors du gonflement ou de la plastification de la matrice par les molécules sorbées.

### I.2.2.4. Le mécanisme de Flory-Huggins

Les interactions entre les molécules diffusantes sont plus fortes que les interactions pénétrant/polymère et le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression. Deux interprétations physiques de ce comportement sont possibles :

- plastification du polymère par les molécules sorbées
- association de clusters dans le cas d'un système polymérique hydrophobe

La valeur de $S$ est alors donnée par :

$$\ln(a) = \ln\frac{P}{P^0} = \ln\phi_1 + (1-\phi_1) + X(1-\phi)^2 \quad \text{.....} I.6$$

Où $a$ représente l'activité thermodynamique du composé dans le mélange, définie par la pression saturante de vapeur $(P)$ divisée par la pression de vapeur saturante $(P^0)$ à la température expérimentale, $(\phi)_1$ est la fraction volumique du perméant dans le polymère et $X$ le paramètre enthalpique d'interaction entre le soluté et le polymère.

### I.2.2.5. Le mécanisme Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Ce dernier cas correspond à la combinaison des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. En pratique, il peut être représentatif de la sorption de l'eau dans des polymères fortement hydrophiles : initialement, les molécules d'eau sont fortement sorbées dans des sites spécifiques correspondant aux groupes polaires, puis à de plus hautes pressions, le processus d'agglomération se produit.

Il est important de souligner que lorsqu'un polymère est fortement plastifié par un perméant, les coefficients de diffusion et de solubilité deviennent fonction de la concentration et du temps. Par conséquent, le problème devant être résolu est non-Fickien. Pour avoir une idée du mécanisme de transport impliqué, une pratique standard consiste à ajuster les résultats de sorption par une loi du type :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \quad \text{.....} I.7$$

Où $M_t$ et $M_\infty$ représentent respectivement la prise de masse du pénétrant au temps t et au temps infini. Donc $K$ est une constante lorsque l'équilibre est atteint. La valeur de n informe du type de mécanisme de transport. Une valeur de $n = 0{,}5$ indique que la diffusion est Fickienne alors que $n = 1$ est associé au cas non-Fickien.

Des valeurs intermédiaires suggèrent une combinaison de ces deux mécanismes. D'un autre côté, les divergences entre les courbes expérimentales de sorption et de désorption sont représentatives de cinétiques différentes et donc d'un coefficient de diffusion dépendant de la concentration.

### I.2.3. La perméabilité

Quand la loi de Henry est satisfaite (« à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide»), le flux diffusif à l'état stationnaire est donné par :

$$J = DS\left(\frac{P_M - P_V}{l}\right) \quad \text{.....} I.8$$

Avec $l$ , l'épaisseur de la membrane plane homogène, $P_M$ et $P_V$ , les pressions partielles des deux côtés de la membrane $(P_M \rangle P_V)$, $D$, le coefficient de diffusion et $S$, le coefficient de sorption.

Le coefficient de perméabilité apparaît donc comme étant le produit d'un facteur cinétique $(D)$ qui reflète la dynamique du système pénétrant/polymère et d'un terme thermodynamique $(S)$ qui dépend des interactions pénétrant/polymère. Ainsi, ce coefficient représente la facilité avec laquelle le gaz traverse la membrane quand celle-ci est soumise à un gradient de pression. L'équation suivante est donc valable pour un matériau dense :

$$P = DS \quad \text{.....} I.9$$

D'une manière très générale, la perméabilité d'un composé dépend de la nature du polymère, du composé, des pressions en amont et en aval et de la température [**24**,**25**,**26**]. Pour quantifier et caractériser les propriétés d'un film polymère ou d'une membrane, on utilise le plus souvent le coefficient de perméabilité $P$ définit par [**27**] :

$$P = \frac{(\text{Quantité du perméant})(\text{épaisseur du film})}{(\text{la surface})(\text{temps})(\text{gradient de pression})} \quad \text{.....} I.10$$

## I.3. Facteurs influençant la perméabilité

### I.3.1. Facteurs liés à la matrice polymérique

Les propriétés d'un polymère affectent le transfert de petites molécules au travers de celui-ci. Trois paramètres dont le rôle est essentiel pour les transferts de masse à travers des matrices polymériques sont généralement décrits. Ce sont :

- **$T_g$ et volume libre**

Température de transition vitreuse Tg. Quand le polymère est refroidi en dessous de sa Tg, il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa Tg, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible.

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET…), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [**28**]**.** En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre **[ 29, 30, 31]** . La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg **[32].** La plastification, par l'eau par exemple, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts [**30**]**.**
Inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts, par exemple dans les systèmes CO2/ polysulfone [**33**] et toluène/polystyrène [**32**]**.**

- **Cristallinité**

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes. Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus du processus de sorption et sont des barrières imperméables pour le processus de diffusion. Plus exactement, ces zones cristallines ont deux effets sur la diffusion des molécules. D'un côté, elles augmentent la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre côté, elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (parce que les terminaisons des chaînes sont piégées dans les lamelles cristallines environnantes), ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute.

Il a été montré que lorsque la cristallinité du polypropylène augmente, la sorption de vapeurs de dichlorométhane diminue **[34].** D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente **[35,36,17,37].**

### I.3.2. Facteurs liés aux molécules transportées

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids moléculaire, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion. La concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transfert.

- **Poids moléculaire**

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transportées, mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande [**38**,**39**], mais cet effet peut être lié à la modification de la polarité par augmentation de la taille de la partie hydrophobe.

Les molécules linéaires sorbent plus facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques parce que leur volume molaire est plus petit [**32**,**40**]**.**

- **Polarité et hydrophobicité**

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées.

L'hydrophobicité d'une molécule peut être évaluée par une valeur sans dimension représentant le coefficient de partage P de la molécule entre l'Octanol et l'eau dont le résultat est exprimé en échelle logarithmique $(\log P)$. Les molécules hydrophiles ont des valeurs de $(\log P)$ négatives alors que les molécules hydrophobes ont des valeurs de $(\log P)$ positives, supérieures à 2. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par son constant diélectrique.

Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante diélectrique (ε) du composé et du polymère sont proches [**37**]**.** Par exemple, la sorption du limonène (ε = 2,30) dans un film de PE (ε = 2,26) est donc plus importante que la sorption de l'hexanol (ε = 13,30) dans ce même film **[41].**

### I.3.3. Facteurs liés à l'environnement

- **Température**

Les variations des coefficients de diffusion, de sorption et de perméabilité avec la température sont décrites par la relation d'Arrhenius ci-après:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad \text{.....} I.11$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT) \quad \text{.....} I.12$$

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad \text{.....} I.13$$

$\Delta H_S$ Est l'enthalpie de sorption, $D_0$, et $S_0$ sont les facteurs pré-exponentiel **[42].** $E_D$ et $E_p$ sont l'énergie d'activation de diffusion et de perméabilité, respectivement.

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad \text{.....} I.14$$

$E_D$ est toujours positif, alors que le signe du $E_P$ dépend de $E_D$ et $\Delta H_S$. Dans le cas où, la valeur résultante de l'$E_P$ est positive et donc la perméabilité augmente avec l'augmentation de température. Dans le cas contraire, où l'enthalpie de sorption dépasse largement l'énergie d'activation de diffusion, la valeur résultante de $E_p$ est négative et dans ce cas-là, la perméabilité diminue avec l'augmentation de température.

Les énergies d'activation peuvent être dépendantes de la température dans les élastomères seulement.

- **Humidité**

L'influence de l'humidité relative sur le transfert des composés d'arômes a été largement étudiée. Les polymères hydrophiles peuvent être plastifiés par la sorption d'eau, ce qui entraîne une augmentation des coefficients de diffusion et de perméabilité des composés d'arôme lorsque l'HR (Humidité relative) augmente [**43**]**.** Un effet de compétition peut également se produire entre la vapeur d'eau et les gaz pour la sorption dans le film, mais sans effet de plastification [**44-45**].

## I.4. Conclusion :

Le succès de la synthèse des film polymérique est la résultante de plusieurs facteurs de progrès. En particulier, les progrès de la science des matériaux concernant le synthèse et la mise en forme, l'amélioration de la stabilité thermique, chimique et mécanique des membranes.

L'étude des interactions polymère-pénétrant pour déterminer une relation étroite entre la structure du polymère et sa permsélectivité aux gaz est à la base d'élaborer des nouveaux matériaux très performants. Cette relation conduit à des améliorations notables des équipements et de l'intégration des membranes dans les procédés permettant aux modules membranaires de répondre et de s'adapter aux contraintes des procédés et aux exigences d'un environnement industriel, en termes de qualité, de sélectivité et de productivité.

# Chapitre-II-

*Théorie de la prédiction*

# CHAPITRE II
# THÉORIE DE LA PRÉDICTION

## II.1. introduction :

Les propriétés de transferts de masse dans les polymères, ont un rôle très intéressant dans le stockage des produits agroalimentaires et pharmaceutiques ainsi que dans la technologie de séparation des membranes. La perméabilité des polymères est une propriété importante de cette dernière application des polymères. La perméabilité des gaz à travers les polymères dépend des caractéristiques physico-chimiques des gaz pénétrants et des matériaux polymériques.

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses données ont été publiées en vue d'apprendre les principes qui régissent la relation entre la perméabilité des gaz et la structure du polymère.

Un certain nombre de méthodes ont été proposées pour prédire les coefficients de perméabilité de différentes structures ou propriétés physiques des polymères et des gaz pénétrants. Ces prédictions sont soit des corrélations purement empiriques, semi empiriques ou complètement théoriques qui tiennent compte des propriétés des polymères, des caractéristiques du pénétrant et des paramètres d'interaction pénétrant polymère.

## II.2. Historique de la prédiction de la perméabilité des polymères :

Une des corrélations les plus anciennes est celle de Stannett et Szwrarc **[46]** et Rogerset et al **[47]**, qui ont exprimé le coefficient de perméabilité d'un système gaz/polymère comme le produit de trois facteurs : (1) F, qui dépend de la nature du polymère, (2) G, qui dépend de la nature du gaz pénétrant et (3) $\gamma$, qui représente les interactions entre le gaz et le polymère, ainsi :

$$P_{i,K} = F(polymére)G(gaz)\gamma(i,K) \quad \text{.....} II.1$$

Ou i et k désigne respectivement le polymère et le gaz.

Une autre corrélation proposée par Lee **[48]**, basée sur la notion du volume libre de Fujita **[49-50]** est définie comme suit :

$$P = A\exp\left(\frac{(-B)}{SFV}\right) \quad \text{.....} II.2$$

Où P est le coefficient de perméabilité pour un système gaz /polymère, A et B sont des constantes caractéristiques qui sont indépendantes de la concentration du gaz pénétrant et de la température, et SFV est le volume libre spécifique.

L'accord entre les valeurs prédites par cette corrélation et les valeurs expérimentales est remarquable pour des polymères hautement perméables (c'est-à-dire, pour les élastomères).

Paul [**51**] a réussi à étendre la corrélation de Lee avec FFV (fraction de volume libre) au lieu de SFV à des polymères plus complexes. Cette extension fournit une excellente description de la perméabilité des copolymères aux gaz ,mais elle est moins satisfaisante lorsqu'elle est appliquée à un mélange de polymère d'une part et d'autre part elle nécessite la connaissance de la densité de l'énergie de cohésion et la fraction du volume libre .Ces deux paramètres ne sont pas facilement mesurés pour de nouveaux matériaux. Par conséquent, cet inconvénient constitue une vraie limite de ce modèle de prédiction.

Salam **[52]**, propose une corrélation basée sur la théorie de la contribution des groupes. Il a affecté des valeurs numériques segmentaires $\pi_i$, appelé « Permachor », à divers groupes fonctionnels formant la chaine principale et les chaines latérales d'un certain nombre de polymères. Les valeurs segmentaires Permachor ont été obtenues à partir de corrélations de la structure de différents polymères avec leur densité d'énergie de cohésion.

Teplyakov et al **[53]** ont proposé de corréler séparément le coefficient de diffusion et de sorption, au lieu de la perméabilité de différents polymères. Selon leur corrélation, les valeurs de Permachor ne sont pas les même pour tous les gaz, ni pour tous les homopolymères, et ne sont pas un outil fiable de prédiction de nouveaux copolymères, ou un mélange de polymère. Dans ce model le coefficient de la perméabilité calculé par les équations suivantes :

$$\log D = K_1 - K_2 d_{eff}^2 \quad \text{.....} II.3$$

$$\log S = K_3 - K_4\left(\frac{\varepsilon}{K}\right) \quad \text{.....} II.4$$

Où $K_i$ sont des constantes qui dépendent de la nature du polymère, $d_{eff}$ est le diamètre effectif du pénétrant et $\left(\frac{\varepsilon}{K}\right)$ est le paramètre d'énergie de Lenard_Jones du gaz pénétrant.

Robeson et al **[54]** ont proposé une autre corrélation pour la prédiction de la perméabilité des polymères aromatiques donnée par l'équation (II.5)

$$\ln P_i = \sum_1^n (\phi_i P_i) \quad \text{.....} II.5$$

Ou $\phi_i$ respectivement la fraction volumique d'une unité structurale i et $p_i$ la perméabilité. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux prédits a été rapporté **[55]**.

Une méthodologie similaire à la méthode de Permachor a été proposée plus récemment, par Bicerano **[56]** qui considère également l'énergie de cohésion, le degré de rotation et de liberté du polymère.

Une nouvelle méthode proposée par Wessling et al **[57]** pour prédire la perméabilité du dioxyde de carbone à travers différents polymères. Celle ci se base sur une méthode numérique et mathématique c'est les réseaux de neurones. Dans cette étude il a utilisé le spectre IR des polymères comme information sur la structure chimique des polymères.

Patil et al **[58]** ont proposé une corrélation empirique de prédiction de la perméabilité des gaz et des alcools à travers les polymères basés sur les descripteurs moléculaires dont : la connectivité moléculaire, la moyenne de la polarité moléculaire et la masse moléculaire.

Yampolskii **[59]** proposa une corrélation analogue à celle de Robeson tout en utilisant la théorie de contribution des groupes dans la prédiction des perméabilités des polyamides aromatiques.

Luan et al **[60]**, ont utilisé la relation entre structure quantitative et perméabilité (QSPR) pour l'étude du coefficient de perméabilité des différents composés à travers une membrane polyéthylène. Cette méthode est basée sur les réseaux de neurones artificiels et les descripteurs chimiques utilisés sont collectés par CODESSA software.

Oleg Boldyrev et al **[61]**, fait l'analyse du paramètre de perméabilité de 9 gaz permanant à travers 300 polymères par un modèle de régression générale (GRM). Cette corrélation est représentée par une équation générale II.6 :

$$\log P_i = a + b_1 \log P_1 + b_2 \log P_2 + ... + b_n \log P_n \quad .....II.6$$

Où : a et $b_n$ sont des paramètres détermines par la nature du gaz et des polymères.

Fatemi et al **[62]**, ont proposé un modèle similaire à celui de Luan pour prédire la perméabilité de composés organiques, la sélection des descripteurs chimiques se fait par une technique de régression linéaire.

Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu sur les importants modèles de prédiction de coefficients de perméabilité

## II.3. Les principales méthodes de prédiction

### II.3.1. Méthode de contribution des groupes

#### a. Méthode du Permachor proposée par Salame [52]:

Salame a proposé une corrélation semi empirique reliant la structure du polymère à sa perméabilité aux gaz sur la base du paramètre de Permachor, pourvu qu'il n'y ait pas d'interactions spécifiques et remarquables entre les gaz et le polymère en question. Le concept Permachor est basé sur l'exploitation des forces moléculaires du polymère : la densité d'énergie cohésive et la fraction du volume libre des polymères. Les valeurs de Permachor ont été estimées sur la base de la perméabilité de l'azote. Salame décompose la structure d'un polymère en petit segments, et attribue à chaque segment une valeur numérique π appelé « Permachor» donnée par l'équation (II.7) :

$$\pi = \frac{2.3}{S} \log\left(\frac{P}{P_{N_2}}\right) \quad .....II.7$$

Ou $P_{N_2}$ est la perméabilité de $N_2$ dans le caoutchouc naturel (isoprène), P est la perméabilité du $N_2$ dans le polymère de test, et S est le facteur d'échelle.
Le Permachor total d'un polymère, π peut être calculé par l'équation (III.8) :

$$\pi = \frac{\left(\sum \pi_i\right)}{n} \quad \text{.....} II.8$$

Où $\pi_i$ sont les valeurs Permachor segmentaires, et n est le nombre de segments
(Par unité de répétition de polymère).
Le coefficient de perméabilité P pour un système gaz/polymère est ensuite prévu à partir de la relation (II.9):

$$P = A\exp\left(-S\pi\right) \quad \text{.....} II.9$$

Où *A* et s sont des constantes d'un gaz particulier
Les unités structurelles compilées par Salame n'incluent pas un grand nombre de polymères d'intérêt pour les séparations membranaires (exemple: polysulfones, polycarbonates, polyarylates, polyimides).

**b. *Méthode proposée par Paul et Park* [63-64]**

Paul et Park ont essayé de développer une méthode qui permet de prédire la permselectivité des nouvelles structures polymériques. Cette méthode prédit effectivement la densité et utilise une estimation affinée du volume spécifique occupé par chaque gaz.

Le coefficient de perméabilité est composé de deux facteurs thermodynamique et cinétique dépendant principalement des différents aspects du couple gaz/polymère.

$$P = D.S \quad \text{.....} II.10$$

Toutefois, pour un gaz donné le coefficient de diffusion, D, varie considérablement d'un polymère à un autre par rapport au coefficient de solubilité. Le volume libre du polymère influence d'une manière remarquable sur le coefficient de diffusion. Le coefficient de solubilité dépend de ce paramètre aussi. Ainsi, la perméabilité d'un gaz dans une série de polymère peut être corrélée en termes de volume libre :

$$P = A\exp(-B/FFV) \quad \text{.....} II.11$$

Où A et B sont des constantes pour un gaz particulier. Le volume libre fractionnel est défini par la relation :

$$FFV = (V - V_0)/V \quad \text{.....} II.12$$

V est le volume du polymère (défini par le volume par unité de masse ou mole de l'unité répétitive), il est obtenu à partir de la mesure expérimentale de la densité de polymère à la température d'intérêt (généralement 30 ° C). Le terme $V_0$ est le volume occupé par les chaînes polymériques.

Une variété d'approches peut être utilisée pour obtenir cette quantité, mais ces approches impliquent l'utilisation des hypothèses et différents degrés d'approximation. Une approche commune est la méthode de contribution des groupes de Bondi, où le volume occupé est calculé à partir des volumes de Van der Waals, $(V_W)_k$, de différents groupes dans la structure polymériques:

$$V_0 = 1{,}3\sum_{K=1}^{K}(V_W)_K \quad \text{.....} II.13$$

Où k est le nombre total de groupes dans lesquels l'unité répétitive du polymère est divisée. La valeur du facteur 1,3 est considérée comme l'unique valeur universellement appliquée à tous les groupes et structures, elle est estimée par Bondi.

Paul et Park ont employé des modifications afin d'augmenter la précision de prédiction. La FFV est supposée inconstante pour tous les gaz dans un polymère donné, et le volume occupé dépend à la fois du gaz et de l'unité structurelle.

$$(FFV)_n = [V - (V_0)_n]/V \quad \text{.....} II.14$$

$$(V_0)_n = \sum_{K=1}^{K}\gamma_{nK}(V_W)_K \quad \text{.....} II.15$$

Ici, $\gamma_{nk}$ représente un ensemble de facteurs empiriques à déterminer et dépend du gaz n et de groupe k. $(V_w)_k$ dépend de la valeur de volume de Van der Waals pour le groupe k.

Un problème avec le schéma du volume libre, est qu'il nécessite la connaissance de la densité du polymère afin d'obtenir le volume V utilisé dans l'équation (II.14), et cette information n'est pas toujours disponible, ce qui empêche ceci d'être un véritable schéma de prédiction. Divers propositions pour prédire la densité ou V en utilisant les méthodes de contribution des groupes ont été proposées. Par exemple: Van Krevelen suggère:

$$V = \beta \sum_{K=1}^{K} (V_W)_K \quad \text{.....} II.16$$

Avec β=1,55 à 25°C pour les polymères vitreux

Paul et Park proposent une autre équation de prédiction des valeurs de β pour chaque groupe et ceci résout tous les problèmes avec des erreurs dans les valeurs de $(V_w)_k$

$$V = \sum_{K=1}^{K} \beta_K (V_W)_K \quad \text{.....} II.17$$

**c. *Méthode proposée par Yampolskii et al* [65]**

La méthode de contribution des groupes de Yampolskii est basée sur la validité de plusieurs hypothèses :

1. La structure des molécules complexes et, en particulier, les polymères, peut être représentée comme la somme de plusieurs groupements ou de fragments, dont chacun est caractérisé par un incrément selon la propriété considérée (coefficient de diffusion ou de perméabilité);
2. Ces incréments sont constants pour l'ensemble des structures complexes, c'est-à-dire indépendants des arrangements mutuels entre les groupes ou leurs interactions possibles ;
3. Les propriétés des molécules complexes peuvent être représentées comme la somme des incréments correspondants en tenant compte du facteur de poids

Dans cette formulation, Yampolskii n'a pas utilisé des régularités fondamentales ou semi-empiriques reliant les propriétés avec la structure chimique des polymères. Cependant il a utilisé une propriété A d'un polymère comme étant la somme:

$$\log A = \frac{1}{k}\sum_i q_i X_i \quad \text{.....} II.18$$

K est un coefficient de normalisation, Xi est l'incrément caractéristique d'un groupe du $i^{ème}$ type dans l'unité répétitive, et qi est le nombre de ces groupes dans cette unité.

Il ya une différence fondamentale dans l'application de cette méthode pour la prédiction des propriétés des composés de faible masse moléculaire et de polymères. Dans le cas des composés de haut poids moléculaire, l'unité répétitive n'est pas une structure réelle d'une macromolécule. Par conséquent, l'introduction de certains facteurs de normalisation est nécessaire. Il est évident que sans ces facteurs, on peut obtenir des résultats absurdes, lorsque l'on essaie de prédire les paramètres de permutation pour les polymères avec une structure d'unité répétitive plus complexe. Afin de surmonter cette difficulté, Van Krevelen **[66]** a fait une normalisation en divisant chaque contribution par la masse moléculaire du groupe, alors que Askadskii **[67]** et Robeson et al**. [54]** ont utilisé le volume de Van der Waals ou le volume moléculaire, respectivement, dans le même but.

En principe, le nombre d'atomes dans une unité répétitive (k = Q) peut être utilisé comme un facteur de normalisation en plus de la masse moléculaire de cette unité (k = M), ou le volume de Van der Waals ($k = V_W$). Yampolskii a choisi dans son travail trois approches pour l'analyse: sans normalisation (k ≡ 1), et la normalisation par Q et M.

Yampolskii a choisi l'ensemble de groupe de base contenant: H, C ($SP^3$), C ($sp^2$), C (ar-$sp^2$), O=, ─O─, Si, Cl, Br, F, N≡ (nitriles), ─N<, =S=, ─S─. D'autre part, les paramètres de permutation ont été rapportés pour l'ensemble des gaz les plus connus : He, $H_2$, $N_2$, $O_2$, $CO_2$, CH4, ceci pour des centaines de structures polymériques

***d. Méthode proposée par Robeson***

La méthode de contribution des groupes proposés par Robeson, est basée sur le volume fractionnel de l'unité structurale i, la perméabilité est calculée selon l'équation :

$$\ln P = \sum \phi_i \ln P_i \quad \text{.....} II.19$$

$P_i$ est la perméabilité d'un groupe spécifique i, les valeurs de $\Phi_i$ sont calculées en utilisant des logiciels de prédiction du volume molaire.

Cette relation logarithmique a été bien établie pour les copolymères et montre des résultats prometteurs lors de leur application à des polymères aromatiques choisis des classes de polysulfones, polycarbonates, polyarylates….

### II.3.2. Théorie des graphes

La théorie des graphes a été utilisée avec succès pour prédire les propriétés importantes de composés organiques. En conséquence, elle a été appliquée pour prédire la perméabilité des gaz dans les polymères **[68-69].**En utilisant le formalisme développé par Kier et Hall **[70].**

La théorie des graphes est une approche topologique qui attribue un ensemble d'indices à différentes écritures, la connectivité ou les indices de Randic **[71]** sont particulièrement appropriés pour cette tâche.

L'hypothèse de base, pour la théorie de la connectivité moléculaire, est que les structures moléculaires des unités répétitives peuvent être représentées par certains graphes, et elles sont décrites par les indices ${}^{m}\chi_{t}$. Ces derniers sont calculés pour les différents sous-graphes qui forment cette structure. Ici, m désigne le nombre de tranchants (liaisons reliant deux sommets ou atomes) dans le graphique et t représente le type de sous-graphe.

Afin de calculer ${}^{m}\chi_{t}$, un paramètre spécial δ est affecté à chaque atome inclus dans l'unité répétitive. Pour la première approximation, ce paramètre peut être considéré comme étant la valence de l'i$^{ème}$ atome moins le nombre d'atomes d'hydrogène qui sont liés à cet atome (par exemple 1 pour méthyle, 2 pour méthylène, etc.). Certaines règles semi-empiriques pour le calcul de δ ont été proposées par Kier et Hall **[70].**

$$ {}^{m}\chi_{t} = \sum_{j=1}^{n_m} {}^{m}S_{j} \quad \text{.....} II.20 $$

$$ {}^{m}S_{j} = \prod_{i=1}^{d} (\delta_i)_j^{-0.5} \quad \text{.....} II.21 $$

Dans ces équations, i est le numéro de l'atome, j est le nombre de sous-graphe, $n_m$ est le numéro du sous-graphe de tranchant m et t est le descripteur du $\chi$ , alors que le calcul du

nombre m d'arêtes (obligations), simples et doubles liaisons sont tous considérés comme un seul bord, d est le nombre total représentant les unités répétitives dans cette théorie.
Les propriétés d'intérêt, c'est la forme logarithmique du coefficient de perméabilité $\log p(\chi)$, peut être exprimé en fonction de ${}^{m}\chi_t$ :

$$\log p(\chi) = \Sigma C_i ({}^{m}\chi_t) z_i + b_0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots II.22$$

Le paramètre $b_o$ peut être trouvé par la régression de certaines valeurs fixe arbitraires de $z_i$ (par exemple, z = 0,5, 1, 2).

Une série de 19 polymères différents (vitreux et élastomère, amorphe et semi-cristallin) a été sélectionnée par Surgi et al [**71**] pour tester cette approche. Ces polymères incluent les atomes du genre : C (SP3), C (sp2), C (sp2 aromatiques), F, Cl, Si et O.Il a été démontré statistiquement que des corrélations significatives ont été prouvées pour les indices de connectivité ${}^{4}\chi_P$ et ${}^{3}\chi_P$.

Cependant le modèle de théorie des graphes surestime systématiquement la perméabilité P pour les systèmes faiblement perméables et il la sous-estime pour les polymères hautement perméables.

Il convient de noter que cette haute corrélation de coefficient pourrait être obtenue uniquement avec ajustement des paramètres δ n'ayant pas de signification physique.
Ainsi la plus grande valeur est attribuée à l'atome Si (δ(Si)=3000), tandis que la plus faible correspond au Cl (δ(Si)=0,05). Ceci est lié à la haute perméabilité des PDMS, le seul polymère contenant du silicium dans l'ensemble, et la faible perméabilité de poly (chlorure de vinyle) et poly (chlorure de vinylidiéne).

### II.3.3. Réseaux de neurones artificiels

Une autre démarche récente pour la prédiction des perméabilités peut être fournie par la méthodologie des réseaux de neurones artificiels (ANN). ANN est un modèle théorique de traitement de l'information qui est inspiré à partir des systèmes nerveux biologiques. ANN représente une technique de modélisation prometteuse, en particulier pour les ensembles des équations non-linéaires.

Dans ce processus, un polymère est à la sortie gauche d'une série de n polymères et, après l'entrainement avec (n-1) de polymères, la perméabilité de ce polymère est prévue sur la base de son spectre IR, l'application de spectre IR comme paramètre d'entrée a été décrit par Wessling **[57].** La même procédure est répétée pour tous les autres polymères.
La qualité de l'ajustement a été caractérisée par ce qu'on appelle le facteur de performance, C:

$$C = \sum \left| P_{pred} - P_{exp} \right| \Big/ \left| P_{av} - P_{exp} \right| \quad \text{.....II.23}$$

Où $P_{av}$ est la moyenne des coefficients de perméabilité de l'ensemble. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un ANN avec 24 entrées et 16 neurones dans une seule couche cachée (hidden layer)

## II.4. Conclusion

La prédiction des coefficients de perméabilité a un rôle très important dans l'étude de construction de nouvelles membranes de séparation gazeuse ou de matériaux de conditionnement. Si on arrive à trouver des modèles prédictifs qui assurent des bonnes prédictions de perméabilité, on pourra par la suite les utiliser pour estimer cette propriété pour les nouveaux polymères qui n'ont pas fait encore l'objet de synthèses.

Le but assigné à l'étude de ces modèles (présenté dans ce chapitre), est de chercher un modèle universel applicable pour toutes les familles de polymères. C'est notre but dans le cadre de ce projet.

# Chapitre-III-

*Les réseaux de neurones*

# CHAPITRE III

# LES RÉSEAUX DE NEURONES

## III.1. Généralités

Au cours de la dernière décennie, les algorithmes d'apprentissage statistique ont suscité beaucoup d'intérêt dans le milieu académique et au sein d'entreprises de diverses industries. Ils ont été implantés avec succès pour l'accomplissement de tâches prédictives reliées à des processus statistiques observés pour lesquels on peut identifier plusieurs variables explicatives. Cette étude se concentre sur une classe particulière de ces algorithmes : les réseaux de neurones artificiels. Les réseaux de neurones tirent leur puissance de modélisation de leur capacité à capter les dépendances complexes, i.e. qui impliquent plusieurs variables simultanément.

Un réseau de neurones artificiel est une structure composée d'entités capables de calcul interagissant entre eux, les neurones. Il permet de traiter, par le biais de l'informatique, des problèmes de différentes natures que les outils classiques ont du mal à résoudre. En effet, son fonctionnement s'inspire de celui des cellules neuronales animales, et est donc différent des méthodes de calcul analytiques que l'on utilise ordinairement. Il s'avère très puissant de reconnaissance, classification, approximation ou prévision.

## III.2. Le neurone formel

Un neurone formel est un automate très simple imitant grossièrement la structure et le fonctionnement d'un neurone biologique. La première version de ce dernier est celle de Mc Culloch et W. Pitts de 1943 qui se sont inspirés de leurs travaux sur les neurones biologiques. C'est l'élément essentiel d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique très simple, dont on peut facilement calculer la valeur numérique. Son fonctionnement est schématisé sur la figure III.1. Un neurone formel est une fonction algébrique paramétrée, non linéaire en ses paramètres, et à valeurs bornées. Ses entrées peuvent être les sorties d'autres neurones ou des entrées de signaux extérieurs. Sa sortie est une fonction non linéaire $f$ d'une

combinaison linéaire $u$ des entrées $(x_i)$. Le potentiel $u$ le plus fréquemment utilisé est la somme pondérée des entrées $x_i$ pondérées par les coefficients $w_i$ également appelés poids de connexions :

$$u = w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \quad \text{.....III.1}$$

Précisons que le poids $w_0$ est affecté à une entrée constante appelée "biais". Une fonction $f$ **,** appelée fonction d'activation, est appliquée à ce potentiel u et rendant l'entrée non linéaire **[72]**. Cette fonction est la plupart du temps une fonction en **"S",** bornée en ses extrema, continue et dérivable. Le choix d'une fonction d'activation se révèle dans certains cas être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Il en existe plusieurs types, les plus utilisées étant la fonction sigmoïde, la fonction arctangente et la fonction tangente hyperbolique **[**73**,**74**,**75**].** Un neurone formel, réalise donc l'opération suivante:

$$y = f(u) = f\left( w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \right) \quad \text{.....III.2}$$

Avec par exemple pour la fonction f une expression définie par :

$$f(x) = th(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} \quad \text{.....III.3}$$

La structure ou la topologie d'un réseau de neurones est la manière dont les neurones sont connectés. Les structures résultantes peuvent être très variées, mais elles sont souvent réparties en deux grandes familles à savoir: les réseaux de neurones non bouclés et les réseaux de neurones bouclés**.**

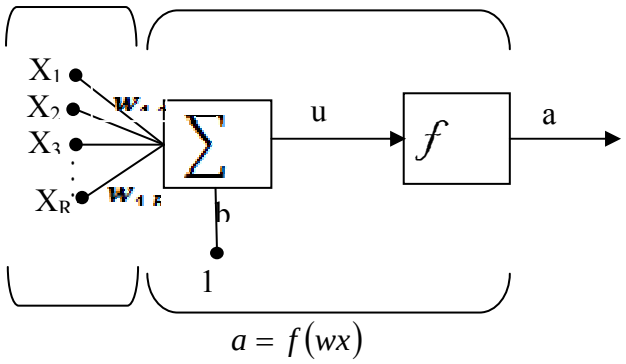



**Figure III.1:** Schématisation d'un neurone formel **[**76**].**

## III.3. Analogie avec le modèle biologique

L'idée des neurones artificiels est inspirée par analogie des neurones biologiques, et qui peut être résumée dans le tableau suivant :

**Tableau III.1.** Correspondance entre les modèles neuronaux biologiques et artificiels **[77].**

| ***cerveau*** | ***Réseau de neurones*** |
|---|---|
| Neurone | Élément processeur |
| Dendrites | Somme pondérée |
| Corps cellulaire | Fonction d'activation |
| Axone | Fonction de sortie |
| synapse | Poids |

## III.4. Principe de fonctionnement de ANN

L' ANN peut donc se décomposer en trois ensembles distincts [78-79] **:**

- L'ensemble E des neurones d'entrées qui reçoivent les données d'entrée sous la forme d'un vecteur de valeurs scalaires, le vecteur d'entrée représentant les paramètres du problème posé .Ces valeurs sont communiquées aux neurones par l'entremise de leurs valeurs d'entrée extérieure. Elles influencent donc l'activation de ces dernières, et par extension, le comportement du réseau entier ;
- L'ensemble S des neurones de sortie dont les activations constituent le vecteur de sortie et sont collectivement interprétées comme le résultat du calcul du réseau. Un même neurone peut à la fois être à l'entrée et à la sortie du réseau .Donc E et S ne sont pas nécessairement disjoints ;
- L'ensemble C des neurones cachés qui n'appartiennent pas aux ensembles E et S, mais les reliant, représente les corrélations encodées par le système .En générale, la présence de neurones cachés dans un réseau démultiplie sa puissance de calcul, et lui permet d'aborder des problèmes plus complexes.

Un mécanisme de codage extérieur au réseau transforme les données en une séquence de vecteurs d'entrées **[78,80] .**De même, un mécanisme de décodage récupère les vecteurs de sortie et les interprète pour produire des valeurs utilisables **[78].**

## III.5. Topologies des réseaux

Il existe deux grandes catégories de topologies :

- Les réseaux de neurones dynamiques.
- Les réseaux de neurones statiques.

### III.5.1. Topologie récurrente ou dynamique (récurrent neural network RNN)

Dans cette catégorie, les neurones reçoivent le signal en provenance des neurones en aval et en amont ou de lui-même. Chaque couche reçoit des signaux à partir de n'importe quelle couche.

L'état global du réseau dépend aussi de ses états précédents .L'équation du neurone dans ce, cas est décrite par des équations différentielles ou aux différences. La structure interne de ces réseaux est exploitée pour l'identification et la commande de systèmes dynamiques

Trois grandes classes existent **[78] :**

- réseaux à compétions (VLQ, ART,…, etc.).
- réseaux à connexions symétriques (Hopfield, machine de Boltzmann,…, etc.).
- réseaux récurrents temporels (Jordan, Elman, PRNN,…, etc.).

### III.5.2. Topologie statique ou réseau à couche

Les réseaux neuromimétiques statiques ou réseaux à couches, sont de réseaux dont le signal d'entrée se propage d'une couche à l'autre, aucun feedback n'est nécessaire. De plus une couche ne reçoit de signal que de la couche qui la précède, et ainsi de suite jusqu'à la couche de sortie.

Ces réseaux peuvent être utilisés pour les problèmes de classification ou d'approximation de fonctions non linéaires complexes.

Les réseaux de neurones statiques les plus connus sont :

- Les réseaux multicouches (MLP : Multi Layer Perception).

- Les réseaux modulaires
- Le modèle de Kohonen.

Dans notre étude, le réseau utilisé pour la prédiction de l'architecture convenable est le réseau statique de types multicouches (MLP).

L'architecture d'un MLP est organisée en couches successives et comprend une couche d'entrée, une couche de sortie et une ou plusieurs couches intermédiaires appelées couches cachées, car elles ne sont pas vues à l'extérieur. Chaque couche est composée d'un certain nombre de neurones. Chaque neurone dans une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante tel qu'il n'y a pas de connexion entres les neurones de la même couche.
Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne **figure III.2**

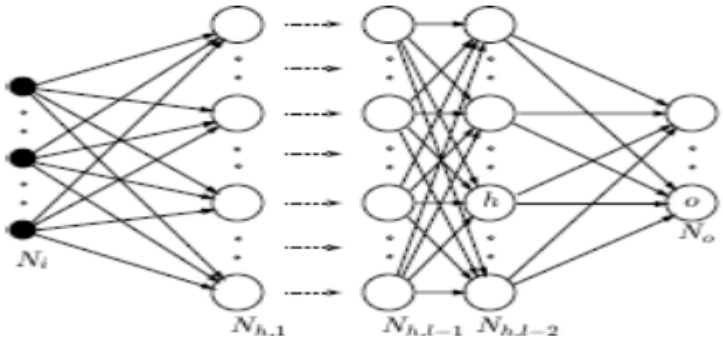



**Figure III.2 :** Réseau multi couche MLP **[81].**

## III.6. Procédure de modélisation neuronale

Le modèle boite noire constitue la forme la plus primitive du modèle mathématique : il est réalisé uniquement à partir de données expérimentales ou d'observations ; il peut avoir une valeur prédictive, dans un certain domaine de validité, mais il n'a aucune valeur explicative **[81].**

Un modèle statique est régi exclusivement par des équations algébriques ; un modèle dynamique, en revanche, obéit à des équations différentielles et à des équations algébriques **[81] .**Nous examinons en bref, exclusivement, dans ce qui suit la conception d'un modèle statique type boite noire, réalisé à l'aide de réseau de neurones bouclés(MLP) du fait qu'il a un lien direct avec le thème de ce travail.

L'objectif de la modélisation boite noire est de trouver, à partir des données ou des mesures disponibles, une relation déterministe, si elle existe, entre les variables d'entrées du modèle x et la grandeur à modéliser y.

La procédure de développement d'un réseau de neurones qui répond à une modélisation statique peut se résumer aux points suivants :

- Sélection des données.
- Collecte des données
- Séparation des bases de données.
- Normalisation des données.
- Choix du type de réseau de neurones.
- Choix du nombre de neurones dans la couche cachée
- Choix de la fonction de transfert
- Estimation des paramètres ou apprentissage
- Validation et généralisation.

### III.6.1. Sélection des données

L'ors qu'on conçoit un modèle à partir de mesures, il est indispensable que l'ensemble des variables d'entrée soit aussi réduit que possible ; en effet, à chaque entrée du modèle correspond un nombre de paramètre égal au nombre de neurones cachés. Il est donc nécessaire

- Que la représentation des entrées soit aussi compacte que possible,
- Que la représentation des entrées contienne tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser, mais seulement ceux-ci. En effet, la présence de variables qui ont sur la grandeur à modéliser, moins d'influence que les perturbations ou le, bruit entraine celle de paramètre superflu et introduit des variations non significatives sur les variables d'entrées, qui constituent autant de sources d'erreurs pour le modèle **[81].**

Avant la conception d'un modèle neuronale, il convient donc de procéder à une sélection des entrées. Cette sélection revêt deux aspects :

- Réduction de la dimension de l'espace de représentation des variables du modèle,
- Élimination des entrées qui n'ont qu'une faible influence sur la sortie.

### III.6.2. Collecte des données

Une fois que les entrées pertinentes du modèle sont bien connues, l'objectif de cette étape est de les recueillir, à la fois pour développer (l'apprentissage) le réseau de neurones et pour le tester. La base de données reconstituée doit être représentative des données susceptibles d'intervenir en phase d'utilisation du système neuronal.

### III.6.3. Séparation des bases de données

Afin de développer un modèle neuronal, il est nécessaire de disposer d'au moins deux bases de données : une base pour effectuer l'apprentissage et une autre pour valider le réseau obtenu et déterminer ses performances .On peut utiliser une troisième base de données, si elle est disponible, pour tester le réseau. Il n'y a pas de règle précise pour déterminer le partage de manière quantitative des données .Il résulte souvent d'un compromis tenant compte du nombre de données dont on dispose, l'essentiel, est que la base de données consacrée à l'apprentissage doit être la plus importante. Il est important de souligner que les sous-ensembles formés à partir de la base de données de départ devront être représentatifs de celle-ci.

### III.6.4. Normalisation des données

Avant tout apprentissage, il est indispensable de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si des entrées ont des grandeurs très différentes, celles qui sont petites n'ont pas d'influence sur l'apprentissage .Il existe plusieurs approches de normalisation des données dont le choix dépend de la nature des données et de la fonction à approximer.

### III.6.5. Choix de types de réseaux de neurones

Le choix de réseau de neurones se fait selon le processus à modéliser c.à.d. si le processus à simuler ne dépend pas du temps alors le type de réseau statique fait la tache de simulation.

Par contre, si l'on veut simuler un processus qui dépend du temps, alors on pourra utiliser un réseau de neurones contenant des connections arrières (réseau dynamique).

Et dans la modélisation statique type boite noire pour approcher une fonction bornée et continue, la meilleure approche neuronale envisageable est celle des MLP.

### III.6.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée

Il n'existe pas de règle permettant de prévoir à l'avance le nombre de neurones dans la couche cachée. On pourrait penser qu'en plaçant un grand nombre de neurones dans la couche cachée, on obtiendrait systématiquement de meilleurs résultats. Mais, il convient de prendre garde d'une part au temps de calcul (plus le nombre de neurones placés dans la couche cachée est important, plus le temps de calcul est long), d'autre part au risque de sur apprentissage (diminue la capacité de généralisation du réseau) ou de sous apprentissage lorsque leur nombre est insuffisant.

D'autre part, nous savons que le nombre des paramètres croît linéairement avec le nombre des variables d'entrées du modèle (parcimonie). Il va falloir donc trouver un compromis entre les parcimonies et le sur ou le sous apprentissage.

### III.6.7. Choix de la fonction de transfert

La fonction de transfert neuronale, que l'on appelle aussi fonction d'activation, est la fonction mathématique appliquée à la sortie de chaque neurone. Là encore, il n'existe pas de méthode permettant de prévoir a priori quelle sera la fonction qui donnera les meilleurs résultats. Mais pour les MLP, il faut des fonctions de type sigmoïde pour les neurones de la couche cachée et généralement une fonction linéaire pour le neurone de la couche de sortie [76].

### III.6.8. Estimation des paramètres ou apprentissage

Pour les modélisations statiques au moyen des MLP, il s'agit de faire un apprentissage supervisé.

Le critère d'arrêt de l'apprentissage est souvent calculé à partir d'une fonction de coût, caractérisant l'écart entre les valeurs de sortie obtenues et les valeurs désirées .Ce qui permet un arrêt adéquat de l'apprentissage pour obtenir de bonnes performances de généralisation.

L'obtention des paramètres architecturaux optimaux se fera par comparaison des performances obtenues pour différentes architectures de réseaux de neurones.

### III.6.9. Validation et généralisation

La validation consiste à tester le réseau après ou au cours de l'apprentissage avec des données proches des données utilisées lors de la phase de l'apprentissage .Les résultats de ce test permettront au modèle d'éviter la situation de sous ou de sur apprentissage .En revanche la généralisation s'effectue avec des données tout à fait nouvelles et différentes de la base de données de départ .Elle permet de savoir si le réseau a développé une capacité de généralisation assez performante ou non.

## III.7. Apprentissage des réseaux de neurones

Une fois l'architecture choisie, elle doit subir une phase d'apprentissage. Cette dernière consiste à calculer les poids $w_i$de telle manière que les sorties du réseau de neurones soient, pour les exemples utilisées lors de l'apprentissage, aussi proches que possibles des sorties désirées.

Celles-ci correspondent à la valeur de la fonction que l'on veut approcher ou à la sortie du processus que l'on veut modéliser **[82].**

L'apprentissage correspond donc à la phase du développement du réseau durant laquelle les coefficients de la régression sont modifiés jusqu'à l'obtention du comportement désiré. Il existe deux types d'apprentissage, supervisé ou non supervisé.

- L'apprentissage est dit supervisé lorsque les exemples sont constitués des couples de valeurs du type : (valeur d'entrée, valeur de sortie désirée). Tout le problème de l'apprentissage supervisé consiste, étant donnée un ensemble d'apprentissages de n couples (entrée-sortie associée), à déterminer le vecteur des poids $w_i$d'un réseau capable de mettre ces informations en correspondance
- L'apprentissage est qualifié de non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont disponibles.

Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches des réponses à des valeurs d'entrée similaires.

Ce dernier cherche à minimiser, par des méthodes d'optimisation non linéaires, une fonction qui constitue une mesure de l'écart entre les réponses réelles du réseau et ses réponses désirées **[83].** On distingue deux étapes dans la phase d'apprentissage :

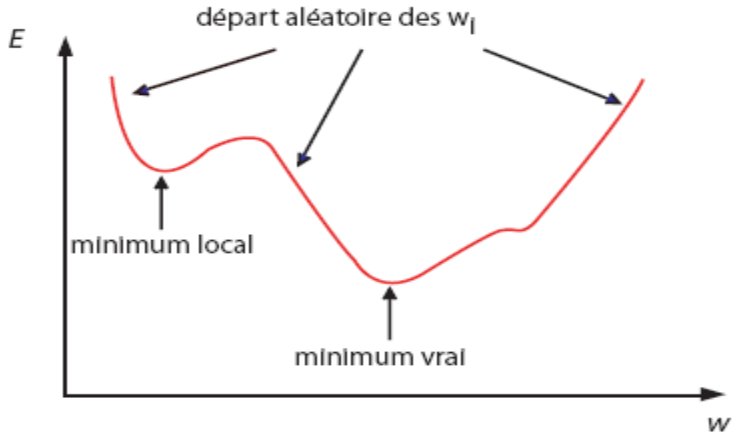



**Figure III.3:** Algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur

- Une phase de propagation, qui consiste à présenter une configuration d'entrée au réseau, puis à la propager à celle de sortie en passant par les couches cachées.
- Une phase de rétro propagation, qui consiste, après le processus de propagation, à minimiser l'erreur commise sur l'ensemble des exemples présentés, erreur considérée comme une fonction des poids synaptiques **[84].** Cette erreur représente la somme des différences au carré entre les réponses calculées et celles désirées pour tous les exemples contenus dans l'ensemble de l'apprentissage.

Le fait que les réseaux de neurones soient non linéaires par rapport aux poids leur confère l'avantage de la parcimonie décrite précédemment, mais, par contre, rend l'apprentissage plus compliqué que la méthode des moindres carrés utilisée en régression classique. En effet, si le modèle est linéaire par rapport à ses poids alors la fonction d'erreur des moindres carrés est quadratique par rapport à ceux-ci : elle ne présente qu'un minimum. Quand le modèle est non linéaire par rapport aux poids, la fonction d'erreur peut présenter plusieurs minima : on parle de "minima locaux», parmi lesquels il convient de trouver le "minimum vrai" c'est-à-dire le plus petit. La figure III.3 illustre ce problème. C'est pourquoi la méthode d'estimation des poids $w_i$ procède par itérations afin de minimiser au mieux la fonction d'erreur.

### III.7.1. Algorithme de rétro-propagation

La phase d'apprentissage est la plus importante étape dans l'optimisation du modèle. Lors de l'apprentissage, un algorithme de rétro-propagation permet de minimiser la fonction d'erreur entre valeurs mesurées et valeurs calculées. Cette minimisation est effectuée en modifiant les poids des connexions de la sortie jusqu'aux entrées. Pour cette étude, la fonction d'erreur utilisée est la règle du Delta, définie par :

$$\Delta = \frac{1}{2}\sum (y_{est} - y_{mes})^2 \quad \text{.....} III.4$$

C'est une des règles les plus utilisées pour l'apprentissage supervisé de réseaux de neurones. Initialement développée pour résoudre des problèmes de traitements adaptatifs du signal **[85],** elle a conduit ensuite à un algorithme connu sous le nom de l'algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur ou encore Back-propagation **[85].** Il s'agit d'une technique itérative qui va modifier les poids des différentes variables du système jusqu'à ce qu'un minimum de la fonction d'erreur soit atteint. Après présentation des vecteurs d'entrée de la base d'apprentissage, la valeur des connexions est modifiée à l'aide du gradient de la fonction d'erreur. Cette technique présente l'inconvénient de nécessiter un temps de calcul important.

La méthode de Levenberg-Marquard est une méthode du second ordre utilisé comme algorithme de minimisation itérative des poids du modèle pour résoudre le problème du temps. Cette technique permet en effet de converger vers le minimum de la fonction d'erreur plus rapidement du fait qu'elle considère la dérivée seconde de la fonction d'erreur. Il importe également d'éviter que cette optimisation ne s'arrête comme nous l'avons vu, non pas sur le minimum vrai, mais sur un des minima locaux de la fonction d'erreur (figureIII.3). Pour cela, on fait débuter l'algorithme d'optimisation des poids $w_i$ en diverses positions de l'espace des variables d'entrée.

## III.8. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons tenté de présenter les réseaux de neurones d'une façon générale tout en mettant l'accent sur les réseaux de neurones non bouclés ou statiques, type MLP vraisemblablement les plus utilisés dans les modélisations statiques du fait qu'ils sont doués de la propriété d'approximation universelle. Nous avons présenté un algorithme d'apprentissage très utilisé dans la communauté connexionniste, l'algorithme de rétropropagation du gradient. Plusieurs travaux lui ont été consacrés et un certain nombre de modifications ont été proposées pour améliorer la capacité de généralisation, la performance du réseau obtenu ; et enfin on a présenté une procédure plus au moins détaillée d'une modification statique en utilisant les MLP. Cette démarche devrait, nous aider dans le calcul de coefficient de perméabilité qui fera l'objet du quatrième chapitre.

# Chapitre-IV-

*Modélisation neuronal pour la prédiction de la perméabilité*

# CHAPITRE IV
# MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

## IV.1 Introduction :

Un nombre considérable de recherches se fait sur les propriétés de transfert de masse dans les différentes structures polymériques. Parmi les corrélations fréquemment utilisées et acceptées, c'est ce qui relie la perméabilité avec les volumes libre des polymères [**86**] et malgré que cette corrélation n'était pas appliqué à tous les polymères. Une autre méthode de corrélation, celle du Permachor basée sur la contribution des groupes, où certaines valeurs numériques ont attribuées aux groupements chimiques spécifiques présentés dans l'unité répétitive du polymère. Cette corrélation présentée par une relation linéaire entre la somme de valeurs correspond à tous les groupements présents dans le polymère, et la perméabilité de certains gaz. Sur les polymères vitreux Oleg Boldyrev applique leur modèle de régression générale [**87**].

Selon notre recherche bibliographique une seule méthode décrite par Weslling [**88**] basée sur l'approche du réseau de neurones a été publiée.

Dans ce travail nous allons présenter une approche similaire mais basée sur la contribution des groupes où l'on décompose l'unité répétitive de polymère en très petit fragment au lieu d'utiliser les spectres IR.

Les travaux antérieurs [**89-90**] réalisés au laboratoire ME ont testé la généralisation de certaines méthodes citées plus haut sur différentes familles de polymères et pénétrants et ont conclu que l'application de ces corrélations est limitées. D'où la nécessité d'élaborer un nouveau modèle basé sur les réseaux de neurone valable pour tous les polymères en exploitant la relation structure chimique de ces derniers et leurs coefficients de perméabilité.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première s'intéresse à l'architecture du réseau et l'optimisation des paramètres qui l'affecte et la deuxième partie présente les résultats de prédiction du modèle obtenu et ses performances par rapport aux modèles existants.

Pour répondre à cette question concernant l'universalité, nous allons présenter dans ce qui suit comme exemple la faisabilité pour le gaz pénétrant $N_2$, $O_2$, $CO_2$ et $CH_4$ pour plusieurs familles de polymères.

## IV.2 Polymères collectés utilisés dans ce travail :

Les polymères dans ce travail sont les plus utilisés dans les travaux publiés concernant la perméabilité des gaz à cause de leurs valeurs dans plusieurs industries.

**IV.2.1 Les polymères vitreux :** ce sont des polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante

- **Les polymères (PI) :** les structures des polyamides sur lesquelles on a travaillé sont citées au tableau (IV.1) de l'annexe(IV.1).La série des PI qui se comporte comme un matériau vitreux contient 3 types de base dianhydrique, le BPDA, le GFDA et le PMDA. Les perméabilités expérimentales de ces polymères aux $N_2$, $O_2$, $CO_2$ et $CH_4$ sont illustrées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Les perméabilités expérimentales des PI [**91**, **89**, **90**]

| Polymère | $T_{exp}$(C°) | $P_{exp}$ (barrer) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $P(CH_4)$ | $P(N_2)$ | $P(O_2)$ | $P(CO_2)$ |
| PMDA-ODA | 35 | 0,1 | 0,10 | 0,61 | 2,7 |
| PMDA-MDA | 35 | 0,2 | 0,20 | 0,98 | 4 |
| PMDA-IPDA | 35 | 1,5 | 1,5 | 7,1 | 27 |
| 6FDA-ODA | 35 | 0,83 | 0,83 | 4,34 | 23 |
| 6FDA-MDA | 35 | 0,42 | 0,81 | 4,6 | 19 |
| 6FDA-IPDA | 35 | 0,7 | 1,34 | 7,5 | 30 |
| 6FDA-6FpDA | 35 | 1,6 | 3,4 | 16 | 64 |
| 6FDA-m-PDA | 35 | 0,14 | 0,363 | 2,71 | 8,23 |
| 6FDA-2.4-DATr | 35 | 0,71 | 1,31 | 7,44 | 28.63 |
| 6FDA-3.5-DBTF | 35 | 0,45 | 1,17 | 6,43 | 21,64 |

**Suite du tableau IV.1**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PMDA-4BDAF | 35 | 0,36 | 0,66 | 2,9 | 11,8 |
| 6FDA-4BDAF | 35 | 0,51 | 0,98 | 5,4 | 19 |
| 6FDA-6FmDA | 35 | 0,08 | 0,261 | 1,8 | 5,1 |
| PMDA-3BDAF | 35 | 0,17 | 0,29 | 1,4 | 6,12 |
| PMDA-3,3'-ODA | 35 | 0,0080 | 0,018 | 0,13 | 0,5 |
| PMDA-mp'ODA | 35 | 0,0258 | 0,0454 | 0,31 | 1,118 |
| PMDA-BATPHF | 35 | 0,937 | 1,5 | 7,06 | 24,6 |
| BPDA-pp'ODA | 35 | 0,0099 | - | - | 0,642 |
| BPDA-BAPHF | 35 | 0,145 | 0,245 | 1,54 | 4,96 |
| BPDA-BATPHF | 35 | 0,279 | 0,563 | 3,11 | 9,15 |
| BTDA-pp'ODA | 35 | 0,109 | 0,0236 | 0,191 | 0,625 |
| BTDA-BAPHF | 35 | 0,105 | 0,195 | 1,14 | 4,37 |
| BTDA-BATPHF | 35 | 0,189 | 0,370 | 2,17 | 6,94 |
| 6FDA-mp'ODA | 35 | 0,125 | 0,259 | 1,57 | 6,11 |
| 6FDA-APAP | 35 | 0,217 | 0,473 | 2,89 | 10,7 |
| 6FDA-BATPHF | 35 | 0,703 | 1,30 | 6,5 | 22,8 |
| BPDA-DADM | 25 | - | 0,0302 | 0,208 | 1,00 |
| BPDA-HFIP | 25 | - | 0,757 | 3,79 | 16,8 |
| BPDA-BAPE | 25 | - | 0,0392 | 0,256 | 1,25 |
| BPDA-HFBAPP | 25 | - | 0,305 | 1,67 | 7,33 |
| BPDA-MDT | 25 | - | 0,0483 | 0,369 | 1,41 |
| BPDA-MDX | 25 | - | 0,913 | 4,73 | 22,4 |
| 6FDA-DADE | 25 | - | 0,516 | 2,93 | 13,8 |
| 6FDA-DADM | 25 | - | 0,563 | 3,15 | 15,1 |
| 6FDA-HFIP | 25 | - | 3,11 | 14,2 | - |
| 6FDA-BAPE | 25 | - | 0,313 | 1,73 | 7,85 |
| 6FDA-HFBAPP | 25 | - | 0,981 | 5,13 | - |
| 6FDA-MDT | 25 | - | 0,406 | 2,51 | 8,75 |
| 6FDA-MDX | 25 | - | 2,13 | 10,3 | 43,9 |
| PMDA-DADE | 25 | - | 0,0256 | 0,171 | 0,858 |
| PMDA-DADM | 25 | - | 0,0327 | 0,205 | 0,990 |
| PMDA-HFBAPP | 25 | - | 0,943 | 4,98 | - |
| PMDA-MDX | 25 | - | 7,08 | 27,4 | 97,6 |
| BPDA-DADS | 35 | - | - | - | 0,774 |

**Suite du tableau IV.1**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| BPDA-PASN | 35 | - | - | - | 1,75 |
| BPDA-TSN | 35 | - | - | - | 2,74 |
| BPDA-CDM | 35 | - | - | - | 0,978 |
| BPDA-MCA | 35 | - | - | - | 0,335 |
| BPDA-MFA | 35 | - | - | - | 0,542 |
| BPDA-MBA | 35 | - | - | - | 0,315 |
| BPDA-HAB | 35 | - | - | - | 0,0313 |
| BPDA-BAPP | 35 | - | 0,0938 | 0,596 | 2,80 |
| BPDA-BAPS | 35 | - | - | - | 1,85 |
| 6FDA-CDM | 35 | - | - | - | 6,78 |
| 6FDA-HAB | 35 | - | - | - | 4,85 |
| 6FDA-TSN | 35 | - | - | - | 55,9 |
| PI-1 | 35 | - | - | - | 15,0 |
| PI-2 | 35 | - | - | - | 43,0 |
| PI-4 | 25 | - | - | - | 0,6 |
| PI-8 | 35 | - | - | - | 23,0 |
| PI-9 | 35 | - | - | - | 30,0 |
| PI-10 | 35 | - | - | - | 60,0 |
| PI-11 | 35 | - | - | - | 9,00 |
| PI-12 | 35 | - | - | - | 21,6 |
| PMDA-p'Poda | 35 | - | - | 0,825 | 3,55 |
| PMDA-BAPHF | 35 | - | - | 4,98 | 17,6 |
| PMDA-4,4'-ODA | 35 | - | - | 0,22 | 1,14 |
| 6FDA-BAHF | 35 | - | - | 14,2 | 51,2 |
| 6FDA-TADPO | 35 | - | - | 7,9 | 27,6 |

- **les polyetherimides PEI:** le tableau VI.2 résume les coefficients de la perméabilité des $CO_2$ et $CH_4$ de cette famille de polymères.

**Tableau VI.2 :** Perméabilité expérimentales des PEI **[91, 89, 90]**

| Polymère | $T_{exp}$(C°) | P($CH_4$) | P($CO_2$) |
|---|---|---|---|
| PDCDA-6F | 30 | 0,16 | 5 |
| BDCDA-MFD | 30 | 0,1 | 3,70 |
| BDCDA-6F | 30 | 0,4 | 15,6 |
| HFCDA-6F | 30 | 0,1 | 4,10 |
| BDCDA-DDSO | 30 | 0,12 | 4,20 |
| PBNPI | 25 | - | 1,55 |
| NTDA-BAPHF | 35 | 0,48 | 21,0 |
| NTDA-BAPHFDS(H) | 35 | 0,16 | 13,0 |

- **Les polysulfones (PSF) :** les données expérimentales de la perméabilité de certains gaz à travers les PSF sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.3 :** Les perméabilités expérimentales des PSF **[89, 90, 91]**

| polymère | $T_{exp}$(C°) | **$P_{exp}$ (barrer)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | P($CH_4$) | P($N_2$) | P($O_2$) | P($CO_2$) |
| PSF | 35 | 0,25 | 0,25 | 1,4 | 5,6 |
| TMPSF | 35 | 0,95 | 1,06 | 5,6 | 21 |
| HFPSF | 35 | 0,67 | 0,67 | 3,4 | 12 |
| TMHFPSF | 35 | 4 | 4,0 | 18 | 72 |
| PSF-F | 35 | 0,2 | 0,20 | 1,1 | 4,5 |
| PSF-O | 35 | 0,196 | 0,196 | 1,1 | 4,3 |
| TMPSF-F | 35 | 0,61 | 0,61 | 3,3 | 5,5 |
| 1.5-NPSF | 35 | 0,057 | 0,057 | 0,42 | 1,6 |
| PSF-P | 35 | 0,32 | 0,32 | 1,8 | 6,8 |
| TMPSF-P | 35 | 0,57 | 0,57 | 3,2 | 13.2 |
| DMPSF | 35 | 0,07 | 0,091 | 0,64 | 2,1 |
| PSF-Z | 35 | 0,1 | 0,11 | 0,74 | 2,54 |
| DMPSF-Z | 35 | 0,041 | 0,057 | 0,41 | 1,4 |
| TBBPA/Tbia | 35 | 0,853 | 0,89 | 5,66 | 21,5 |

**Suite du tableau IV.3**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PSF-AP | 35 | 0,32 | 0,278 | 1,56 | 8.12 |
| FBPSF | 35 | 0,531 | 0,484 | 2,76 | 13,8 |
| PSF-M | 35 | 0,11 | 0,11 | 0,69 | 2,8 |
| TMPSF-M | 35 | 0,28 | 0,28 | 1,8 | 7,0 |
| 3,4'-PSF | 35 | 0.052 | 0.066 | 0.39 | 1.5 |

- **Les polyacetylénes et autres polymères vitreux :**

Les données expérimentales de la perméabilité de certains gaz à travers les polyacétylène et autres polymères vitreux sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.4 :** Les perméabilités expérimentales des polyacétylènes et autres polymères [89, 90, 91].

| polymère | $T_{exp}$(C°) | **$P_{exp}$ (barrer)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $P(CH_4)$ | $P(N_2)$ | $P(O_2)$ | $P(CO_2)$ |
| PC | 35 | 0,36 | 0,38 | 1,6 | 6,8 |
| TMPC | 35 | 0,89 | 1,1 | 5,6 | 18,6 |
| TCPC | 35 | 0,28 | 0,36 | 2,3 | 6,7 |
| TBPC | 35 | 0,2 | 0,2 | 1,5 | 4,2 |
| HFPC | 35 | 1,7 | 1,7 | 6,9 | 24 |
| TMHFPC | 35 | 7,7 | 7,7 | 32 | 111 |
| TBHFPC | 35 | 1,8 | 1,8 | 9,7 | 32 |
| PPS | 35 | 0,066 | 0,046 | 0,38 | 1,6 |
| PDMPO | 35 | 4,1 | 3,5 | 14,6 | 65,5 |
| PDPPO | 35 | 2,7 | 1,5 | 7,7 | 39,9 |
| PBK | 35 | 0,14 | 0,13 | 0,75 | 3,3 |
| PBK-S | 35 | 0,12 | 0,11 | 0,64 | 3,27 |
| PBSF | 35 | 0,5 | 0,47 | 2,39 | 10,8 |
| PA | 35 | 0,4 | 0,33 | 1,7 | 7,5 |
| PH | 35 | 0,019 | 0,015 | 0,10 | 0,4 |
| TBBPA/Tbia | 35 | 0,853 | 0,89 | 5,66 | 21,5 |
| PC-AP | 35 | 0,419 | 0,361 | 1,84 | 9,48 |
| FBPC | 35 | 0,581 | 0,592 | 3 ,18 | 15,1 |
| poo | 35 | - | 4,6 | 13,7 | 51,0 |

**Suite du tableau IV.4**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PPO-BzH | 35 | - | 1,59 | 6 | 14,3 |
| PPO-BzCH3 | 35 | - | 2,42 | 7,36 | 21,4 |
| PPO-BzBr | 35 | - | 2,13 | 8,45 | 18 |
| PPO-BzCl | 35 | - | 1,8 | 8,6 | 16,8 |
| PPO-BzNO2 | 35 | - | 1,27 | 5,04 | 11,4 |
| PTMSP | 35 | - | - | - | 2,80 |

## IV.2.2 Les élastomères :

Un élastomère est un polymère ayant la propriété de viscoélasticité. Les élastomères sont amorphes polymères existants dessus de leur température de transition vitreuse , de sorte que beaucoup de mouvement segmentaire sont possible.

- **Polysiloxane imides (PSI)**

Le tableau VI.5 présente les données expérimentales de la perméabilité des $N_2$, $O_2$ et $CO_2$ à travers les polysiloxanes imides.

**Tableau VI.5 :** Perméabilités expérimentales des PSI **[89, 90, 91].**

| polymère | $T_{exp}$(C°) | **$P_{exp}$ (barrer)** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $P(N_2)$ | $P(O_2)$ | $P(CO_2)$ |
| T1 | 25 | 45,4 | 120 | 668 |
| T2 | 25 | 162 | 4460 | 2160 |
| T3 | 25 | 280 | 752 | 3940 |
| T4 | 25 | 408 | 908 | 5850 |
| P900 | 25 | 247 | 796 | 3930 |
| PD5000 | 25 | 416 | 1020 | 4780 |
| FD5000 | 25 | 312 | 7,05 | 3720 |
| PSI-2 | 35 | - | - | 2380 |
| PSI-7 | 35 | - | - | 148 |
| PSI-4 | 25 | - | - | 1710 |
| PSI-5 | 25 | - | - | 1660 |
| PSI-6 | 25 | - | - | 524 |

- **Polysiloxanes**

Le tableau VI.6 résume les coefficients de la perméabilité des $CO_2$ de cette famille de polymères.

**Tableau VI.6:**Perméabilités expérimentales des polysiloxanes **[89, 90, 91].**

| polymer | $T_{exp}$(C°) | $P(CO_2)$ |
|---|---|---|
| PI-1 | 35 | 15 |
| PI-2 | 35 | 43 |
| PI-4 | 35 | 0,6 |
| PI-8 | 35 | 23 |
| PI-9 | 35 | 30 |
| PI-10 | 35 | 60 |
| PI-11 | 35 | 9 |
| PI-12 | 35 | 21,6 |
| PDMS | 35 | 4570 |
| Psi-2 | 35 | 1520 |
| Psi-3 | 35 | 917 |
| Psi-4 | 35 | 1210 |
| Psi-5 | 35 | 226 |
| Psi-6 | 35 | 1310 |
| PDMSM | 35 | 542 |
| PPM | 20 | 2000 |
| PEGDA | 35 | 100 |

- **Polyuréthanesuréa(PUU)**

Le tableau VI.7 présente les données expérimentales de la perméabilité des $N_2$, $O_2$ et $CO_2$ à travers les polyuréthanes uréa.

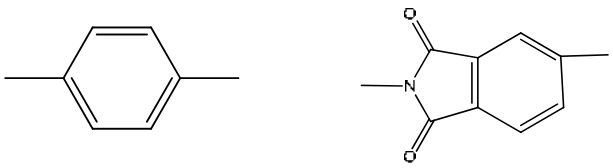
**Tableau VI.7:**Perméabilités expérimentales des PUU **[89, 90, 91].**

| Polymère | $T_{exp}$(C°) | $P_{exp}$ **(barrer)** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $P(N_2)$ | $P(O_2)$ | $P(CO_2)$ |
| MPU4 | 35 | 0,0847 | 0,317 | 1,12 |
| MPUU4 | 35 | 0,0629 | 0,274 | 1,07 |
| TPUU4 | 35 | 0,0558 | 0,255 | 1,01 |
| MPU6 | 35 | 0,374 | 1,75 | 12,9 |
| MTPUU6 | 35 | 0,334 | 1,51 | 12,3 |
| TPUU6 | 35 | 0,298 | 1,4 | 11,9 |

## IV.3 Préparation de la base de données (sélection des descripteurs) :

Dans cette partie, en se basant sur la méthode de contribution de groupe, l'application de cette méthode est initiée par Salam qui décompose la molécule en petit segment. Chaque segment ou ces segments regroupe un ensemble des groupements

Exemple d'un segment de Salam :

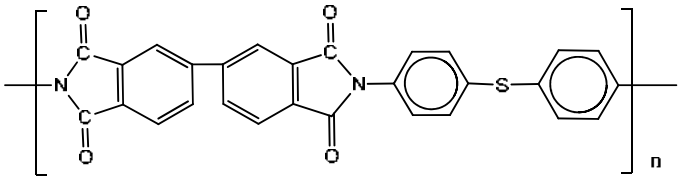



Paul et Park se sont basés sur la même décomposition que celle de Salam. Après Yampolskii présente les polymères par des fragments plus petits que ceux de Salam. Il a divisé la structure de l'unité répétitive en un ensemble des groupements, il a trouvé que c'est une méthode représentative pour toutes les familles des polymères et pour cela nous avons choisis cette méthode de décomposition de Yanpolskii [**92-93**]. On prend les nombres de groupements comme descripteurs de polymère qui constituent les entrées de notre modèle

**Tableau IV.8 :** Décomposition de la chaine de polymère.

| Atomes de la chaine centrale | Symbole | Atomes de la chaine latérale | Symbole |
|---|---|---|---|
| C (arom.) | $C_A1$ | C (arom.) | $C_A2$ |
| —C— | $C_21$ | –C– | $C_32$ |
| –C– | $C_31$ | –C–(Ar) | $C_{3A}2$ |
| N | $N_11$ | —O— | $O_12$ |
| —O— | $O_11$ | –O—(Ar) | $O_{1A}2$ |
| —S— | $S_11$ | O═ | $O_22$ |
| —S— | $S_61$ | F— | F2 |
| —Si— | Si1 | F—(Ar) | $F_A2$ |
| | | Cl—(Ar) | $Cl_A2$ |
| | | Br—(Ar) | $Br_A2$ |
| | | H— | H2 |
| | | H—(Ar) | $H_A2$ |

**Exemple :**



Les descripteurs des BPDA-DADS **:**

$36C_A1+4C_21+0C_31+2N_11+0O_11+1S_11+0S_61+0Si1+0C_A2+0C_32+0C_{3A}2+0O_12+0O_{1A}2+4O_22+0F2+0F_A2+0Cl_A2+0Br_A2+0H_2+14H_A2$.

De cette manière, tous les polymères collectés ont été fractionnés en 20 groupes, ce qui nous a permis d'avoir une matrice de descripteurs en plus du descripteur de température. Une matrice de dimension 21 descripteurs et n polymères a été construite.

Nous avons unifié les unités pour tous les coefficients de perméabilités collectés dans cette base. Souvent, les coefficients de perméabilité sont collectés à partir de plusieurs

publications où la perméabilité est présentée en différentes unités en (mol/m.s.Pa), ([cm $cm^3$(STP)]/ ($cm^2$ s cmHg)) et où l'unité courante le barrer (1Barrer= $10^{-10}$ [cm .$cm^3$(STP)]/($cm^2$ s cmHg)).

## IV.4 Séparation de la base de données :

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer de deux bases de données, une base pour effectuer l'apprentissage du réseau et l'autre pour le tester. Certes il n'y a pas de règles pour la détermination de ce partage de manière quantitative. La base de données expérimentale concernant les 21 descripteurs pour différentes structures polymériques. Cependant, le partage résulte souvent d'un compromis rendant compte du nombre de données dont on dispose pour effectuer l'apprentissage.
La base de donnée est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (98,19) pour le $N_2$, (103,18) pour $O_2$, (144,21) pour $CO_2$ et (125,21) pour $CH_4$ répartie de la façon suivante :

- ✓ $N_2$ :(98,19) pour la matrice d'entrée, (98,1) pour la matrice de sortie.
- ✓ $O_2$ : (103,18) pour la matrice d'entrée, (103,1) pour la matrice de sortie.
- ✓ $CO_2$ :(144,21) pour la matrice d'entrée, (144,1) pour la matrice de sortie.
- ✓ $CH_4$ :(125,21) pour la matrice d'entrée, (125,1) pour la matrice de sortie.

## IV.5 Optimisation et conception du réseau de neurone :

Il existe un grand nombre de types de réseaux de neurones, chacun a ses avantages et ses inconvénients, le choix dépend de :

- ✓ la tâche à effectuer (classification, association, contrôle…..)
- ✓ la nature de données.

Différents types de réseaux de neurones disponibles dans le logiciel de simulation que l'on compte utiliser ou le développent de son propre programme.

L'objectif majeur de cette partie est de savoir quelle est la meilleure architecture qui peut être capable de traiter la base de données disponible pour la conception et l'optimisation d'un modèle neuronal,

Dans ce travail, trois étapes ont été suivies: la première consiste à tester les paramètres fondamentaux telle que la fonction d'activation et l'algorithme d'apprentissage, la deuxième partie consiste à tirer les meilleurs réseaux et voir l'effet de quelques fonctions de normalisation sur leur performance et la troisième partie est consacrée à l'étude de l'effet du nombre de neurones et du nombre des couches cachées

Il existe plusieurs langages ou logiciels où on peut réaliser un modèle de prédiction basé sur ANN comme : Lazy, e1071, Fortran 77 et Matlab.

Dans ce présent travail, ANN est réalisé par Matlab à cause de son utilisation fréquente dans les publications tel que wessling **[88]**, Mazdak **[94]** et Luan **[95]** et notre maitrise de ce logiciel dans notre cursus pédagogique.

Dans Matlab, les étapes de création d'un modèle neuronal se traduisent par les instructions mentionnées dans le tableau IV.9:

**Tableau IV.9 :** Les significations de quelque instruction de Matlab.

| instruction | signification |
|---|---|
| nntool | Ouvre l'interface graphique (GUI) |
| newff | Créer un nouveau réseau MLP |
| init | Initialise le réseau MLP |
| train | La phase d'apprentissage |
| Sim | Simuler le réseau de neurone |

L'apprentissage est l'étape la plus importante dans les réseaux de neurones, après qu'on ait opté pour la fonction train

Dans la littérature, il existe plusieurs algorithmes de l'apprentissage, on cite quelques fonctions :

A. l'algorithme de Leverberg-Marquardt : est le plus rapide et assure une meilleur convergence vers un minimum d'erreur quadratique pour le problème d'approximation des fonctions ou le nombre des poids des réseaux est inférieur à cents. Quand le nombre de poids augmente, l'efficacité de l'algorithme LM diminue, car la taille du Hessien augmente et nécessite une très grande place dans la mémoire

B. les algorithmes du gradient conjugué : en particulier SGC, performant sur des variétés de problèmes, spécifiquement dans le cas où la taille du réseau est grande. L'algorithme SGC est aussi rapide que l'algorithme LM dans les problèmes d'approximation. L'algorithme SCG nécessite relativement une place mémoire très modeste

La propriété émergente d'un ANN est sa capacité d'apprentissage, à partir d'un état quelconque. Il va en s'appuyant sur un algorithme d'apprentissage, adapter la valeur des poids synaptiques pour fournir une réponse vraie semblable vis-à-vis du problème traité, il existe différentes techniques d'apprentissage pour déterminer la valeur des poids synaptiques optimaux

L'apprentissage supervisé est retenu dans cette étude. Il consiste à fournir au réseau des jeux de données d'entrées (les descripteurs chimiques de structure polymérique) pour lesquels on connait la réponse souhaitée (le coefficient de perméabilité)

L'architecture d'un réseau est optimisée pour minimiser l'erreur quadratique moyenne. La sélection de tous les paramètres qui ont été décrits précédemment est déterminée par tâtonnement [**96 -97**].

Ce travail est réalisé, par l'outil nntool de Matlab [**98**] a été retenu afin d'optimiser les paramètres de réseau de neurones artificiels.

Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisés dans les tests sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau VI.10 :** Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisés dans le test.

| Nom de code | Gaz | L'algorithme | Code Matlab | Acronyme |
|---|---|---|---|---|
| netazot1 | $N_2$ | Levenberg-Marguardt | Train LM | LM |
| netox1 | $O_2$ | | | |
| netco1 | $CO_2$ | | | |
| netch1 | $CH_4$ | | | |
| netazot2 | $N_2$ | Scaledconjugate Gradient | Train SCG | SCG |
| netox2 | $O_2$ | | | |
| netco2 | $CO_2$ | | | |
| netch2 | $CH_4$ | | | |

**Suite du tableau IV.10.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| netazot3 | $N_2$ | Régularisation bayesienne | Train BR | BR |
| netox3 | $O_2$ | | | |
| netco3 | $CO_2$ | | | |
| netch3 | $CH_4$ | | | |
| netazot4 | $N_2$ | Resilient Back propagation | Train RP | RP |
| netox4 | $O_2$ | | | |
| netco4 | $CO_2$ | | | |
| netch4 | $CH_4$ | | | |
| netazot5 | $N_2$ | BFGC quassi-Newton | Train BFG | BFG |
| netox5 | $O_2$ | | | |
| netco5 | $CO_2$ | | | |
| netch5 | $CH_4$ | | | |

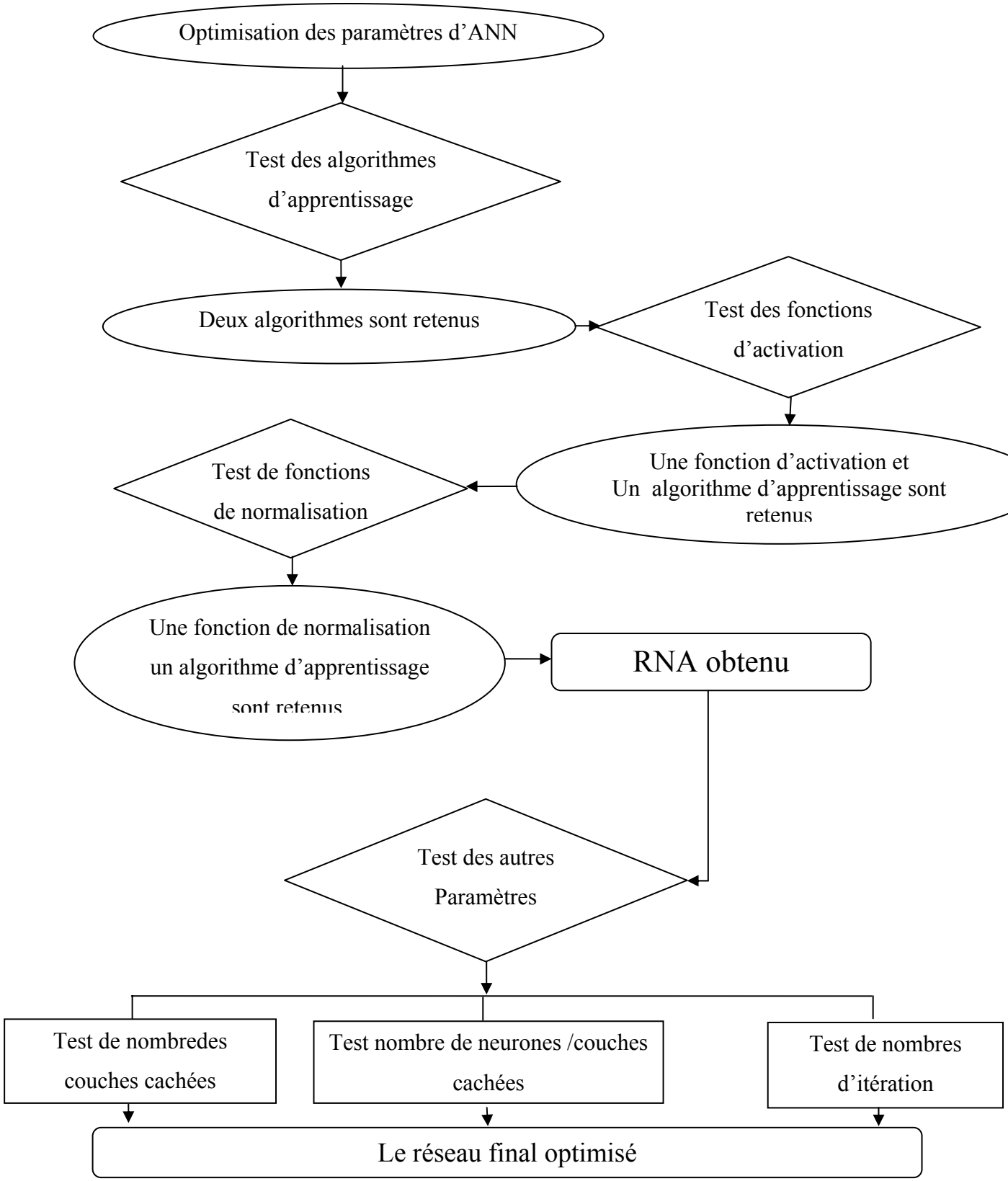



**Figure IV.1 :** Les démarches d'optimisation de l'architecture d'un réseau.

## IV.5.1 Optimisation de l'architecture de réseau de prédiction de $N_2$ :

### IV.5.1.1 Étape 1 :

**A. Effet de l'algorithme d'apprentissage**

Pour suivre l'effet de la variation de l'algorithme d'apprentissage, on utilise plusieurs algorithmes qui sont cités dans le tableau VI.10

Le but est d'avoir une erreur relative absolue moyenne (ERAM) minimale quel que soit l'algorithme.

$$ERAM = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{y_{\exp} - y_{cal}}{y_{\exp}}\right) \quad \text{.....} IV.1$$

Ou $y_{\exp}$ est la valeur expérimentale, $y_{cal}$ la valeur calculée.

Après la phase d'apprentissage, on a abouti à deux algorithmes, train LM et train BR (netazot1, netazot3), les résultats d'apprentissage sont représentés sur **la figure IV.2**. Seize itérations on été employées en raison de l'instabilité de la réponse du réseau.

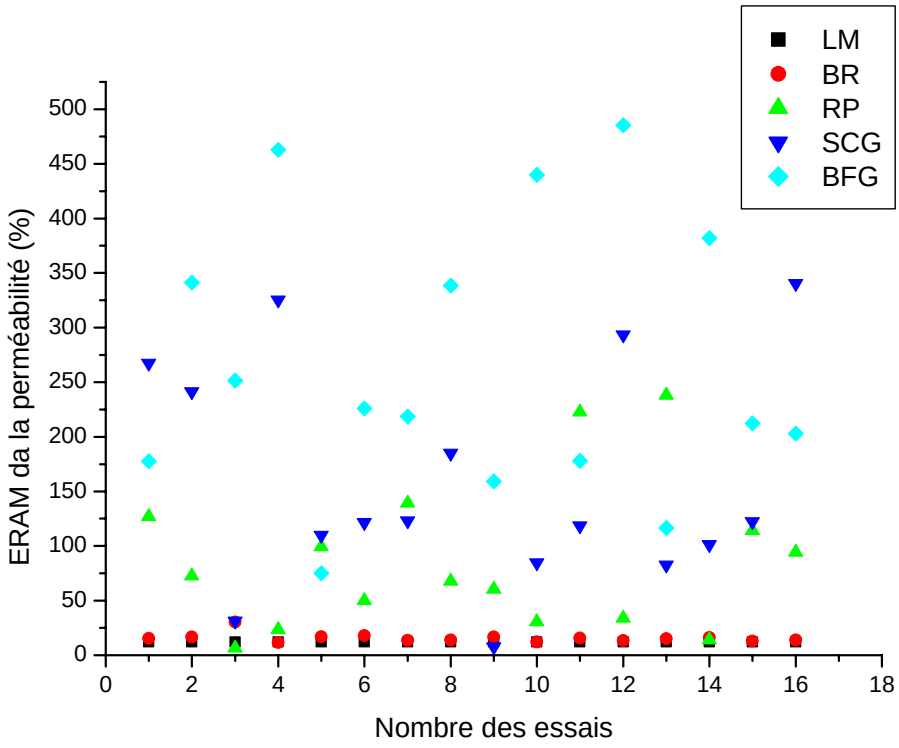



**Figure IV.2 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones.

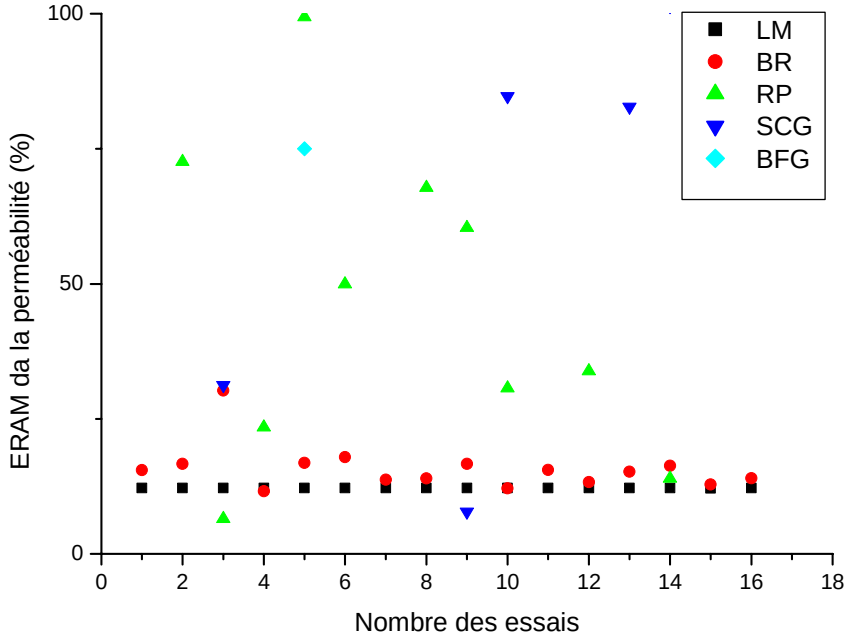



**Figure IV.3:**Zoom de la figure IV.2.

### IV.5.1.2 Étape 2 :

#### A. Effet de la normalisation :

Nos données sont représentées en 19 lignes correspondant respectivement aux ($C_A1$ ,$C_21$ ,$C_31$ ,$N_11$ ,$O_11$ ,$S_11$ ,$S_61$ ,Si1 ,$C_A2$ ,$C_32$ ,$C_{3A}2$ ,$O_12$ ,$O_{1A}2$ ,$O_22$ ,F2 ,$F_A2$ ,$Cl_A2$ ,$Br_A2$ ,$H_2$ ,$H_A2$

) Et ils demandent un prétraitement avant la normalisation.

Les données numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation est faite par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd [**99**]

Ces fonctions suivent les formules illustrées dans le tableau IV.11.

**Tableau IV.11 :** les algorithmes de normalisation.

| | L'algorithme |
|---|---|
| Mapminmx | $y = (y_{max} - y_{min}) * \frac{(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} + y_{min}$ |
| Mapstd | $y = (x - x_{moy}) * \left(\frac{y_{std}}{x_{std}}\right) + y_{moy}$ |
| Processpca | $y = \frac{2(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} - 1$ |

Ou y : est la valeur normalisé

X : est la valeur originale

A partir de l'étape 1, on a abouti à deux algorithmes netazot1 et netazot3 .Ce résultat permet de tester l'effet de normalisation sur les deux réseaux obtenus.

L'effet de normalisation sur la convergence du modèle neuronale est représenté sur les figures IV.4 et IV.6, les notations des réseaux avec les données normalisées sont illustrées dans le tableau IV.12.

**Tableau IV.12 :** Notation des réseaux normalisé.

| Méthodes de normalisation | Code de matlab | netazot1 | netazot3 |
|---|---|---|---|
| Sans normalisation | - | netazot1 | netazot3 |
| Méthode MMM | Mapminmax | netazot11 | netazot31 |

| Méthode de MSDM | Mapstd | netazot12 | netazot32 |
|---|---|---|---|

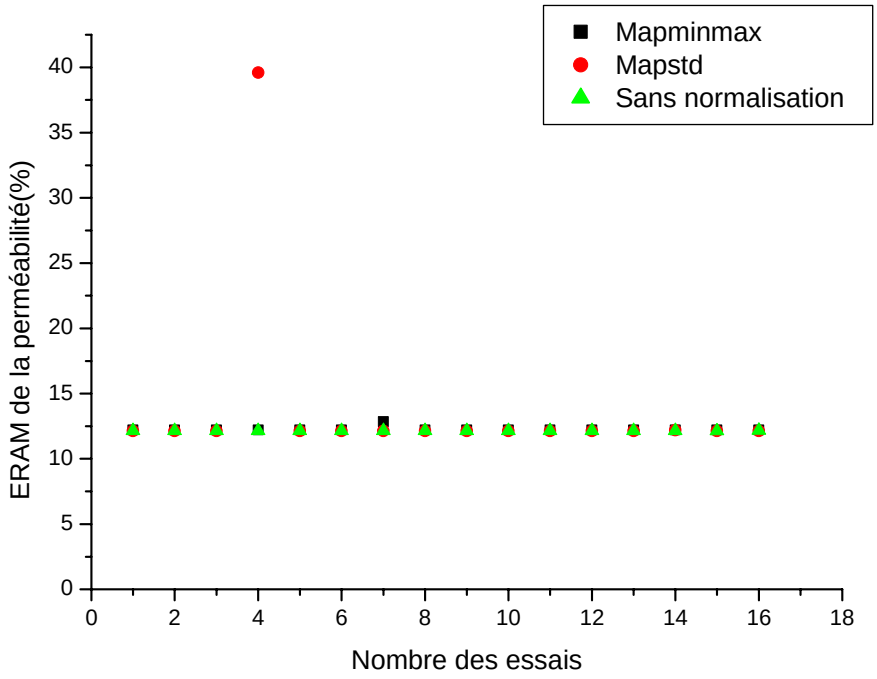



**Figure IV.4 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train LM.

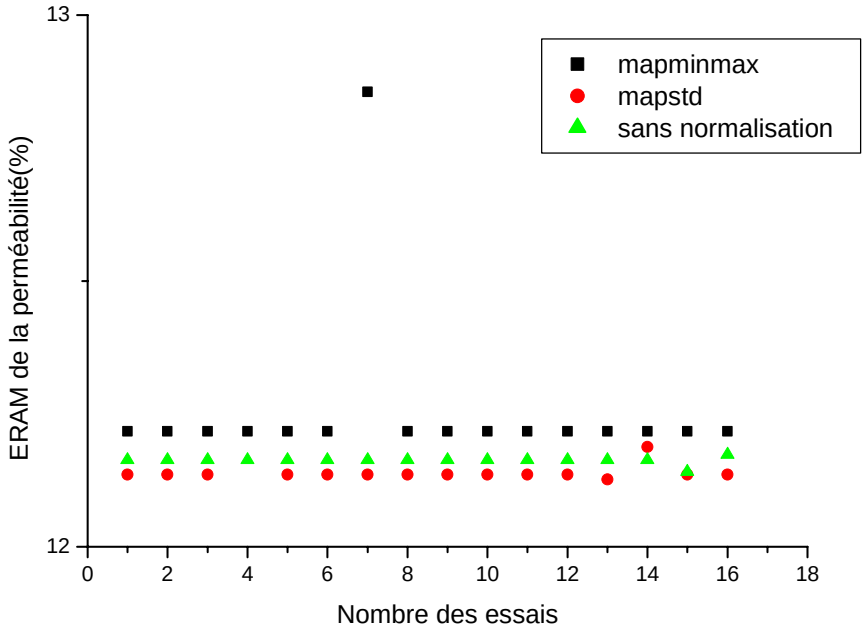



**Figure IV.5 :** Zoom de la figure IV.4.

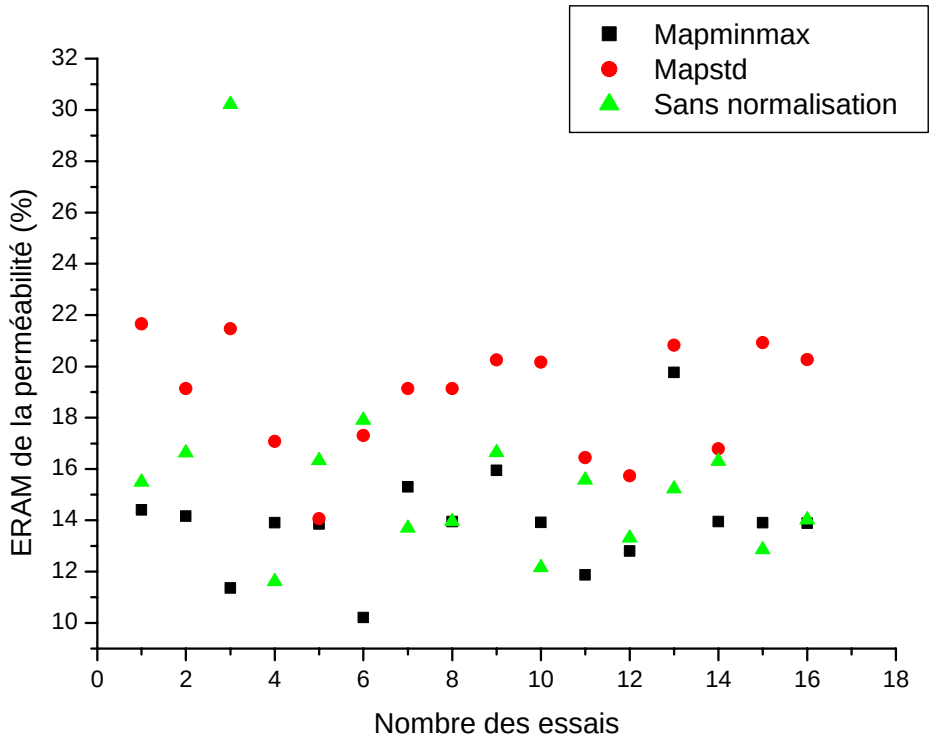



**Figure IV.6 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train BR.

La figure IV.5 représente un effet très faible de la normalisation sur la convergence d'un réseau, avec un écart concernant la performance (ERAM) avec la méthode MSDM.

Par contre C'est le réseau netazot3 qui présente un effet avec la méthode MMM ( figure IV.6).

Les figures IV.7 et IV.8 représentent une comparaison entre le netazot12 et netazot31, qui montrent que le netazot31 avec MSDM est le plus performant en termes d'erreur relative absolue moyenne (ERAM).

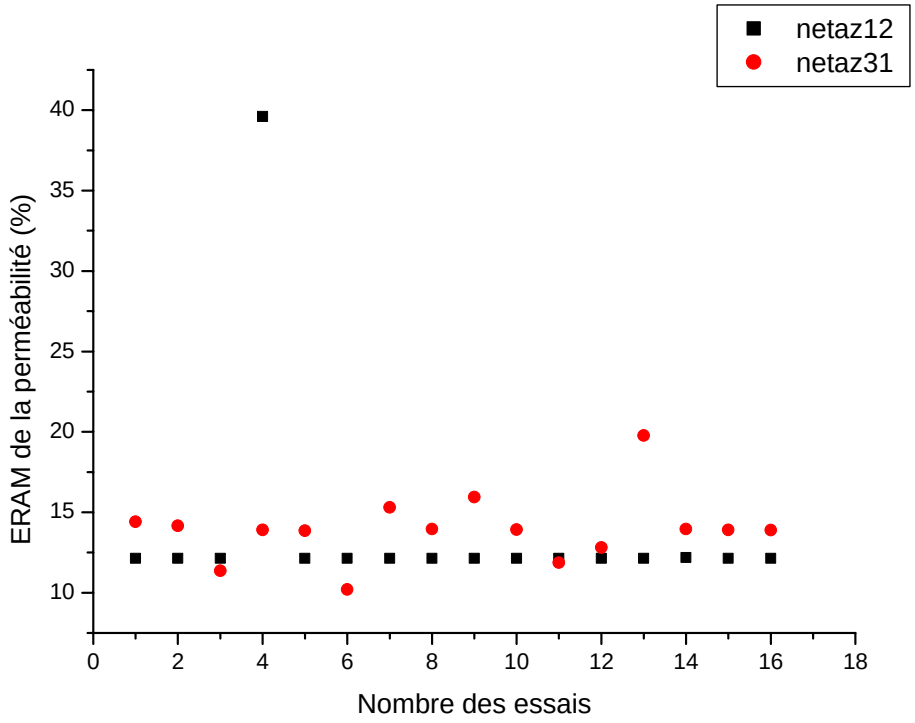



**Figure IV.7 :** Comparaison entre netazot12 et netazot31 en termes d'ERAM.

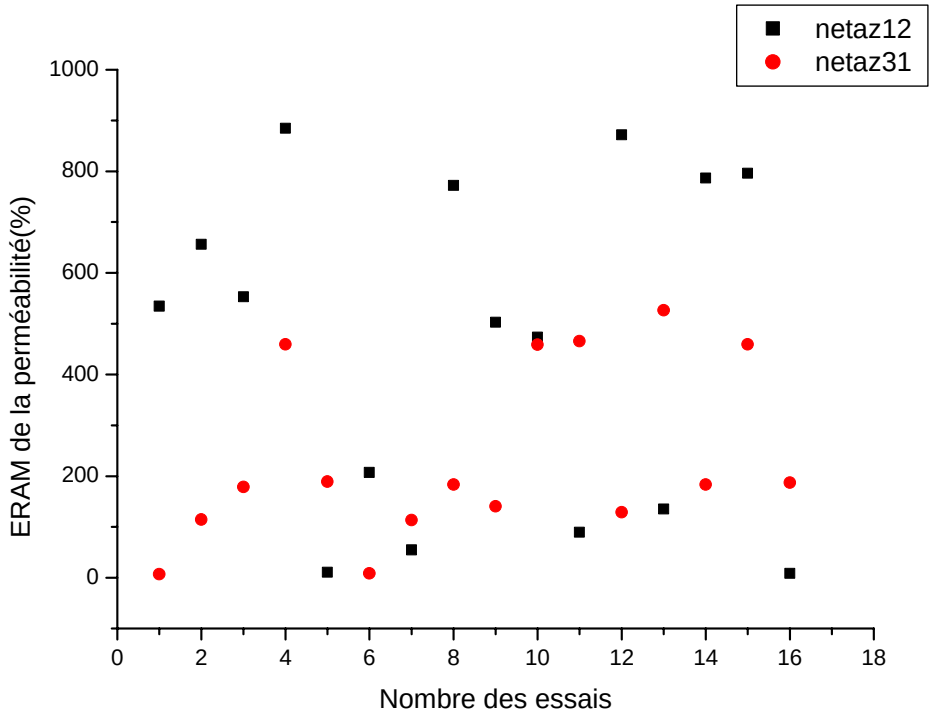



**Figure IV.8 :** Comparaison entre netazot12 et netazot31 en termes d'ERAM par test.

### IV.5.1.3 Étape 3 :

Cette étape a été consacrée au test des différentes architectures en modifiant le nombre de neurones dans chaque couche cachée et le nombre de couches cachées, le réseau qu'on a choisi est le netazot31 à cause à sa réponse stable.

**A. Effet de nombre de neurones :**

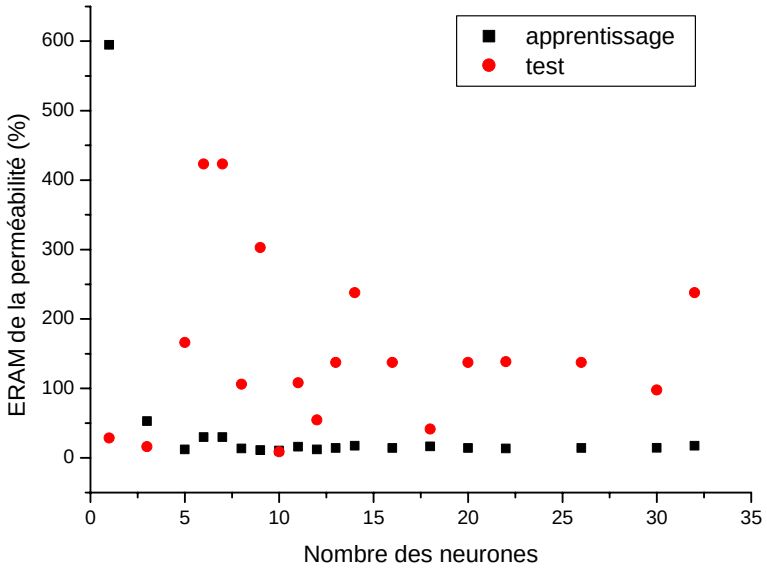



**Figure IV.9 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones.

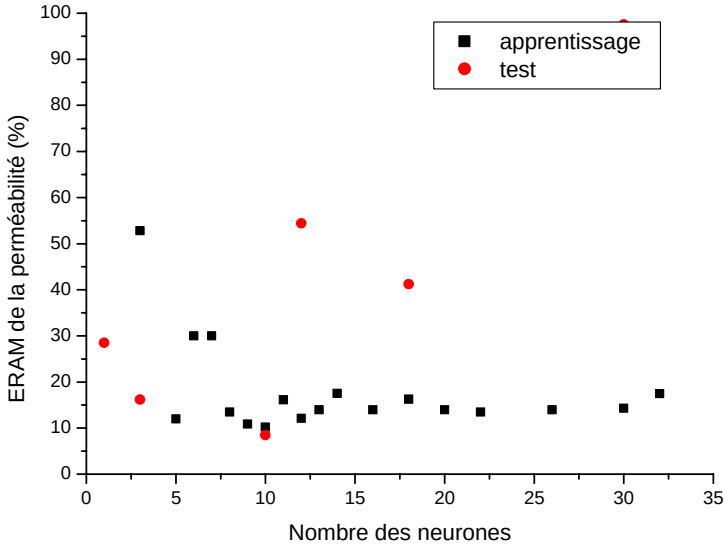



**Figure IV.10:** Zoom de la figure IV.9.

D'après la figure IV.9 on a choisi 10 neurones dans les couches cachées où le réseau donne une meilleure performance.

### B. Effet de nombre des couches cachées :

L'effet du nombre de couches cachées sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.11. On remarque qu'il n y a pas une différence remarquable au niveau de la performance par rapport au réseau a une seule couche cachée.

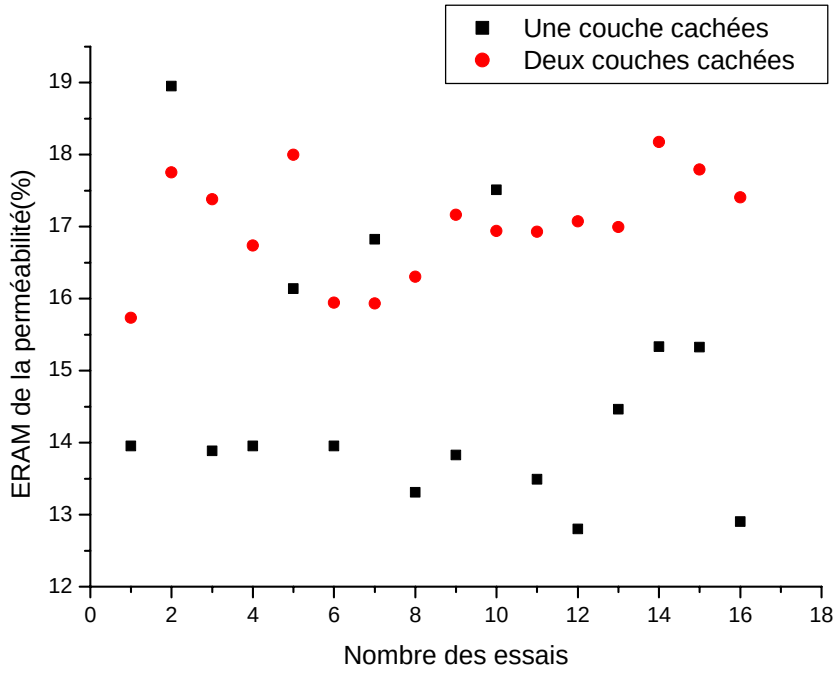



**Figure IV.11 :** Effet de nombre de couches couche cachées sur la performance d'apprentissage.

### C. Effet du nombre d'itérations :

L'effet de la variation du nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.12.

Le netazot31 avec 1000 itérations donne un meilleur résultat. Cette comparaison a été faite en termes d'erreur relative absolue.

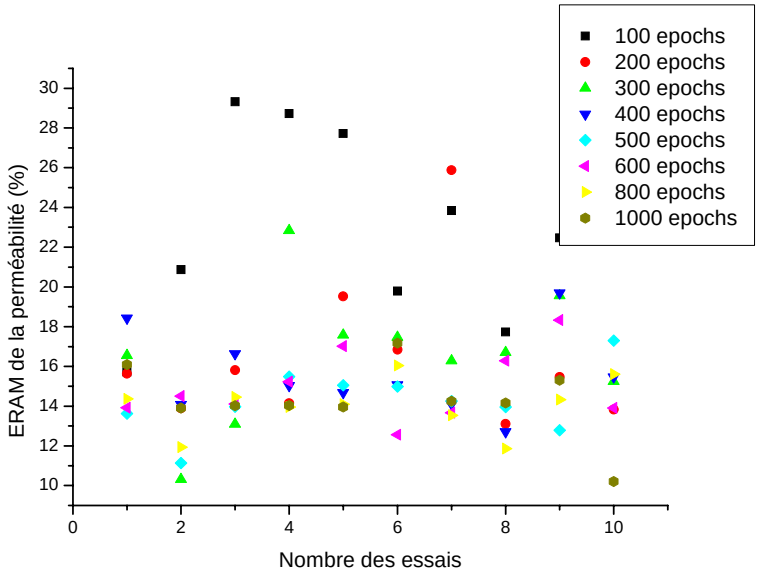



**Figure IV.12 :** Effet de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage du RNA.

## IV.5.2 Optimisation de l'architecture de réseau de prédiction d'$O_2$ :

### IV.5.2.1 Étape 1 :

#### A. Effet de l'algorithme d'apprentissage

Pour suivre l'effet de la variation de l'algorithme d'apprentissage, on utilise plusieurs algorithmes qui sont cités dans le tableau IV.10

Après la phase d'apprentissage, on a abouti à deux algorithmes, train LM et train BR (netox1, netox2), les résultats d'apprentissage sont représentés sur **la figure IV.13**.

On a employée seize itérations parce que la réponse du réseau n'était pas stable.

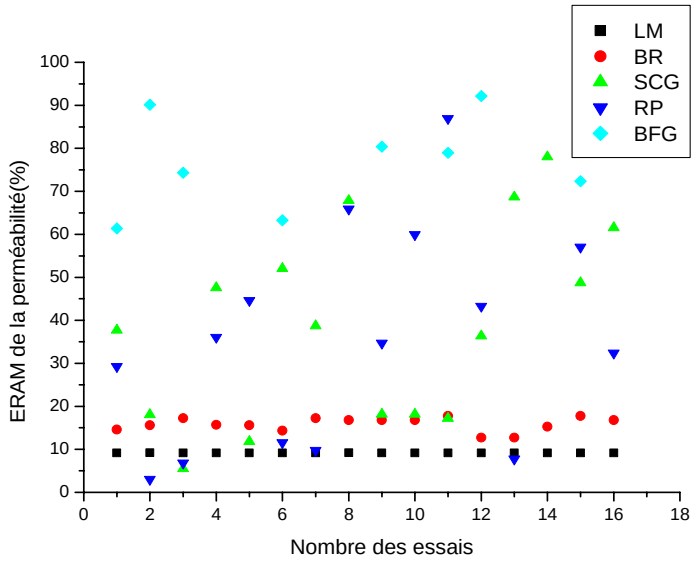



**Figure IV.13 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones.

### IV.5.2.2 Étape 2 :

### B. Effet de la normalisation :

Nos données sont représentées en 18 lignes correspondant respectivement aux ($C_A1$ ,$C_21$ ,$C_31$ ,$N_11$ ,$O_11$ ,$S_61$ ,Si1 ,$C_A2$ ,$C_32$ ,$C_{3A}2$ ,$O_12$,$O_22$ ,F2 ,$Cl_A2$ ,$Br_A2$ ,$H_2$ ,$H_A2$ ,T).Elles demandent un prétraitement avant la normalisation.

Les données numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation ; la normalisation se fait par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd.

A partir de l'étape 1 on a abouti à trois algorithmes netox1, netox2 et netox3 .Ce résultatpermet de tester l'effet de normalisation sur les deux réseaux obtenus.

L'effet de normalisation sur la convergence de modèle neuronale est représenté sur les figures IV.14 , IV.15 et IV.16

**Tableau IV.13 :** Notation des réseaux normalisés.

| Méthodes de normalisation | Code de matlab | netox1 | Netox2 | Netox3 |
|---|---|---|---|---|
| Sans normalisation | - | netox1 | Netox2 | Netox3 |
| Méthode MMM | Mapminmax | netox11 | Netox21 | Netox31 |
| Méthode de MSDM | Mapstd | netox12 | Netox22 | Netox32 |

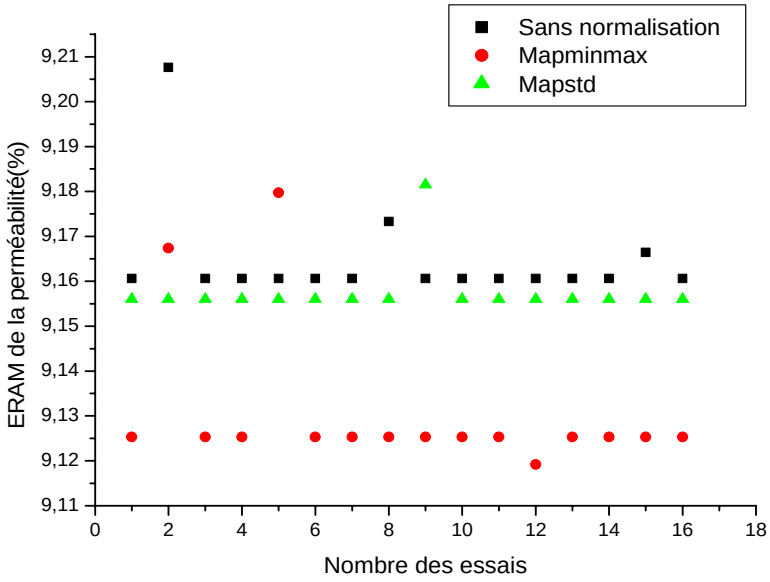



**Figure IV.14 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train LM.

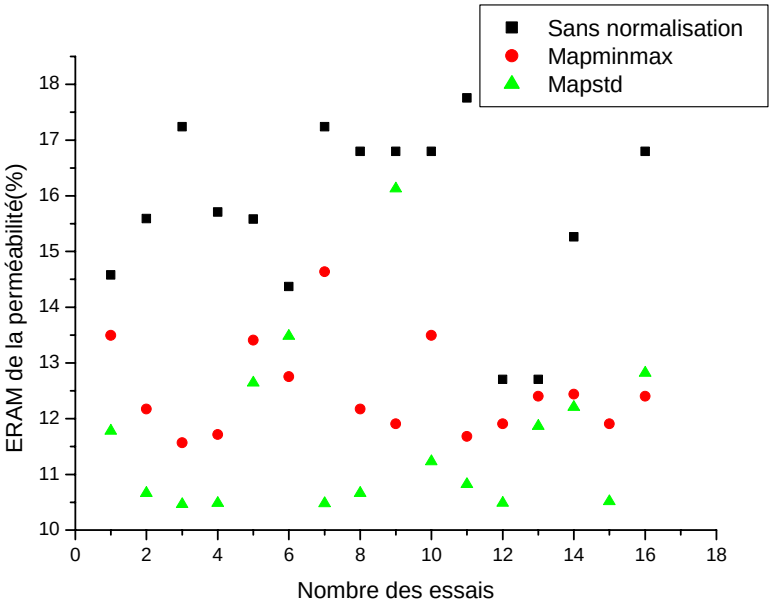



**Figure IV.15 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train BR.

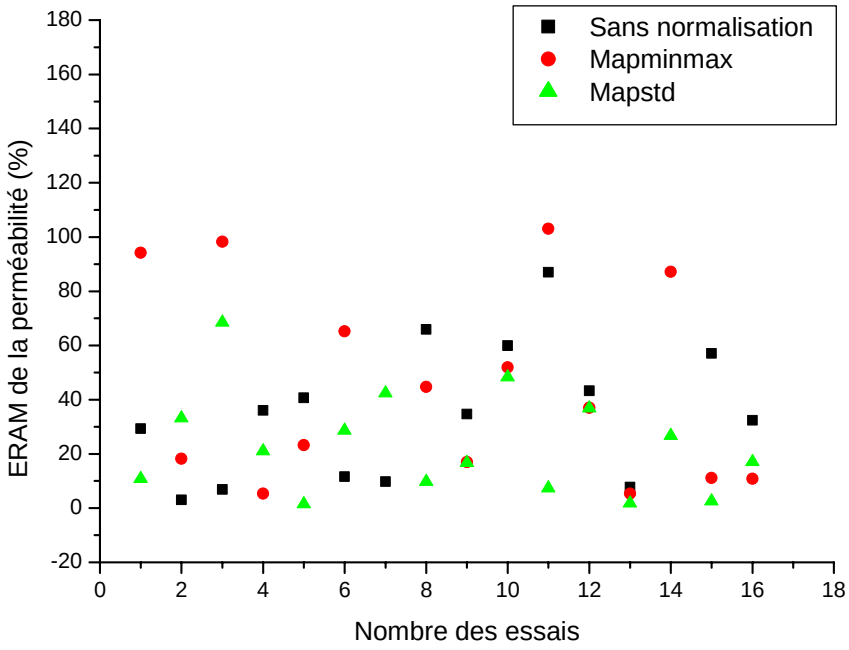



**Figure IV.16 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train RP.

La figure IV.14 représente un effet de la normalisation sur la convergence d'un réseau, avec un écart concernant la performance (ERAM) avec la méthode MMM.C'est par contre dans le réseau netox2 et netox3 la figure IV.15 et la figure IV.16, respectivement présente un effet avec la méthode MSDM.

Les figures IV.17 et IV.18 représentent une comparaison entre netoxt11, netox22 et netox32. Dans ce test, on a remarqué qu'il y a un écart très important entre ERAM de l'apprentissage et celle du test ; donc le choix se fait par ERAM du test, cette dernière montre que le netox22 avec MSDM est le plus performant en termes d'erreur relative absolue moyenne (ERAM).

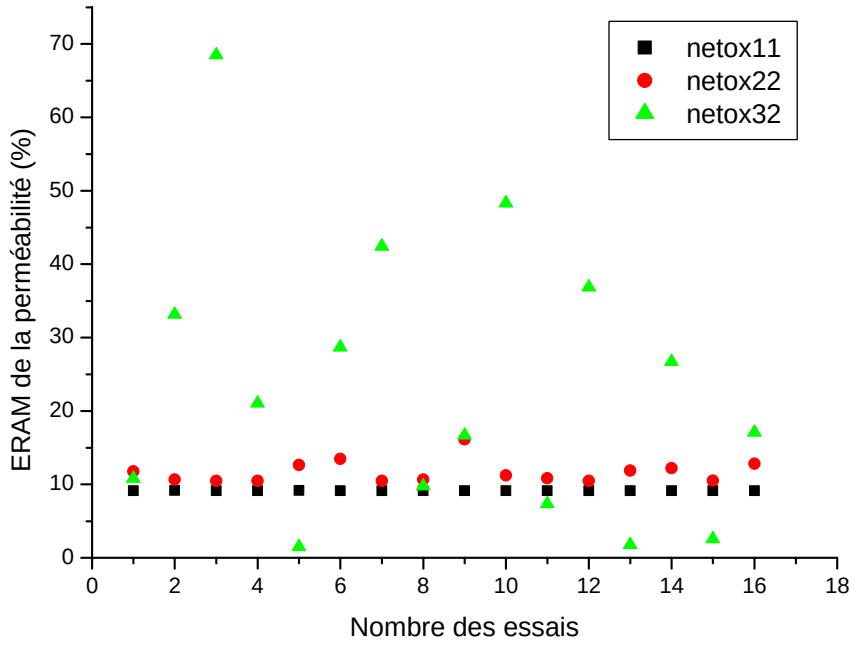



**Figure IV.17 :** Comparaison entre netox11, netox22 et netox32 en termes d'ERAM.

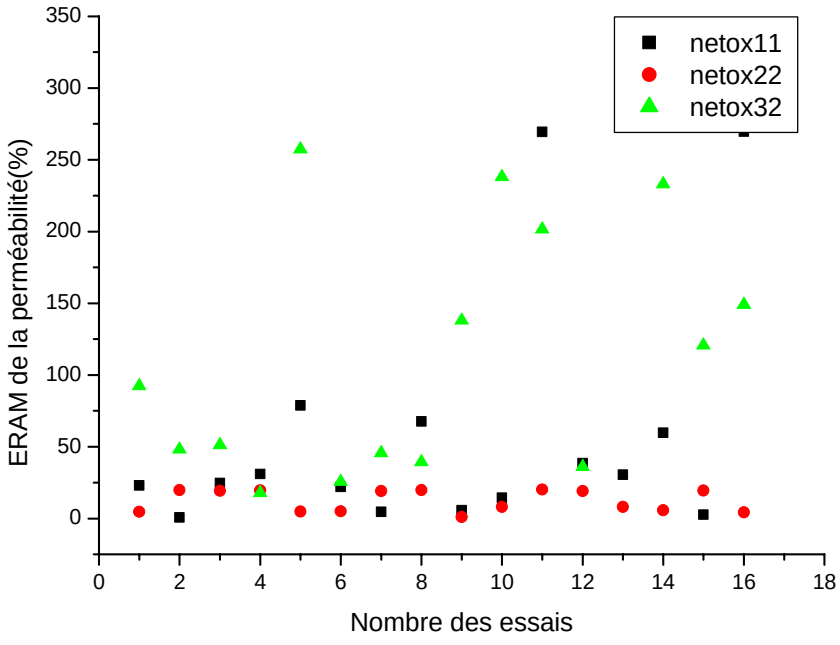



**Figure IV.18 :** Comparaison entre netox11, netox22 et netox32 en termes d'ERAM par test.

### IV.5.2.3 Étape 3 :

Cette étape a été consacrée au test des différentes architectures en modifiant le nombre de neurones dans chaque couche cachée et le nombre de couche cachée, le réseau qu'on a choisi est le netox22 qui donne la meilleure performance.

A. **Effet de nombre de neurones :**

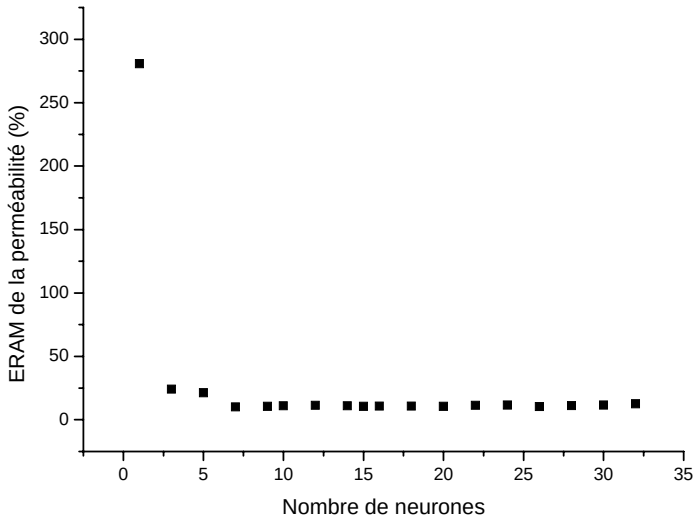



**Figure IV.19 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones

D'après la figure IV.19 on a choisi 7 neurones dans les couches cachées où le réseau donne une meilleure performance.

**B. Effet de nombre des couches cachées :**

L'effet du nombre des couches cachées sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.20 qui montre que la meilleure performance est celle d'une seule couche cachée.

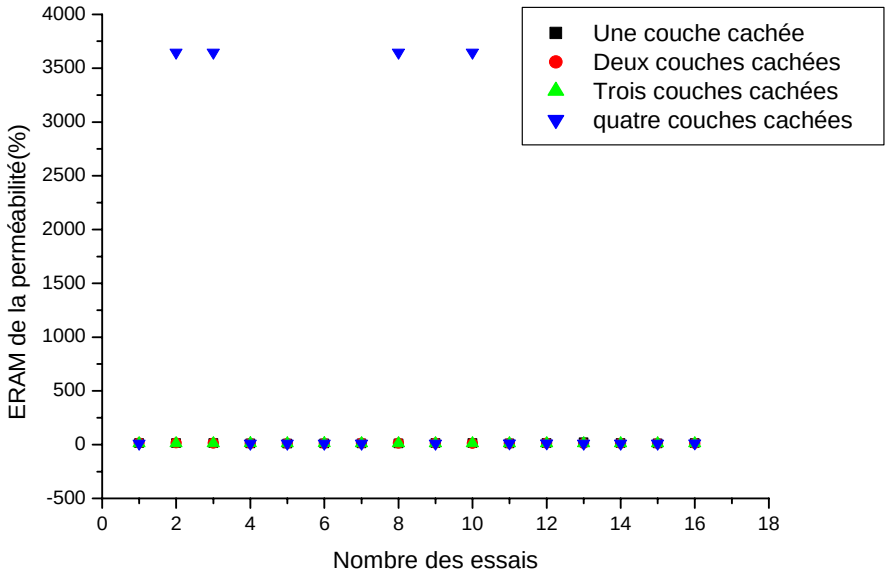



**Figure IV.20 :** Effet du nombre de couches cachées sur la performance d'apprentissage.

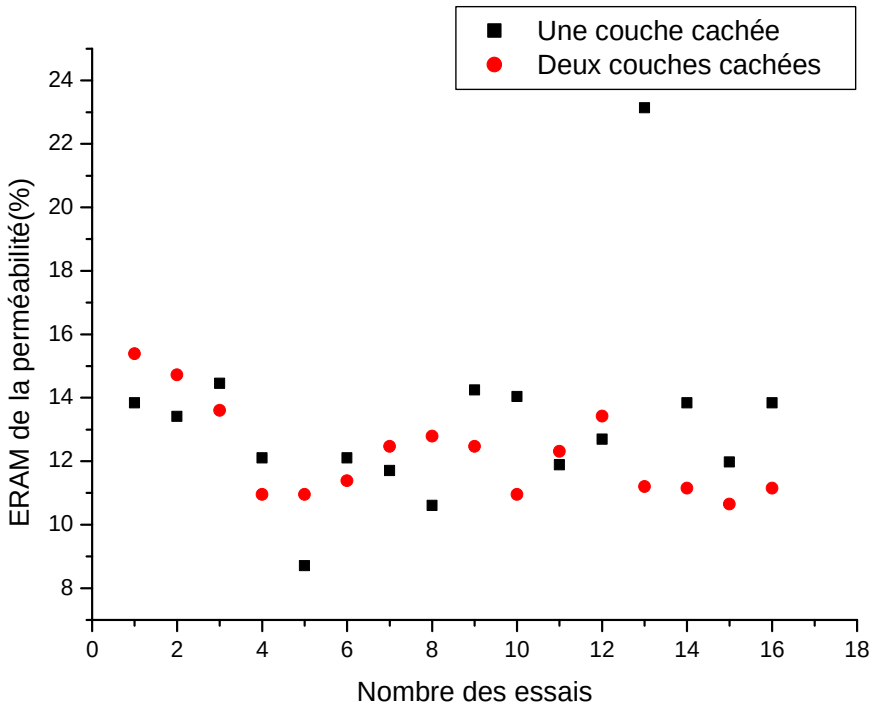



**Figure IV.21 :** Zoom de la figure IV.20.

## C. Effet du nombre d'itérations :

L'effet de la variation de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.22.

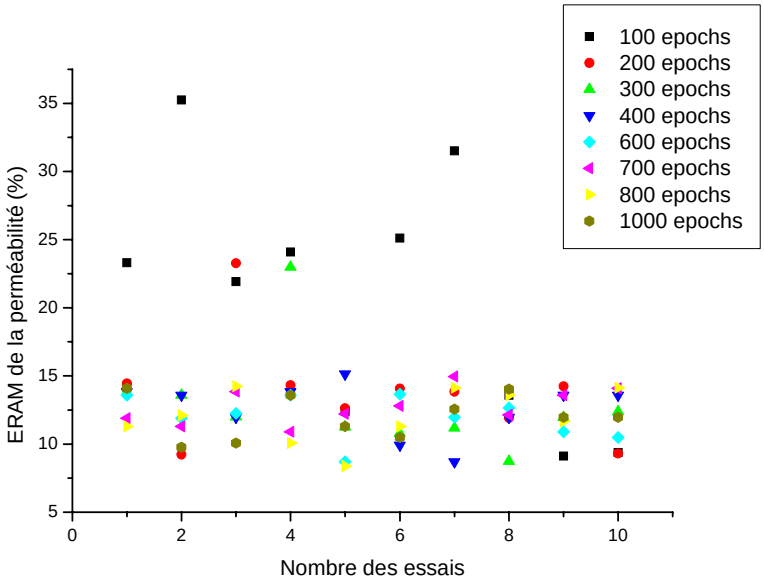



**Figure IV.22 :** Effet de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage du RNA.

Le netox22 avec 800 itérations donne un meilleur résultat. Cette comparaison a été faite en terme d'erreur relative absolue.

## IV.5.3 Optimisation de l'architecture de réseau de prédiction de $CO_2$ :

### IV.5.3.1 Étape 1 :

#### A. Effet de l'algorithme d'apprentissage

Pour suivre l'effet de la variation de l'algorithme d'apprentissage, on utilise plusieurs algorithmes qui sont cités dans le tableau IV.10

Après la phase d'apprentissage on a abouti à deux algorithmes, train BR et trainRP (netco2, netco3), les résultats d'apprentissage sont représentés sur la figure IV.23.

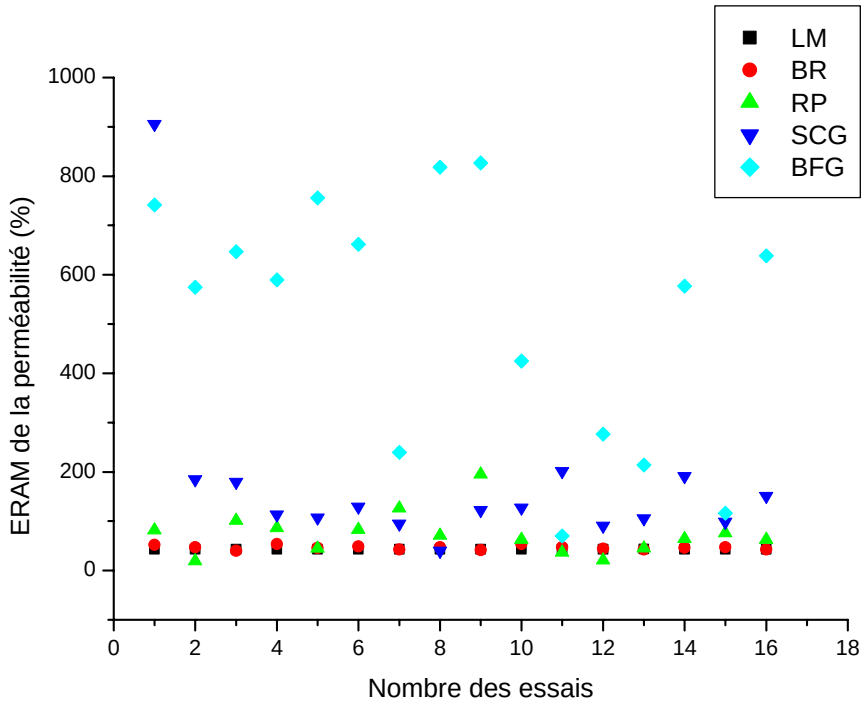



**Figure IV.23 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones.

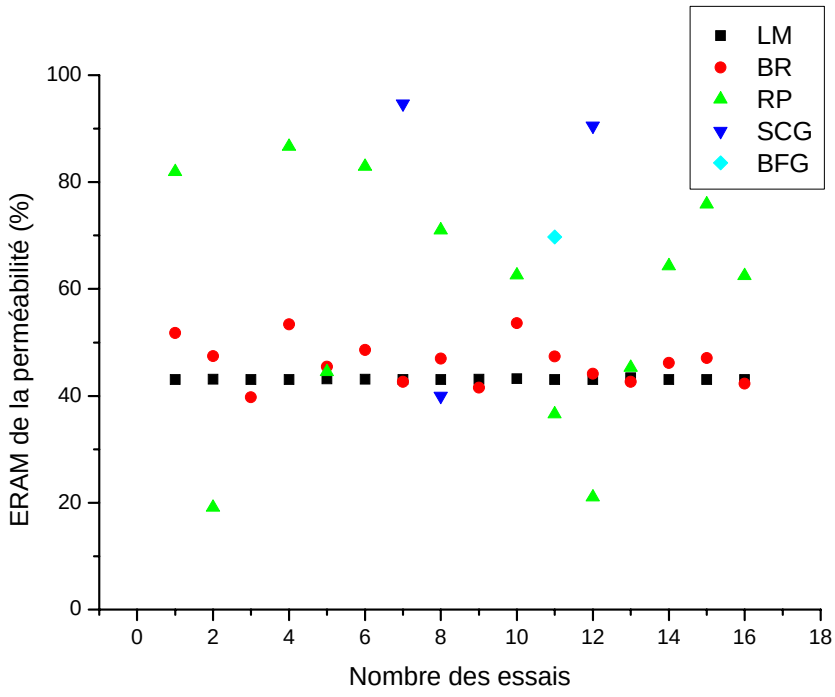



**Figure IV.24 :** Zoom de la figure IV.23.

### IV.5.3.2 Étape 2 :

**A. Effet de la normalisation :**

Nos données sont représentées en 21 lignes correspondant respectivement aux ($C_A1$, $C_21$, $C_31$, $N_11$, $O_11$, $S_11$, $S_61$, Si1, $C_A2$, $C_32$, $C_{3A}2$, $O_12$, $O_{1A}2$, $O_22$, F2, $F_A2$, $Cl_A2$, $Br_A2$, $H_2$, $H_A2$, T) elles demandent un prétraitement avant la normalisation.

Les données numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation ;la normalisation se fait par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd.

A partir de l'étape 1, on a abouti à deux algorithmes netco2, netco3. Ces résultats permettent de tester l'effet de normalisation sur les deux réseaux obtenus.

L'effet de normalisation sur la convergence du modèle neuronal est représenté sur la figure IV.25 et la figure IV.26

**Tableau IV.14 :** Notation des réseaux normalisé.

| Méthodes de normalisation | Code de matlab | netco1 | netco3 |
|---|---|---|---|
| Sans normalisation | - | netco1 | netco3 |
| Méthode MMM | Mapminmax | netco11 | netco31 |
| Méthode de MSDM | Mapstd | netco12 | netco32 |

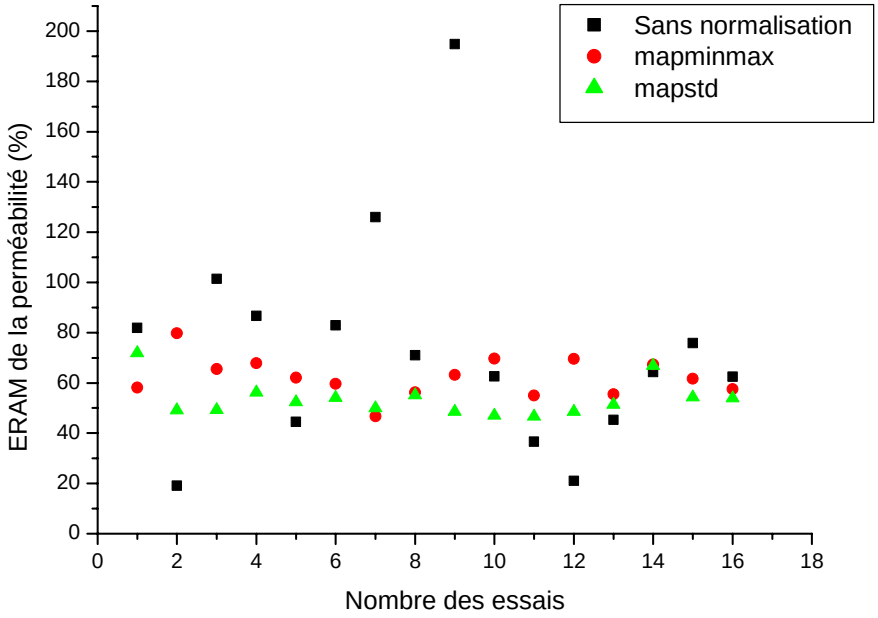



**Figure IV.25 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train BR.

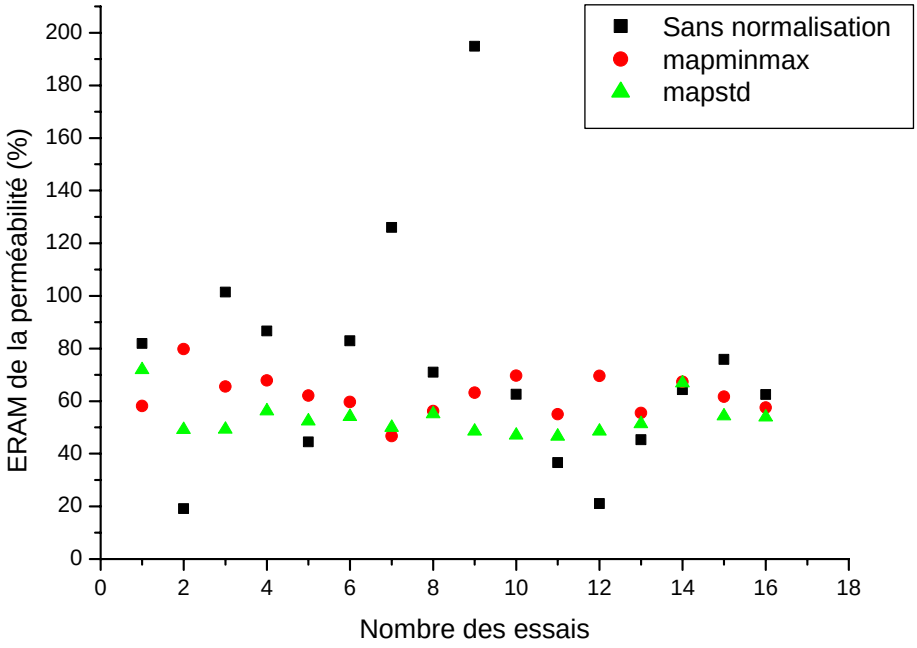



**Figure IV.26 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train RP.

Les figures IV.25 et IV.26 montrent que la normalisation n'a aucun effet sur la convergence de ce réseau.

La figure IV.27 représente une comparaison entre le netco3 et netco2, qui montre que le netco3 est le plus performant en termed'erreur relative absolue moyenne (ERAM).

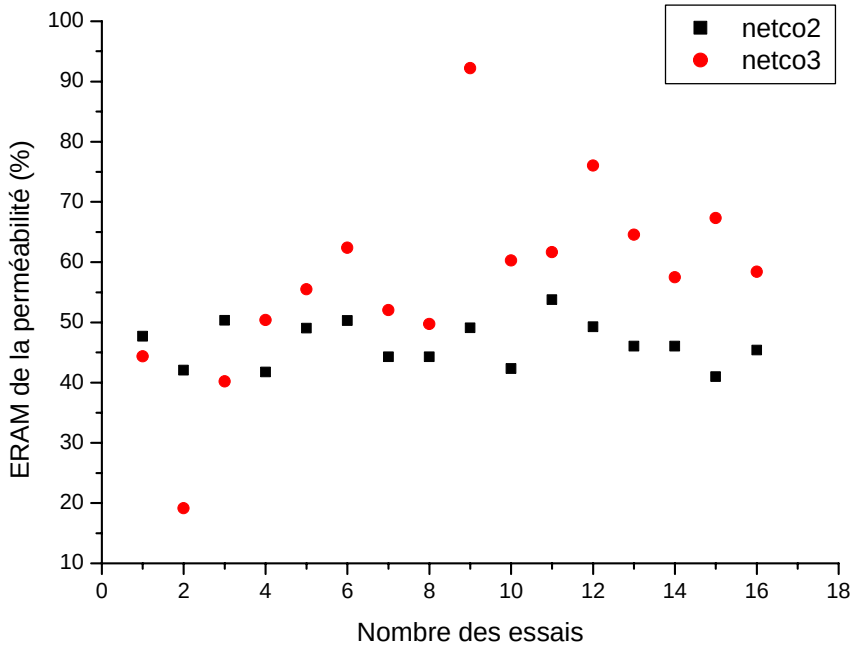



**Figure IV.27 :** Comparaison entre netco2 et netco3 en termes d'ERAM.

### IV.5.3.3 Étape 3 :

Cette étape a été consacrée au test des différentes architectures en modifiant le nombre de neurones dans chaque couche cachée et le nombre de couches cachées, le réseau choisi est le netco3 qui donne les meilleures performances.

#### A. Effet du nombre de neurones :

D'après la figure IV.28, le réseau donne une meilleure performance pour 8 neurones dans les couches cachées.

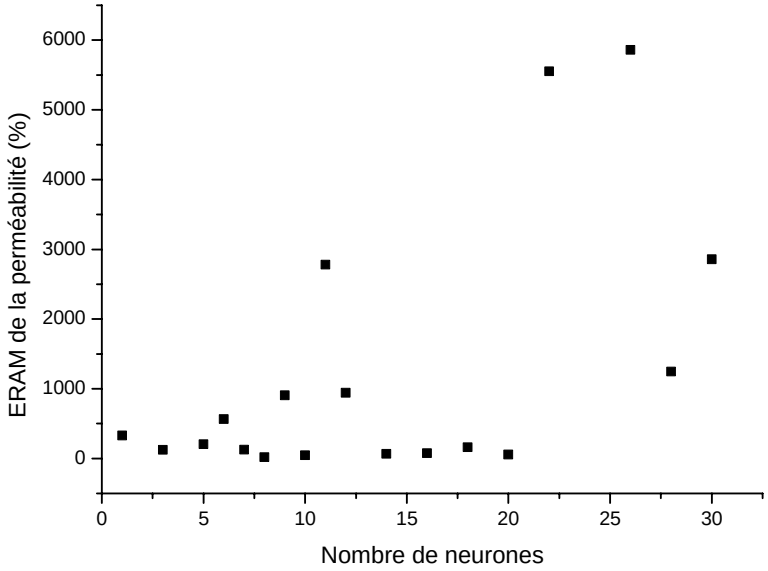



**Figure IV.28 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones.

**B. Effet du nombre des couches cachées :**

L'effet du nombre de couches cachées sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.29. Celle-ci montre que la meilleure performance est celle d'une seule couche cachée.

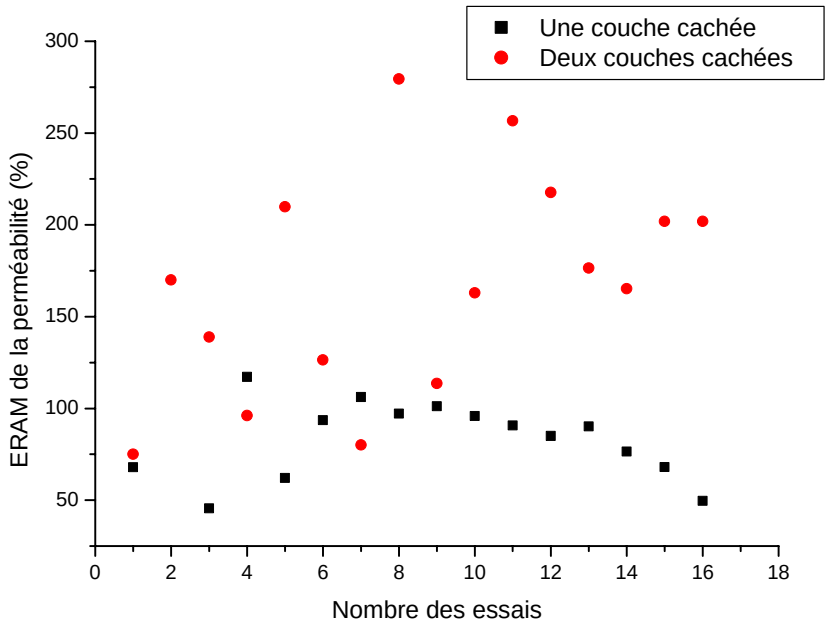



**Figure IV.29 :** Effet du nombre des couches cachés sur la performance d'apprentissage.

### C. Effet du nombre d'itérations :

L'effet de la variation du nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.30.

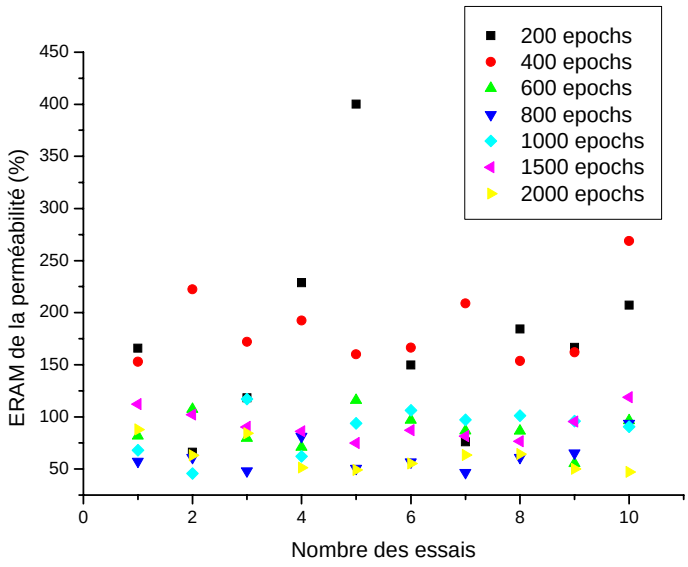



**Figure IV.30 :** Effet de nombre d'itérations sur les performances d'apprentissage du RNA.

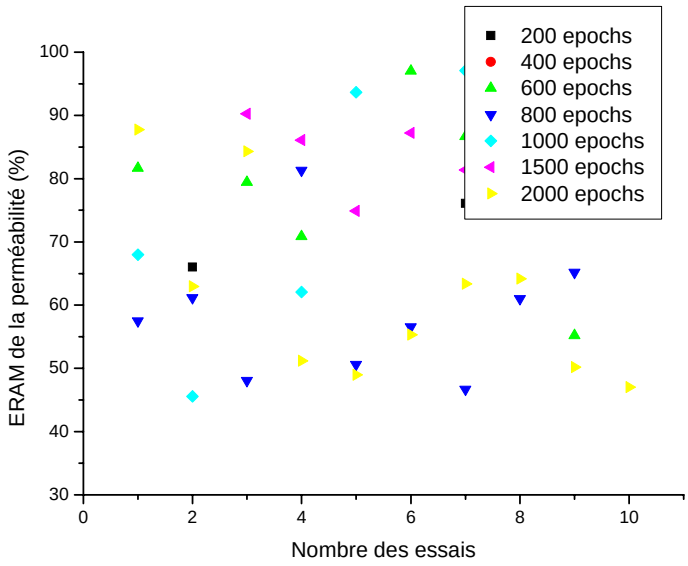



**Figure IV.31 :** Zoom de la figure IV.32.

Le netco3 avec 1000 itérations donne un meilleur résultat. Cette comparaison a été faite en terme d'erreur relative absolue.

## IV.5.4 Optimisation de l'architecture de réseau de $CH_4$ :

### IV.5.4.1 Étape 1 :

#### A. Effet de l'algorithme d'apprentissage

Pour le $CH_4$, on a trouvé que train LM est le seul algorithme qui a donné des résultats acceptables, les résultats d'apprentissage sont représentés sur **la figure IV.32**.

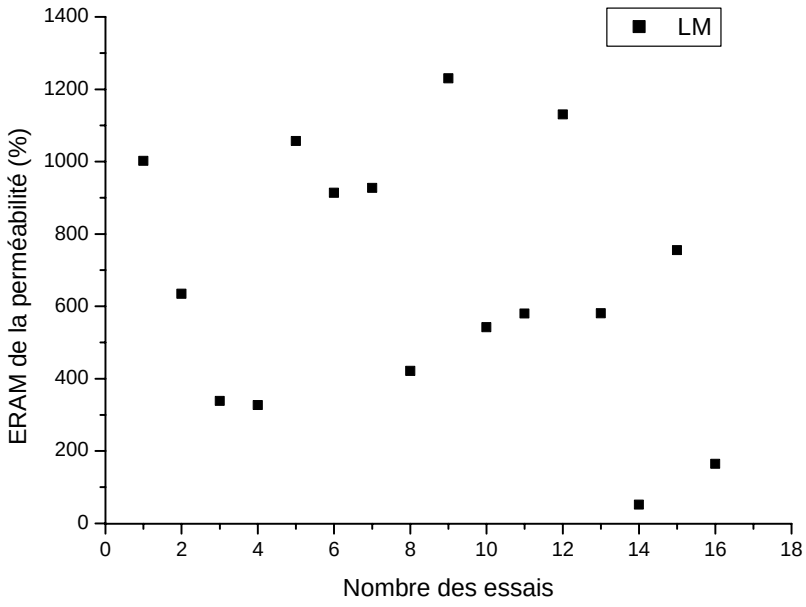



**Figure IV.32 :** Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones.

### IV.5.4.2 Étape 2 :

#### A. Effet de la normalisation :

Nos données sont représentées en 21 lignes correspondant respectivement aux ($C_A1$, $C_21$, $C_31$, $N_11$, $O_11$, $S_11$, $S_61$, Si1, $C_A2$, $C_32$, $C_{3A}2$, $O_12$, $O_{1A}2$, $O_22$, F2, $F_A2$, $Cl_A2$, $Br_A2$, $H_2$, $H_A2$, T) Elles demandent un prétraitement avant la normalisation.

Les données numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation ; la normalisation se fait par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd.

L'effet de normalisation sur la convergence de modèle neuronale est représenté sur la figure IV.33.

**Tableau IV.15 :** Notation des réseaux normalisé.

| Méthodes de normalisation | Code de matlab | netch1 |
|---|---|---|
| Sans normalisation | - | netco1 |
| Méthode MMM | Mapminmax | netco11 |
| Méthode de MSDM | Mapstd | netco12 |

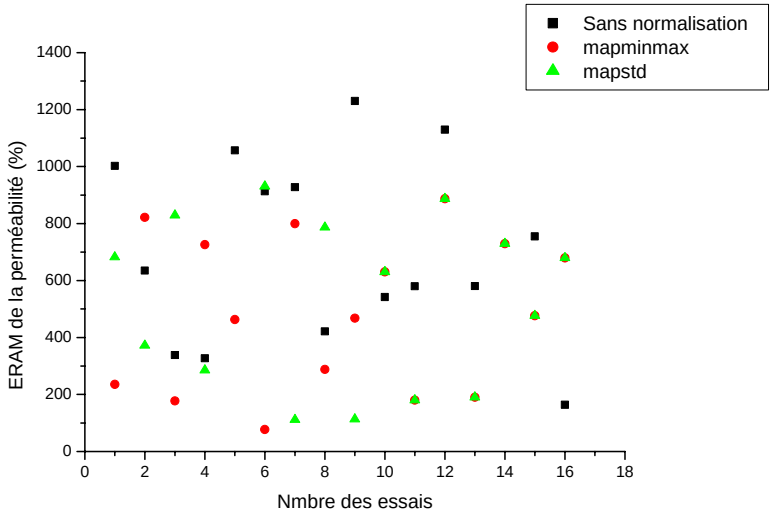



**Figure IV.33 :** Effet de la normalisation sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones, train LM.

En terme de ERAM La figure IV.33 présente la méthode MMM de normalisation qui donne la meilleure performance.

### IV.5.4.3 Étape 3 :

Cette étape a été consacrée au test des différentes architectures en modifiant le nombre de neurones dans chaque couche cachée et le nombre de couches cachées.

### A. Effet de nombre de neurones :

D'après la figure IV.34, le réseau donne une meilleure performance pour un nombre de 10 neurones dans les couches cachées.

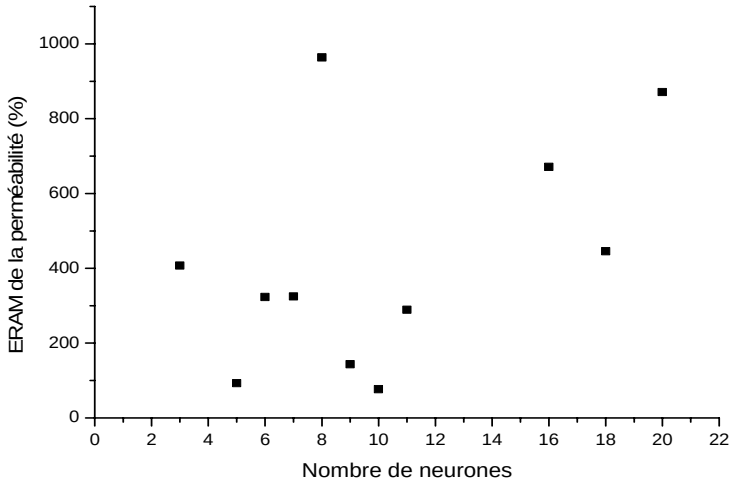



**Figure IV.34 :** Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones.

## B. Effet du nombre des couches cachées :

L'effet du nombre des couches cachées sur la performance d'apprentissage est illustré dans la figure IV.35. Cette figure montre que les meilleures performances de prédiction sont celles de deux couches cachées.

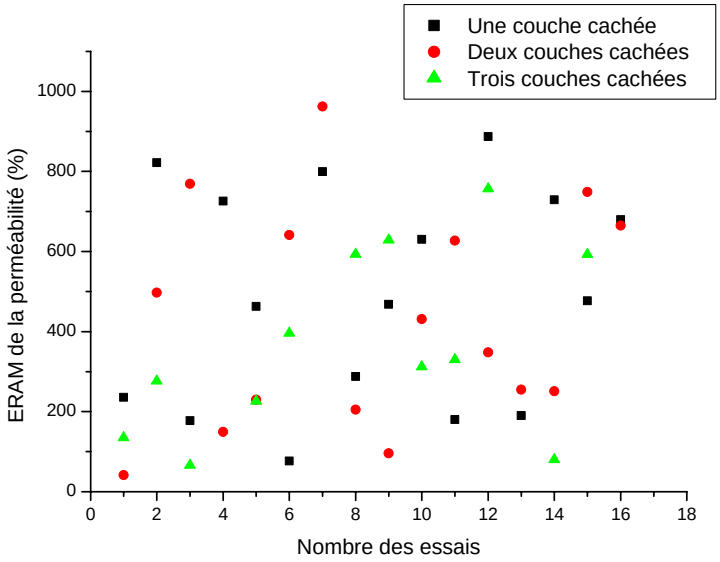



**Figure IV.35 :** Effet de nombre des couches couche cachés sur la performance d'apprentissage.

**C. Effet du nombre d'itérations :**

L'effet de la variation de nombre d'itérations sur les performances d'apprentissage est illustré dans la figure IV.36.

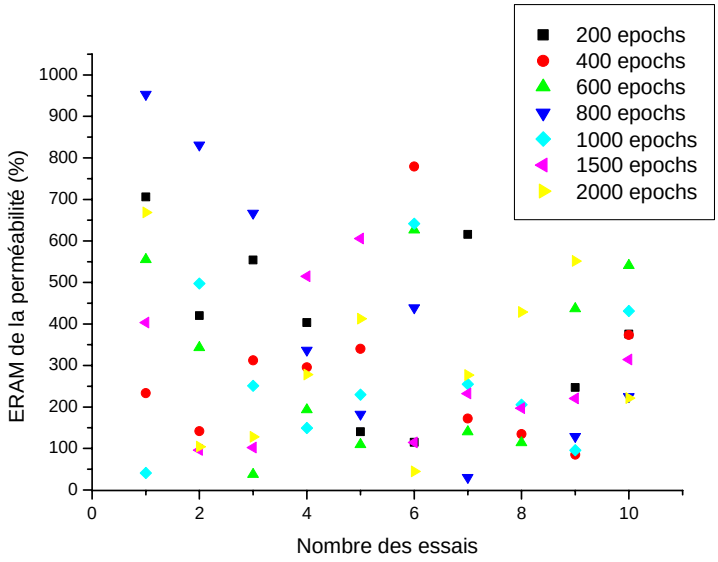



**Figure IV.36 :** Effet de nombre d'itérations sur la performance d'apprentissage du RNA.

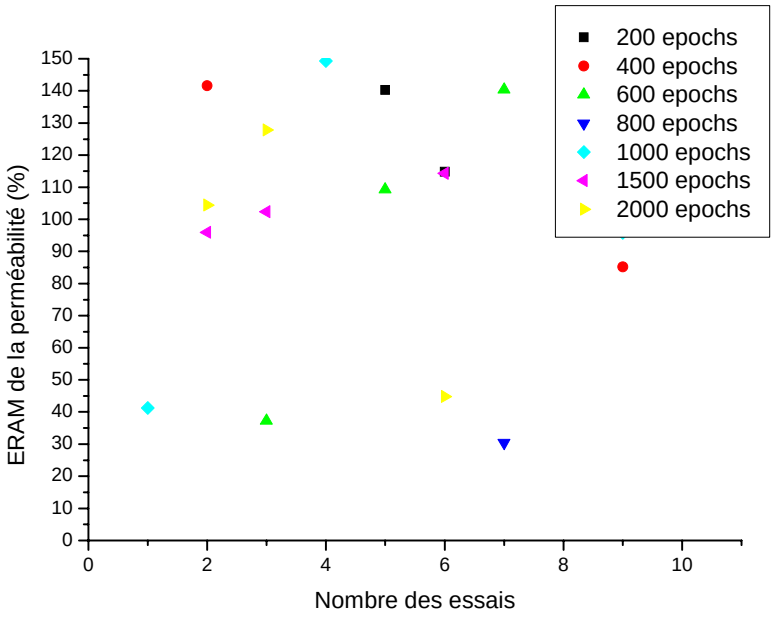



**Figure IV.37 :** Zoom de la figure IV.36.

Le netch11 avec 800 itérations donne un meilleur résultat. Cette comparaison a été faite en termes d'erreur relative absolue.

## IV.6 Résultat de l'optimisation

La constitution des réseaux obtenus est présentée dans le tableau IV.16.Une fois que l'apprentissage est réalisé, les réseaux sont testés sur de nouveaux jeux d'entrée/sortie qui forment la base de généralisation .Cette étape permet de vérifier le comportement des réseaux sur des cas non appris.

**Tableau IV.15 :** Structure des réseaux de neurones optimisé.

| | Type de réseau | Couche d'entrée | Première couche caché | | Deuxième couche cachées | | Couche de sortie | | Algorithme d'apprentissage |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Nombre de neurone | Nombre de neurone | Fonction d'activation | Nombre de neurone | Fonction d'activation | Nombre de neurone | Fonction d'activation | |
| $N_2$ | RNS MLP | 19 | 10 | Tansig | - | | 1 | purlin | Train LM |
| $O_2$ | | 18 | 7 | Tansig | - | | 1 | purlin | Train BR |
| $CO_2$ | | 21 | 8 | Tansig | - | | 1 | purlin | Train RP |
| $CH_4$ | | 21 | 10 | Tansig | 5 | Tansig | 1 | purlin | Train LM |

Ces réseaux sont représentés schématiquement par la figure IV.38 pour les réseaux d'$O_2$, $N_2$ et $CO_2$ et la figure IV.39 pour le réseau de $CH_4$

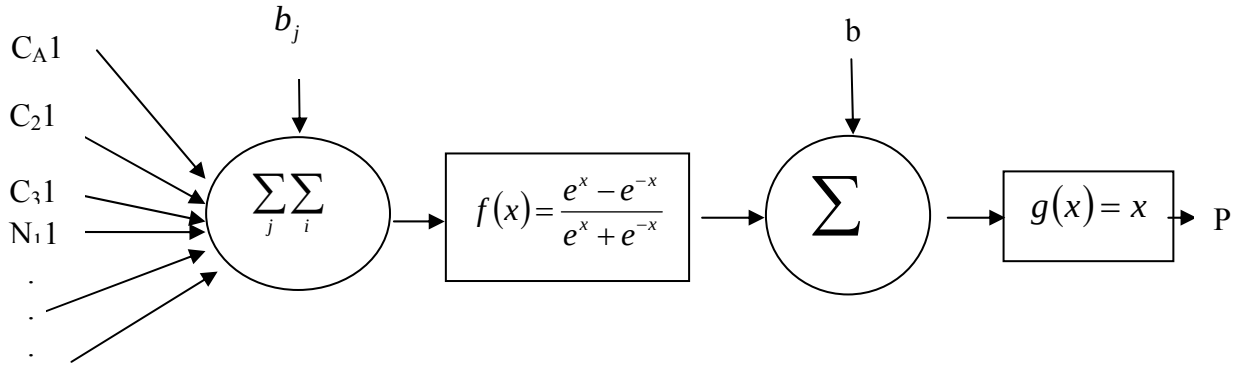



**Figure IV.38 :** Architecture des réseaux de neurone optimisé.

$$P_{N_2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{20} u_j f\left[\sum_{i=1}^{19} w_{ji} x_N + b_j\right]\right) + b\right\} = \sum_{j=1}^{20} u_j \left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{19} w_{ij}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{19} w_{ij}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{19} w_{ij}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{19} w_{ij}+b_j\right)}}\right] + b \text{.....} IV.2$$

$$P_{O_2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{19} u_j f\left[\sum_{i=1}^{18} w_{ji} x_N + b_j\right]\right) + b\right\} = \sum_{j=1}^{19} u_j \left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}+b_j\right)}}\right] + b \text{.....} IV.3$$

$$P_{CO_2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{22} u_j f\left[\sum_{i=1}^{21} w_{ji} x_N + b_j\right]\right) + b\right\} = \sum_{j=1}^{22} u_j \left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{21} w_{ij}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{21} w_{ij}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{21} w_{ij}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{21} w_{ij}+b_j\right)}}\right] + b \text{.....} IV.4$$

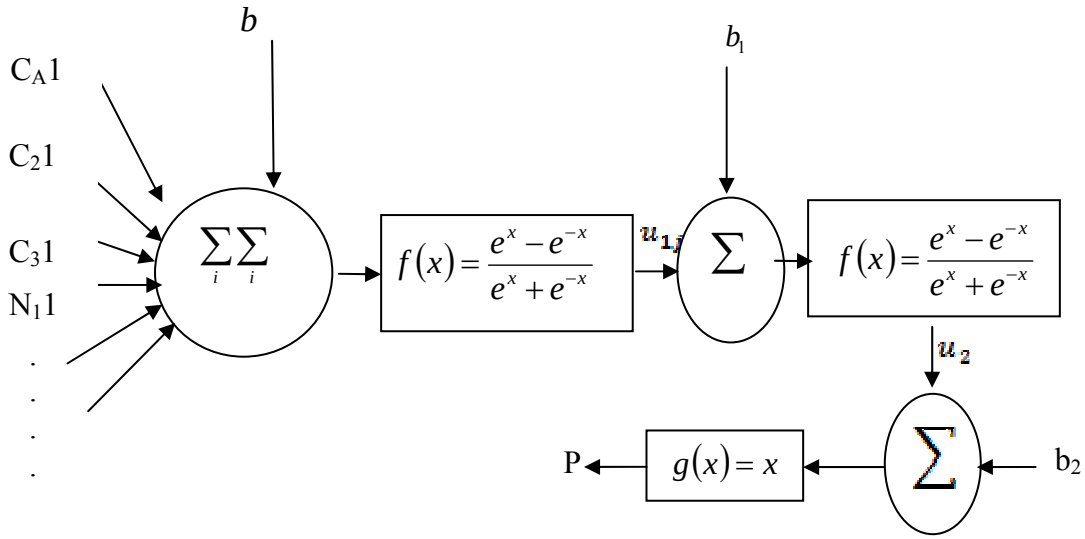



**Figure IV.39 :** Architecture de réseau de neurone optimisé de $CH_4$.

$$P_{CH_4} = g\left\{\left(u_2 f_2\left(\sum_{j=1}^{22} u_{j1} f\left[\sum_{i=1}^{21} w_{ij} x_N + b_j\right]\right) + b_1\right) + b_2\right\} \quad \text{.....IV.5}$$

Ces architectures donnent les ERAM et EAM suivants :

| | $N_2$ | $O_2$ | $CO_2$ | $CH_4$ |
|---|---|---|---|---|
| ERAM (٪) | 9,0625 | 6,9705 | 28,8741 | 24,4793 |
| EAM (٪) | $1{,}6013.10^{-4}$ | $2{,}9586.10^{-5}$ | 0,8091 | 0,9536 |
| ERAM(test) | 6,3601 | 16,128 | 34,55 | 30,4553 |

Tel que : $$EAM = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|y_{mes} - y_{cal}\right| \quad \text{.....IV.6}$$

La présentation graphique entre la sortie désirée et la réponse des réseaux est réalisée par la fonction (Postreg, Matleb), donnant ainsi à un coefficient de corrélation R=0,99998,

0,9687, 0,76407 et 0,86109 pour $N_2$, $O_2$, $CO_2$ et $CH_4$ respectivement. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.40 et la figure IV.42.

$$R = 1 - \frac{\sum_{1}^{n}\left(y_i - y_i^t\right)}{\sum_{1}^{n}\left(y_i - y_0\right)^2} \quad \text{.....} IV.7$$

$$\text{Avec} \quad y_0 = \left[\frac{1}{n}\sum\left(y_i - y_i^t\right)^2\right]^{1/2} \quad \text{.....} IV.8$$

Où $y_i$ est la valeur expérimentale, $y_i^t$ la valeur prédite.

Avec les équations :

$$N_2 : P_{estimée} = 1 \times P_{expérimentale} + \left(2{,}9.10^{-8}\right) \text{.....} IV.9$$

$$O_2 : P_{estimée} = 1 \times P_{expérimentale} + \left(4{,}4.10^{-6}\right) \text{.....} IV.10$$

$$CO_2 : P_{estimée} = \left(0{,}67\right) \times P_{expérimentale} + \left(1{,}4.10^{+2}\right) \text{.....} IV.11$$

$$CH_4 : P_{estimée} = 1{,}2 \times P_{expérimentale} + \left(0{,}54\right) \text{.....} IV.12$$

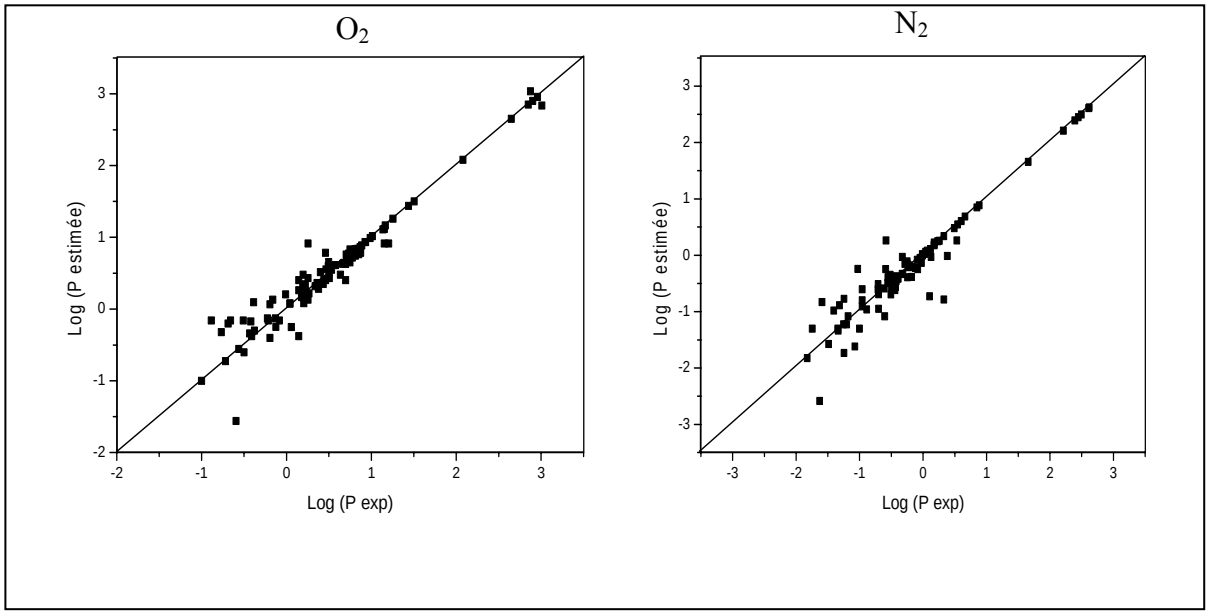



**Figure IV.40** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et la perméabilité estimée pour l'$O_2$ et $N_2$.

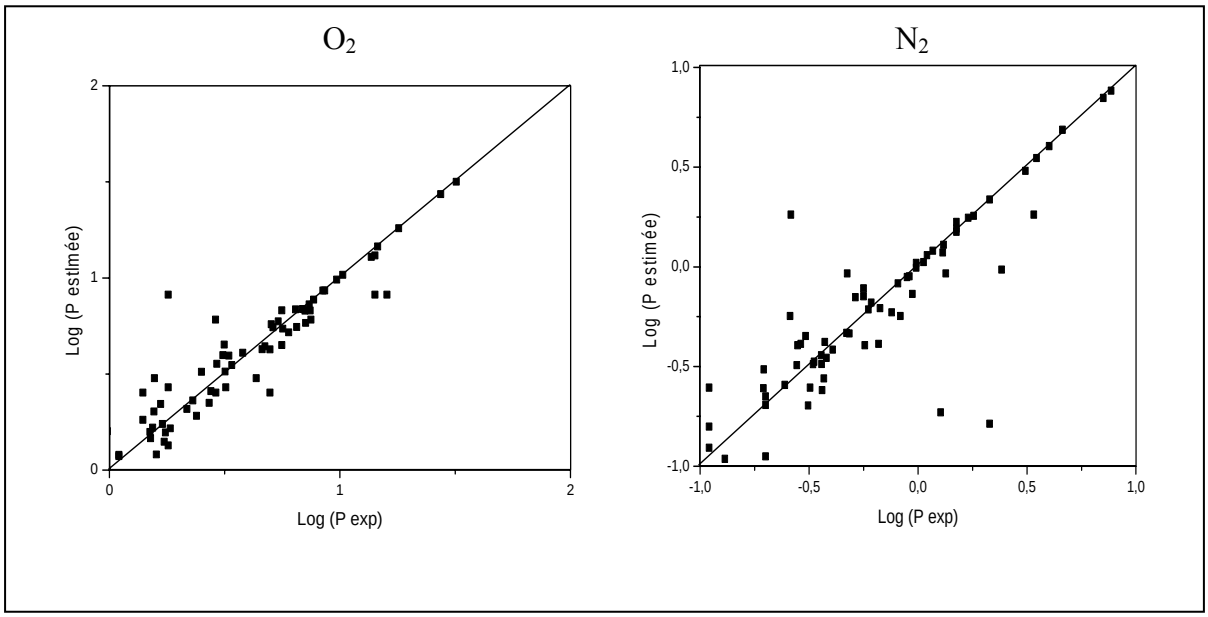



**Figure IV.41 :** Zoom de la figure IV.40.

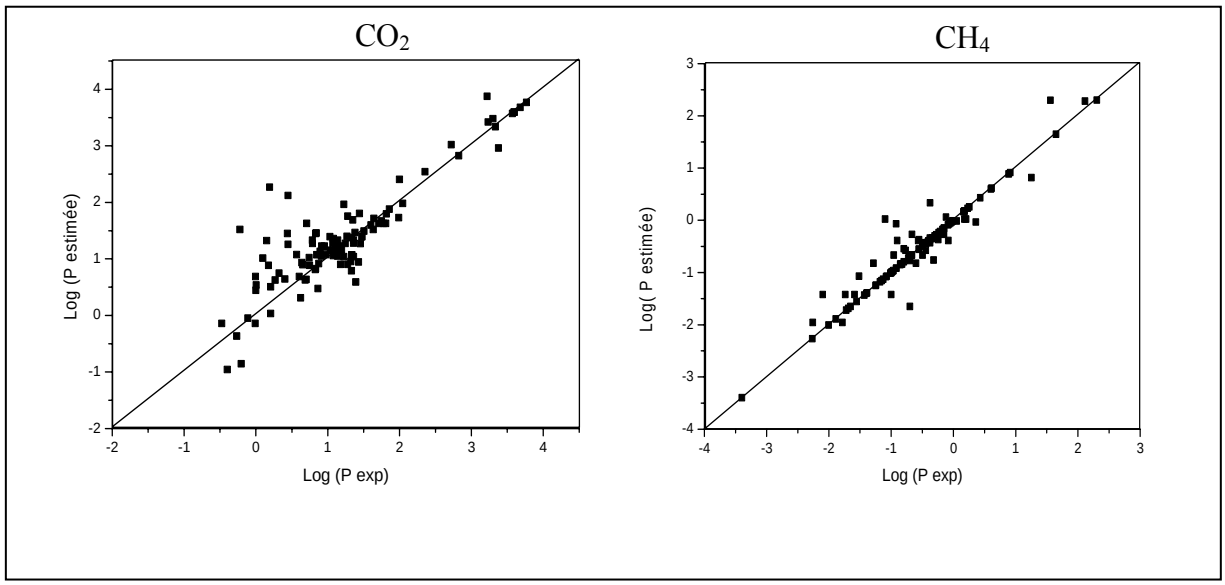



**Figure IV.42** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et la perméabilité estimée pour le $CO_2$ et $CH_4$.

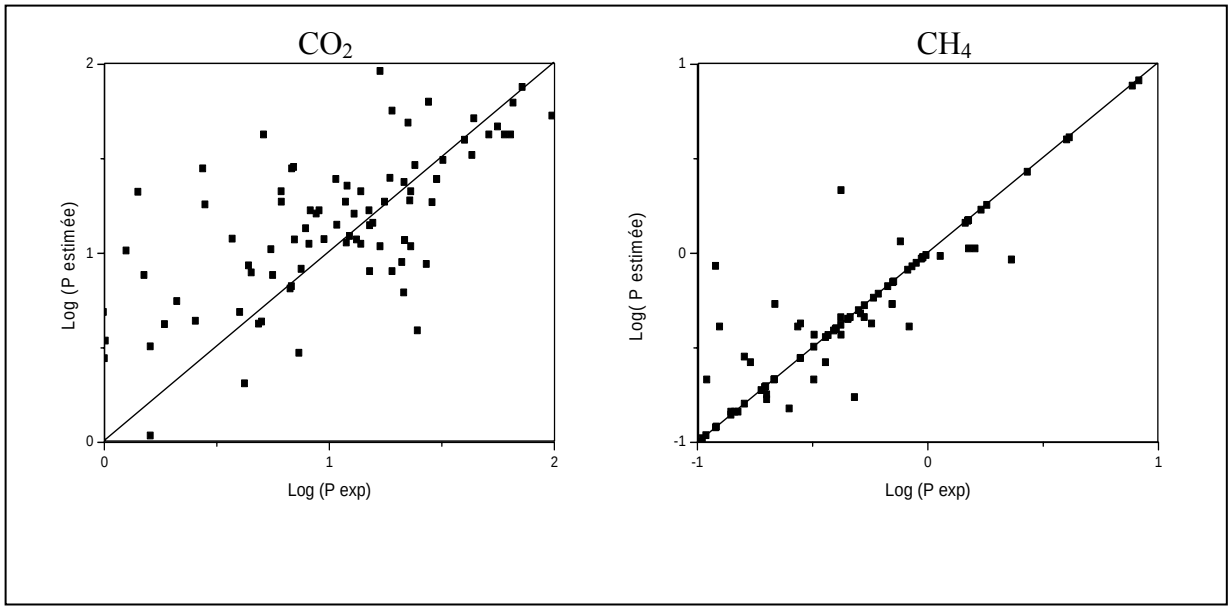



**Figure IV.43 :** Zoom de la figure IV.42.

La figure IV.44 illustre le schéma, de notre modèle final.

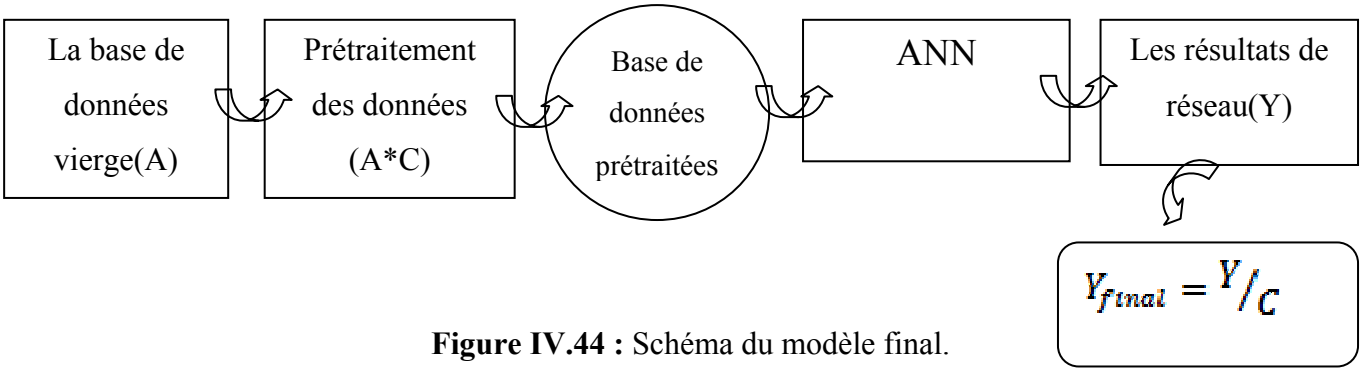



**Figure IV.44 :** Schéma du modèle final.

## IV.7 Comparaison entre les modèles de prédiction existants et le model de réseau de neurones :

Une comparaison a été faite entre les résultats obtenus dans ce travail et ceux prédits par les modèles de Yampolskii, Paul et Park, et Permachor. Les figures IV.45 et IV.46 présentent une comparaison des perméabilités des polymères vitreux aux $O_2$, $N_2$, $CO_2$ et $CH_4$ et celle des polymères élastomères mentionnés dans les figures IV.47 et IV.48.

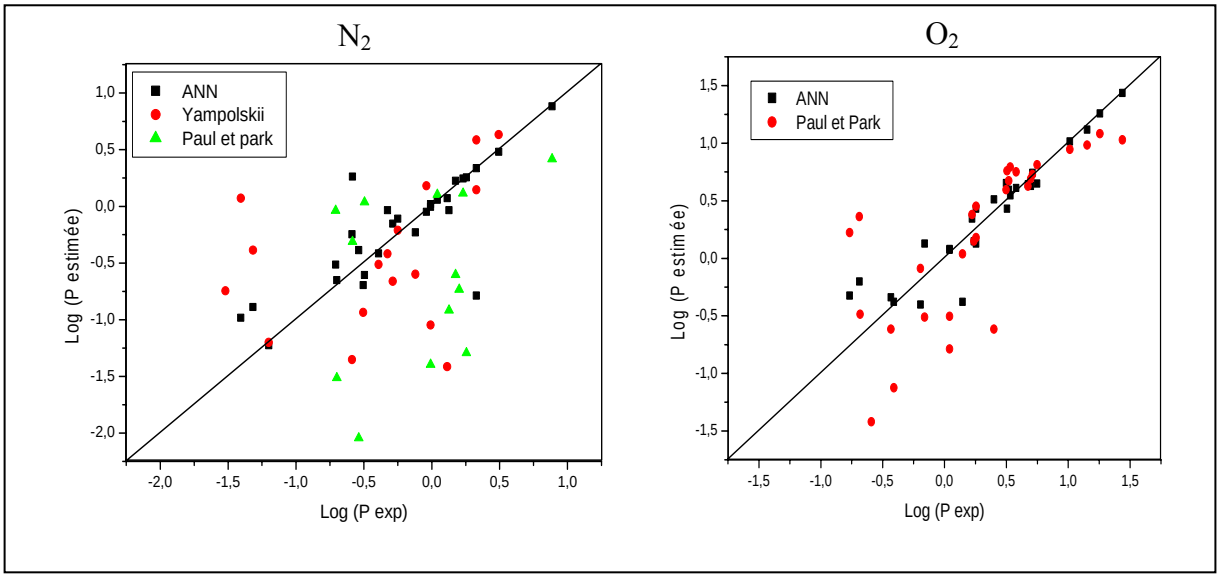



**Figure IV.45 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PI et PSF.

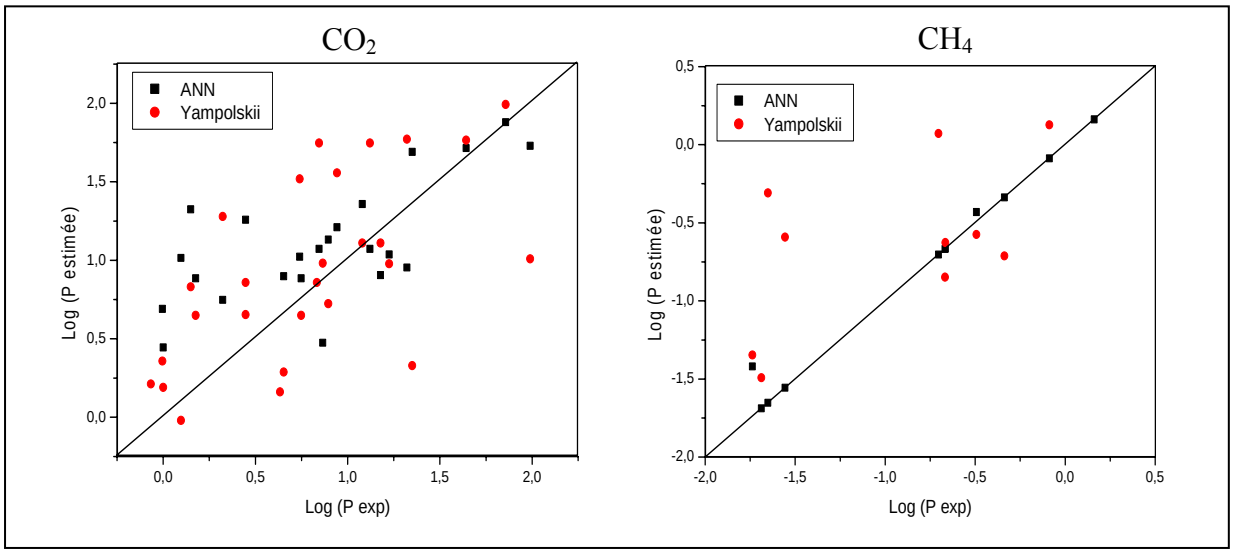



**Figure IV.46 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PI et PSF.

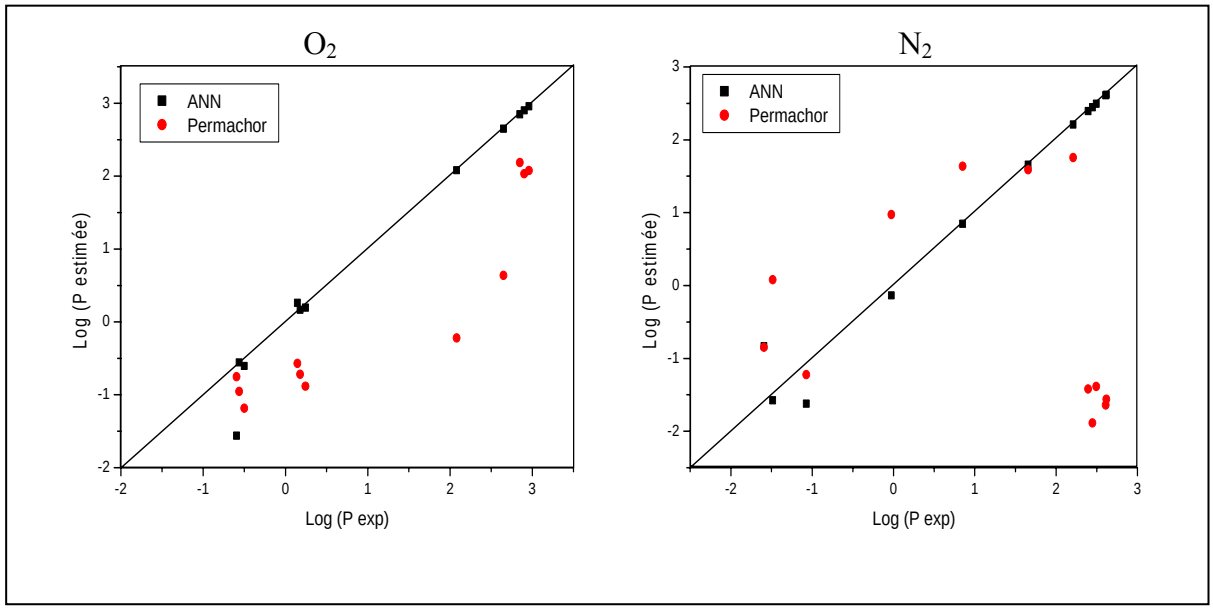



**Figure IV.47 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PSI et PUU.

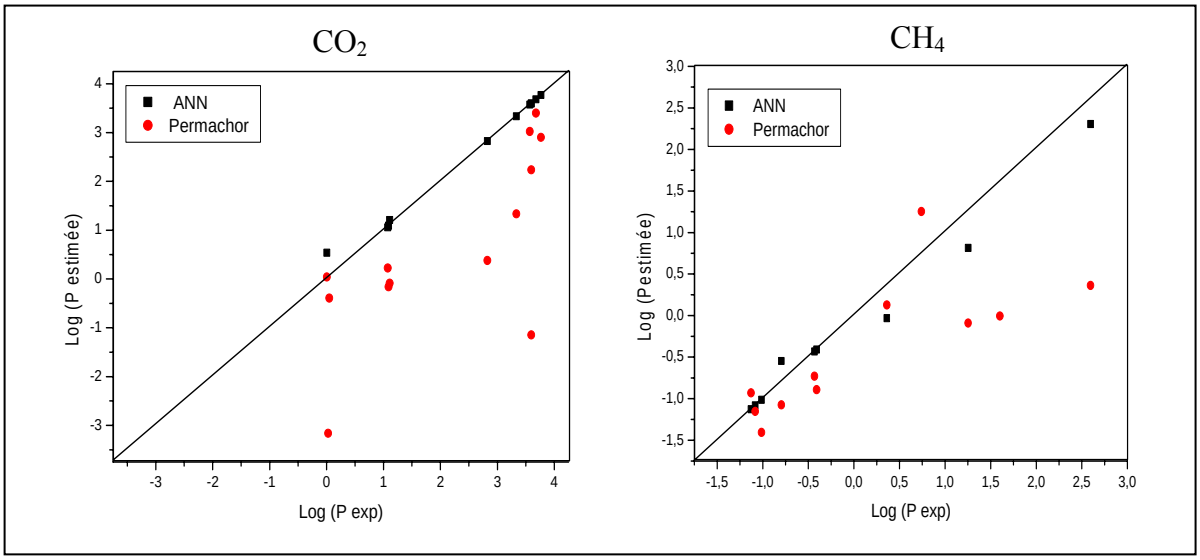



**Figure IV.48 :** Comparaison entre ANN et les modèles existent sur les PSI et PUU.

## IV.8 Discussion :

Le modèle de réseau de neurones est appliqué pour les deux familles de polymères (vitreux et élastomères). La figure IV.40 et la figure IV.42 présentent la perméabilité estimée pour chaque polymère avec leur perméabilité expérimentale. Les valeurs de perméabilités sur les axes x et y ont logarithmique puisque les axes linéaires ont groupé les valeurs de petite perméabilité en grappe, et la bissectrice représente les valeurs égales de la perméabilité expérimentale et prédite.

Les résultats schématisés dans les figures IV.40 et IV.42 présentent une bonne estimation de perméabilité de $O_2$ et $N_2$ dans la majorité des polymères et présentent une certaine déviation pour quelques polymères. Selon les travaux antérieurs, l'application de plusieurs modèles de prédiction sur les polymères vitreux présente une bonne estimation de modèle de Paul et Park pour les systèmes PSF / ($N_2$ et $O_2$) et PI/$O_2$, le model de Yampolskii donne une meilleur estimation pour le système PI/$N_2$ **[89]**.

Par comparaison avec nos résultats, la figure IV.45 montre que les meilleurs résultats de prédiction pour PI et PSF sont ceux de ANN pour le $N_2$ malgré que les PSF utilisés font

partie de la base de données de Paul et Park et cette base contient tous les fragments de la décomposition des structures PSF.

Concernant l'$O_2$, les résultats de Yampolskii sont très proches de ceux d'ANN pour plusieurs exemples utilisés, ANN présente les meilleurs résultats.

Le modèle de Permachor a donné de meilleures estimations avec $O_2$ et $N_2$ pour les élastomères (PSI et PUU) **[89]**, la figure IV.42 illustre une estimation acceptable avec la présence des points sous ou surestimés. Les travaux antérieurs montrent que le modèle de Yampolskii est le plus fiable pour prédire les perméabilités des polymères vitreux, et pour les polymères élastomères il est préférable d'utiliser le modèle de Permachor **[90]**.

Les résultats obtenus par Yampolskii sur PI et PSF /$CO_2$ sont soit sous estimés ou surestimés, et la même chose pour ceux obtenus par ANN, auprès des résultats de Yampolskii sur PI et PSF/$CH_4$ présente une déviation de quelque polymère. Par contre, les meilleurs résultats sont obtenus par ANN.

Le réseau de neurones étale une meilleure estimation avec les élastomères par rapport aux résultats de Permachor.

L'écart remarquable entre la perméabilité expérimentale et celle prédite des polymères vitreux aux $CO_2$, est du aux fortes interactions existantes entre le $CO_2$ et les polymères.

Les réseaux obtenus donne une coefficient de corrélation de 0,96879, 0,99998, 0,764 et 0,86109 respectivement pour $O_2$, $N_2$, $CO_2$ et $CH_4$ ; la valeur de 0,76 confirme la déviation des perméabilités prédites par rapport aux expérimentales et ceci est du à l'importante partie occupée par les polymères vitreux sur la base de données de $CO_2$ et du aussi aux valeurs mal prédites par ANN qui n'apparaissent pas par logarithme comme PEGDA de 5,5 barrer et une valeur estimée de -0,0054. Le coefficient R de $CO_2$ est proche de la valeur obtenue par Wessling (0,77) sur une base des polymères vitreux.

Nous pensons que pour ce gaz particulier, il est préférable d'introduire dans la base d'apprentissage d'autres données qui prennent en considération sa forte interaction avec les polymères tels que les coefficients de sorption.

Notre modèle présente une ERAM de 9,025, 6,3601, 28,874 et 24,4793 pour $N_2$, $O_2$, $CO_2$ et $CH_4$ sur une base de différents polymères, mieux que celles obtenues par Paul et Park sur un ensemble des polymères vitreux donné par 38,7, 34,8, 37,3 et 39,1 respectivement pour $N_2$, $O_2$, $CO_2$, $CH_4$. Cela montre la fiabilité d'ANN dans la prédiction de la perméabilité. L'agrandissement de la base de données peut résoudre le problème des perméabilités mal prédites et aussi la perméabilité des polymères qui n'ont pas été inclus dans l'intervalle d'apprentissage.

# *Conclusion générale*

# Conclusion générale

La prédiction de la perméabilité des gaz à partir de la structure polymérique, constitue un vrai pas de développement dans les domaines des biomatériaux et de la perméation gazeuse. Cette possibilité permet, d'une part, de réduire le nombre de polymères candidats pour une séparation quelconque. D'autre part, on peut appliquer les modèles de prédiction sur de nouveaux polymères qui n'ont pas fait encore l'objet de synthèse, ce qui engendre par la suite une diminution des coûts de synthèse grâce à une limitation du nombre de structures polymériques candidates.

Ce travail nous a permis de collecter les données et les modèles de prédiction de perméation publiées dans des travaux entrepris dans le domaine de la perméation des gaz. Cette revue nous a permis de sélectionner la méthode de Yampolskii pour fractionner les polymères en groupes représentatifs pour la prédiction de la perméabilité. Elle consiste à décomposer l'unité de polymère en petits fragments ou groupe de telle façon à ce qu'il soit possible de travailler sur un grand nombre possible de polymères.

Dans notre étude, un modèle neuronal est développé afin d'estimer la perméabilité des polymères aux gaz à l'aide d'un outil informatique (Matlab), qui nous a donné Des réseaux de neurones statiques optimisés pour les topologies suivantes :

- (19 :10 :1) après 400 itération pour $N_2$
- (18 :7 :1) après 800 itération pour $O_2$
-(21:8:1) après 1000 itération pour le $CO_2$ et
-( 21:10:5:1) après 800 itération pour le $CH_4$

Pour une meilleure performance de prédiction, nous avons utilisé :

- Un algorithme d'apprentissage «Liverberg-Marguardt, Régularisation bayesienne, Resilient Back propagation »
- Des fonctions d'activation Tansig et Purlin, l'un pour la couche cachée et l'autre pour la couche de sortie
- Une fonction de normalisation MSDM pour $N_2$ et $O_2$ et MMM pour $CH_4$.

Ce travail nous a permis d'élaborer un modèle neuronal avec :

- Une erreur relative absolue moyenne (ERAM) de 0,090, 0,062, 0,28 et 0,25 pour $N_2$, $O_2$, $CO_2$ et $CH_4$ applicable sur un ensemble des polymères vitreux et élastomères. Ce résultat montre une nette amélioration de la prédiction en comparaison avec les

résultats publiés avec les modèles de Bondie et Paul qui sont applicables seulement sur les polymères vitreux avec une ERAM respective de 0,387, 0,34, 0,37 et 0,39 pour $N_2$, $O_2$, $CO_2$ et $CH_4$.

- Un coefficient de corrélation(R) égale à 0,76 pour CO2, ou le modèle de Weslling qui se base a l'approche neuronale donne R=0,77 pour le même gaz sauf que Weslling travaille sur un ensemble des polymères vitreux seulement, et les autres gaz donne 0,9998, 0,96879 et 0,861 pour $N_2$, $O_2$ et $CH_4$.

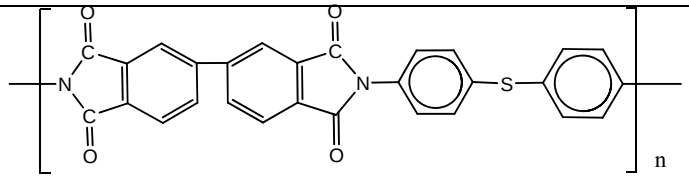
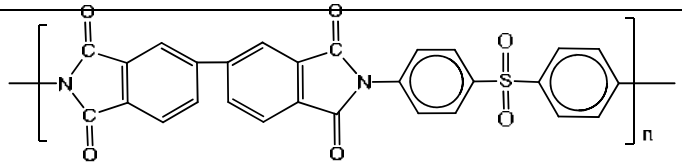
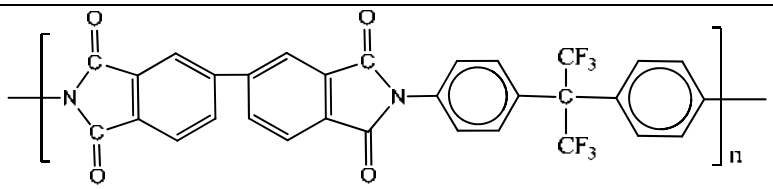
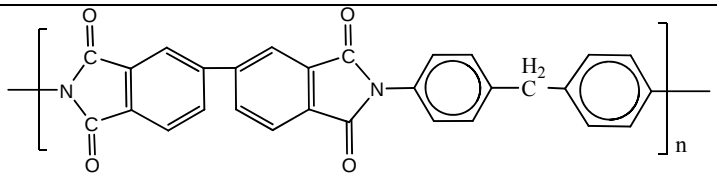
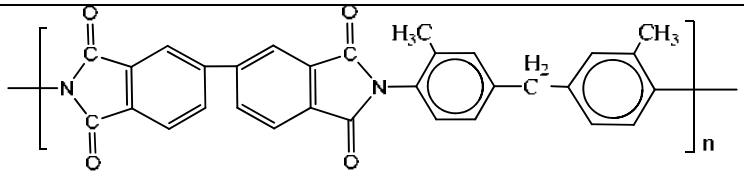
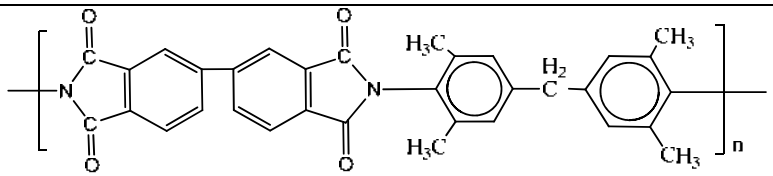
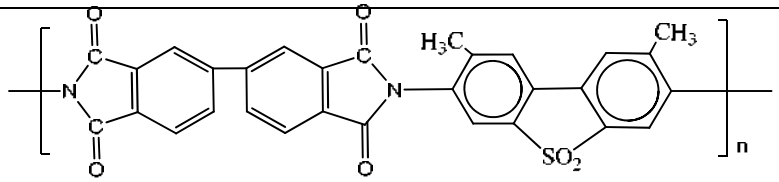
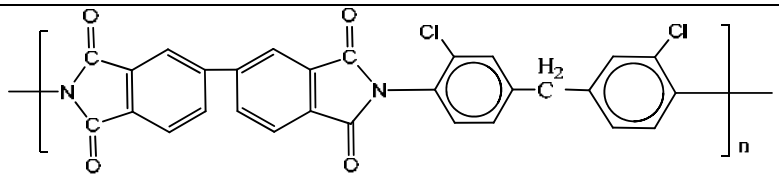
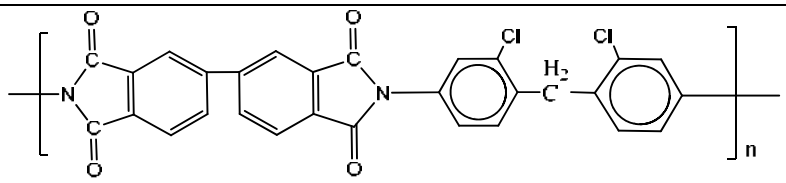
Cela permet de conclure la fiabilité et la puissance ainsi que l'universalité de ce modèle à réaliser des prédictions de perméabilité d'un polymère vitreux ou même élastomères aux gaz.

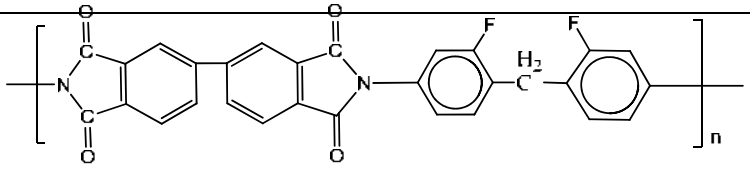
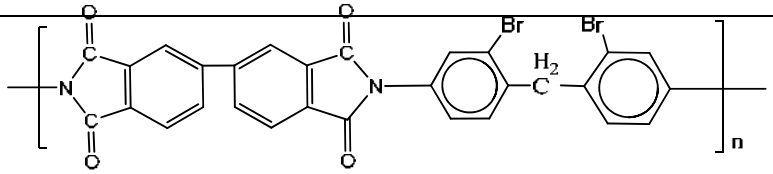
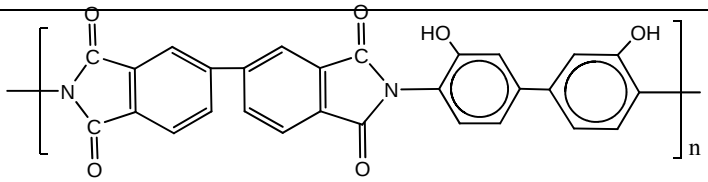
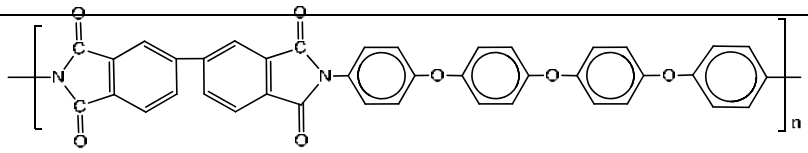
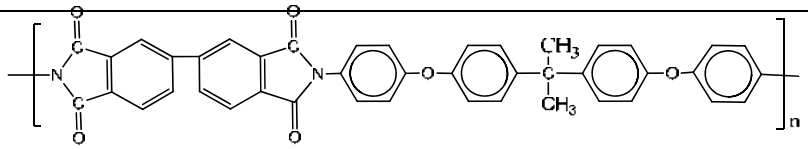
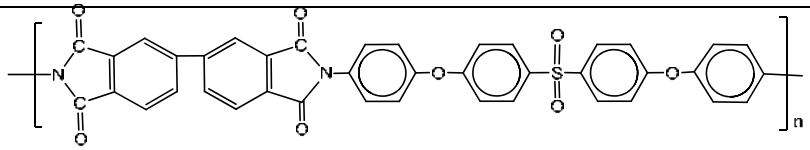
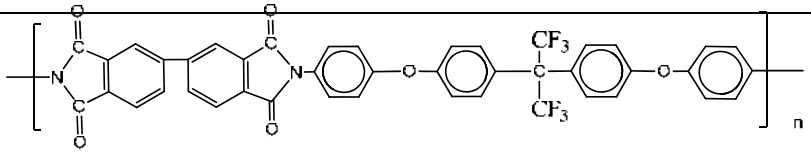
Il est aussi préférable :

- De systématiser la décomposition des polymères
- D'améliorer ce modèle par un choix de nouvelles formes de descripteurs plus universels et tenant compte de l'organisation spatiale du polymère

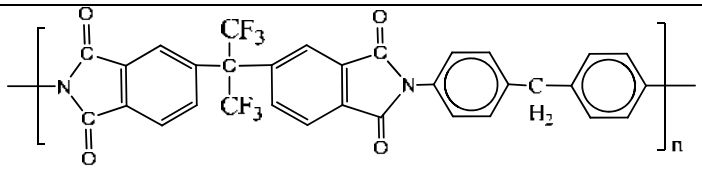
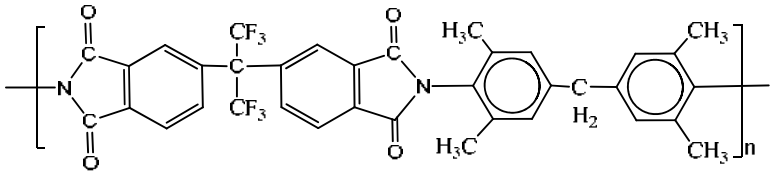
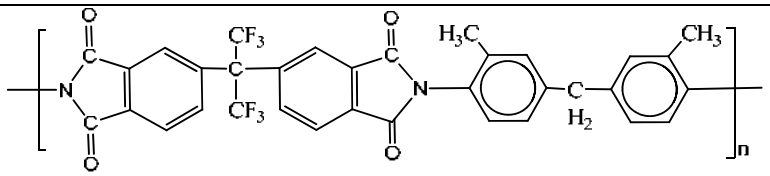
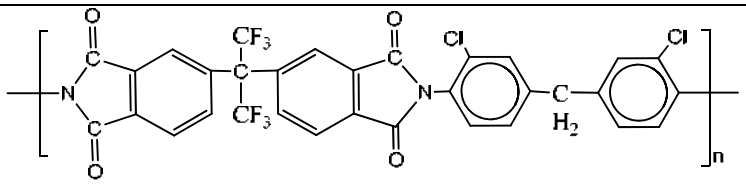
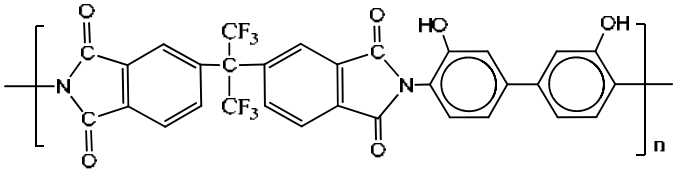
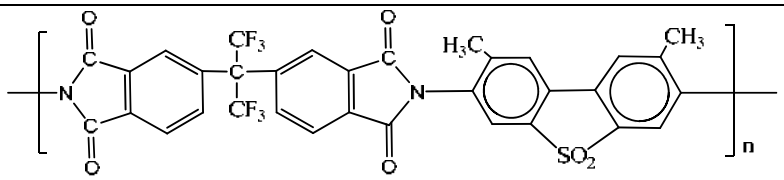
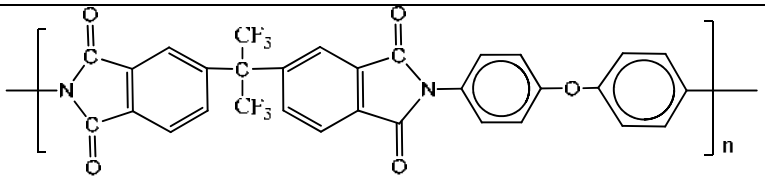
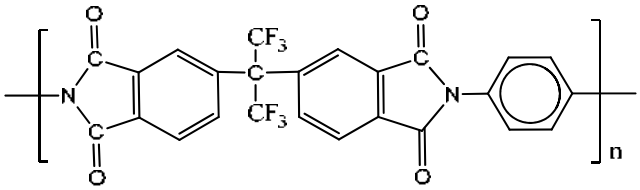
# *Les annexes*

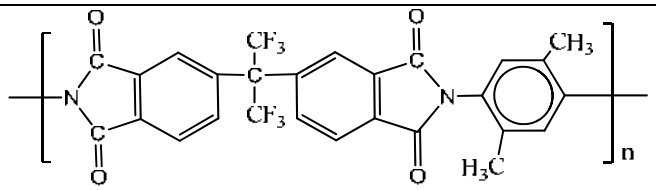
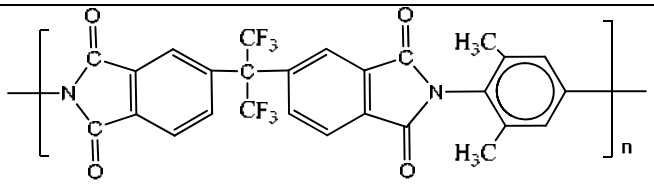
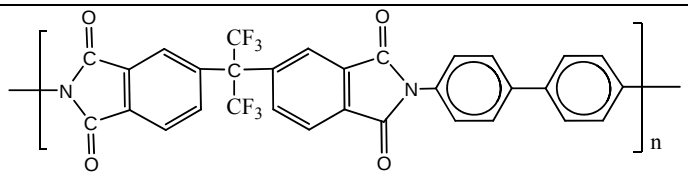
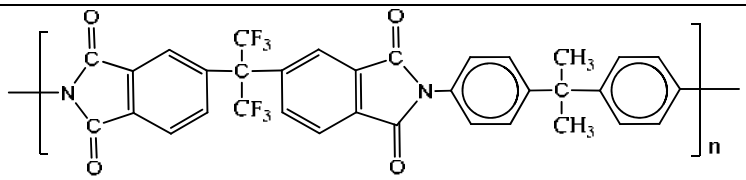
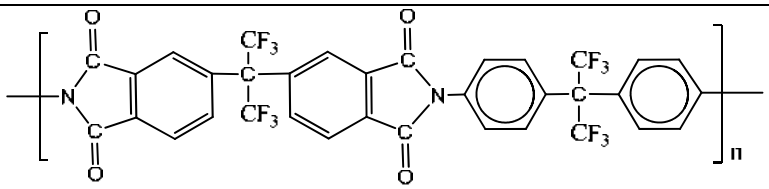
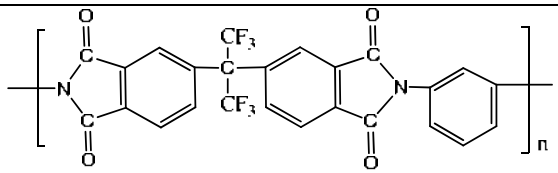
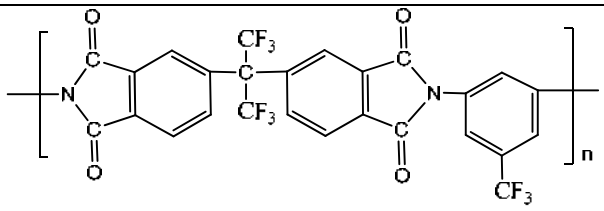
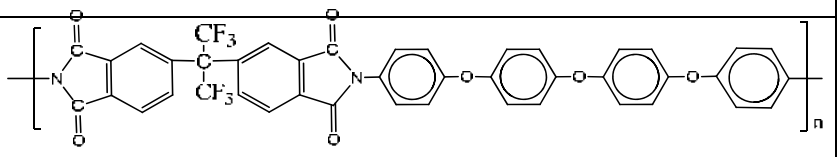
**Annexe IV.1:** Structures chimiques des polyimides basés sur BPDA

| Polymère | Structure |
|---|---|
| BPDA-DADS |  |
| BPDA-PASN |  |
| BPDA-HFIP |  |
| BPDA-DADM |  |
| BPDA-MDT |  |
| BPDA-MDX |  |
| BPDA-TSN |  |
| BPDA-CDM |  |
| BPDA-MCA |  |

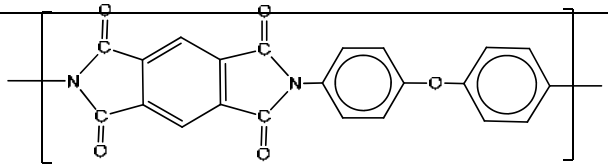
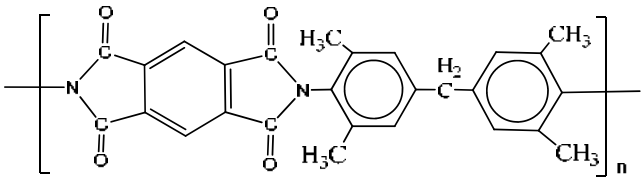
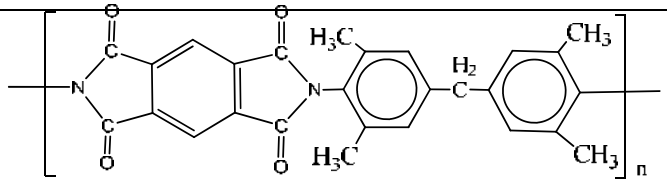
| | |
|---|---|
| BPDA-MFA |  |
| BPDA-MBA |  |
| BPDA-HAB |  |
| BPDA-BAPE |  |
| BPDA-BAPP |  |
| BPDA-BAPS |  |
| BPDA-HFBAPP |  |

**Annexe IV.2**: Les structures chimiques des 6FDA- polyimides

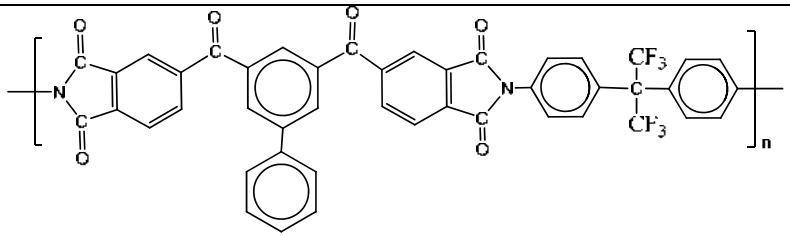
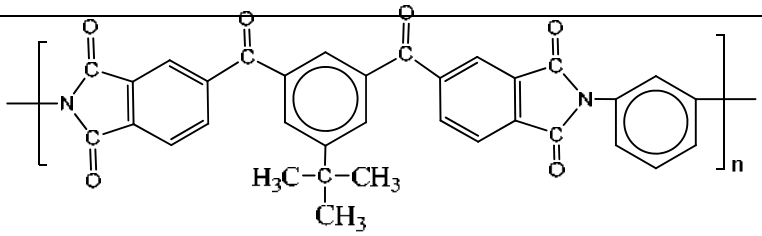
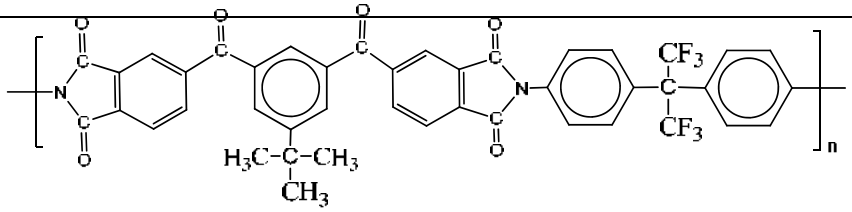
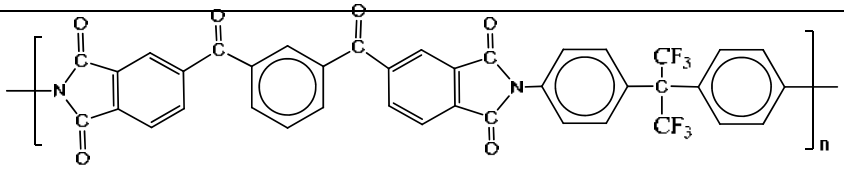
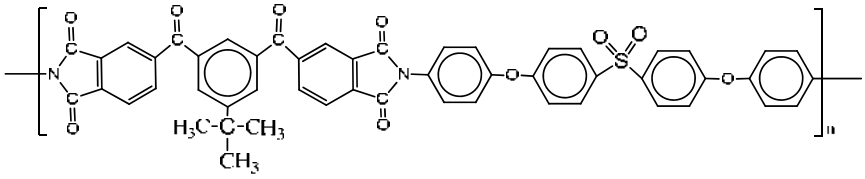
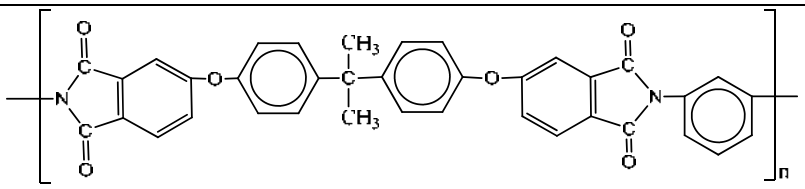
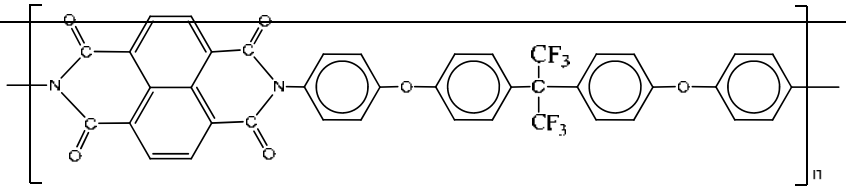
| Polymère | Structure |
|---|---|
| 6FDA-DADM |  |
| 6FDA-MDX |  |
| 6FDA-MDT |  |
| 6FDA-CDM |  |
| 6FDA-HAB |  |
| 6FDA-TSN |  |
| 6FDA-DADE |  |
| PI-1 |  |

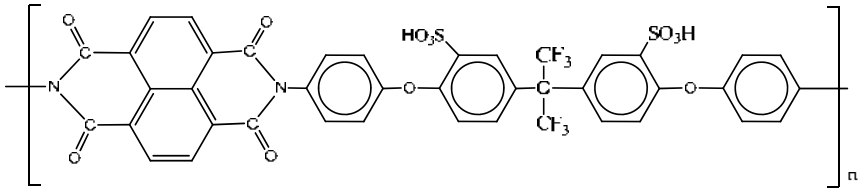
| | |
|---|---|
| PI-2 |  |
| PI-4 |  |
| PI-8 |  |
| PI-9 |  |
| PI-10 |  |
| PI-11 |  |
| PI-12 |  |
| 6FDA-BAPE |  |

**Annexe IV.3**: Structure des PMDA-PI

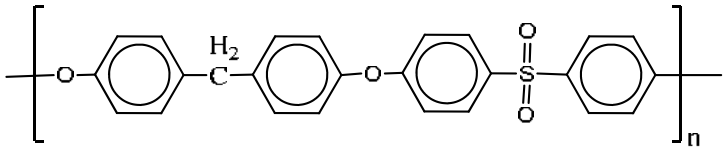
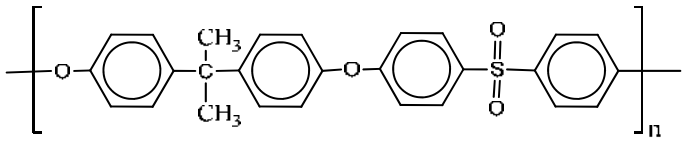
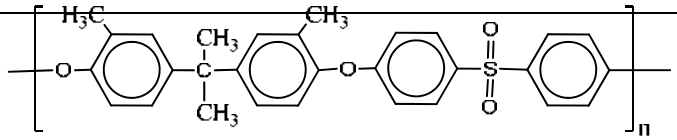
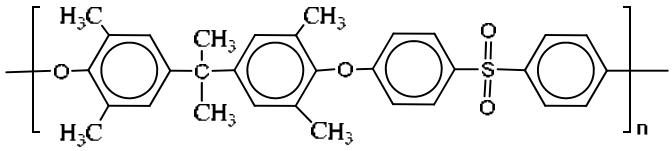
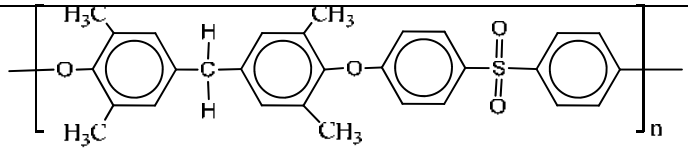
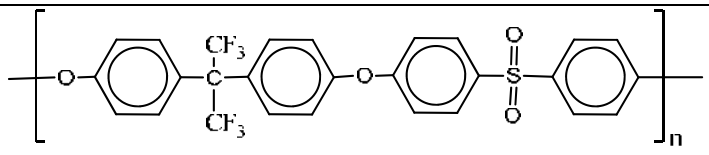
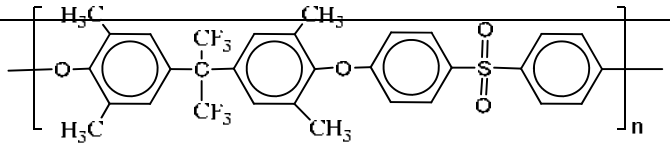
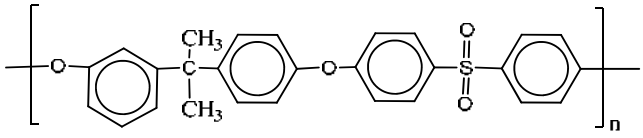
| Polymère | Structure |
|---|---|
| PMDA-DADE |  |
| PMDA-DADM |  |
| PMDA-MDX |  |

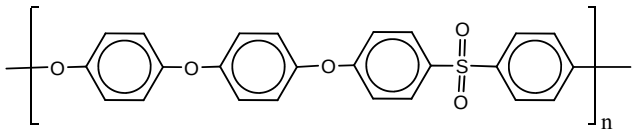
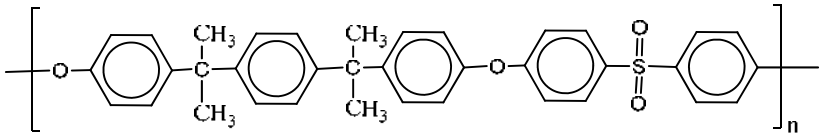
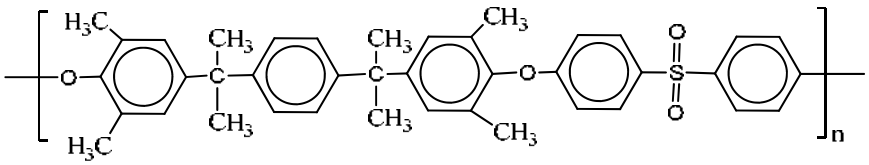
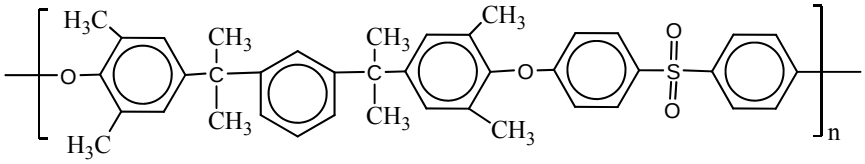
**Annexe IV.4:** Structure des PEI et d'autres PI

| Polymère | Structure |
|---|---|
| **PDCDA-6F** |  |
| **BDCDA-MPD** |  |
| **BDCDA-6F** |  |
| **HDCDA-6F** |  |
| **BDCDA-DDSO** |  |
| **PBNPI** |  |
| **NTDA-BAPHF** |  |

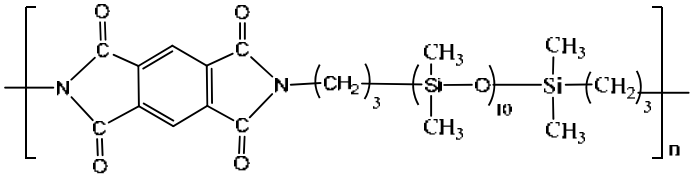
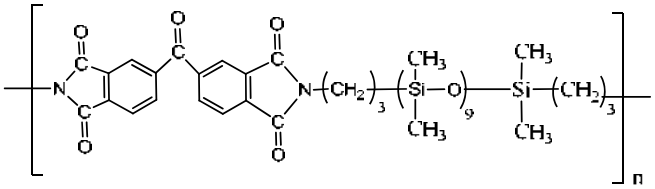
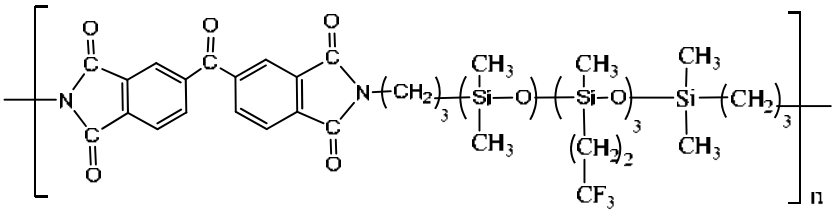
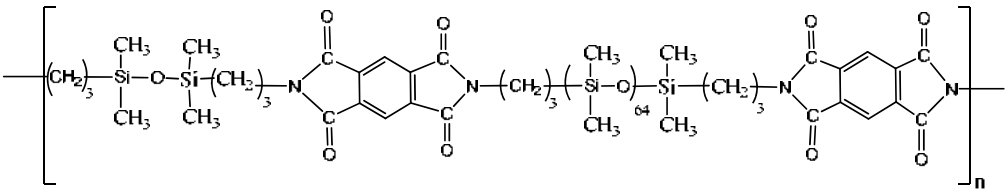
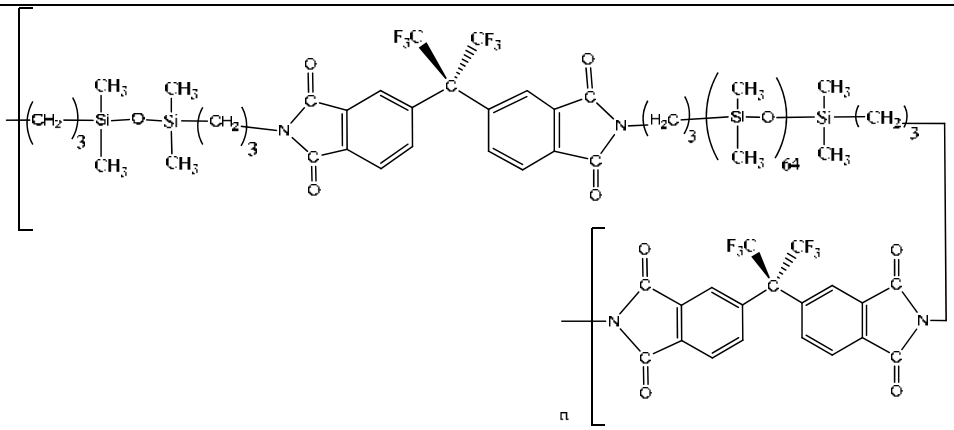
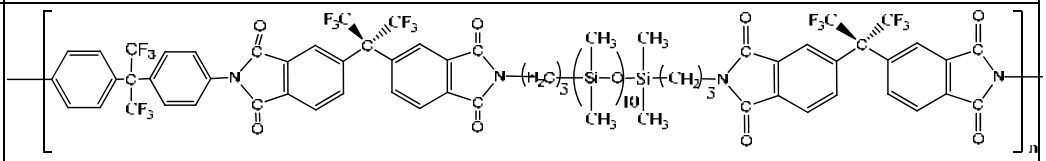
| | |
|---|---|
| **NTDA-BAPHFDS(H)** |  |

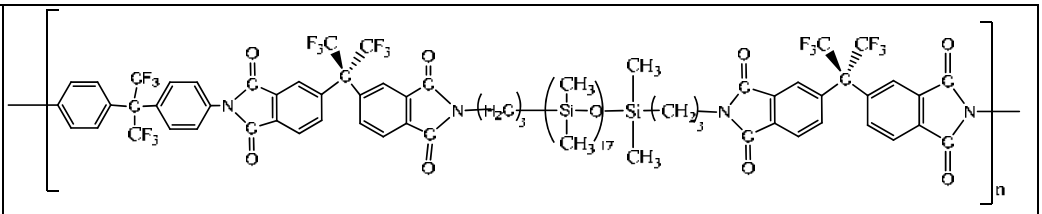
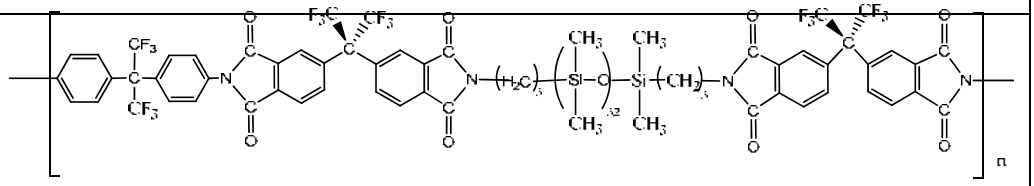
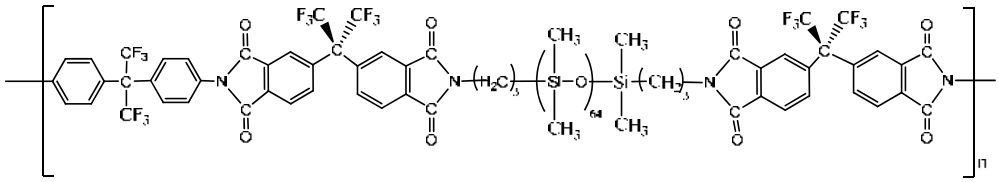
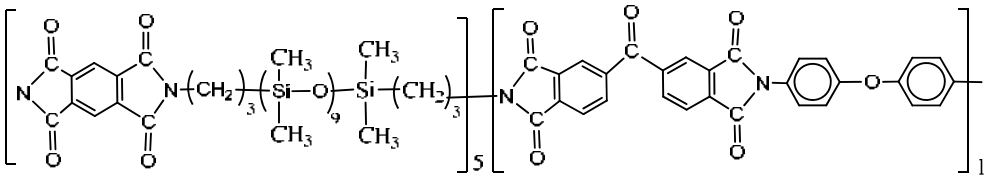
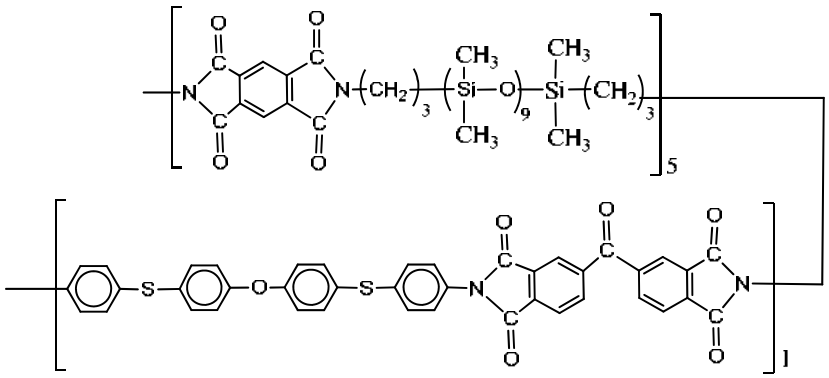
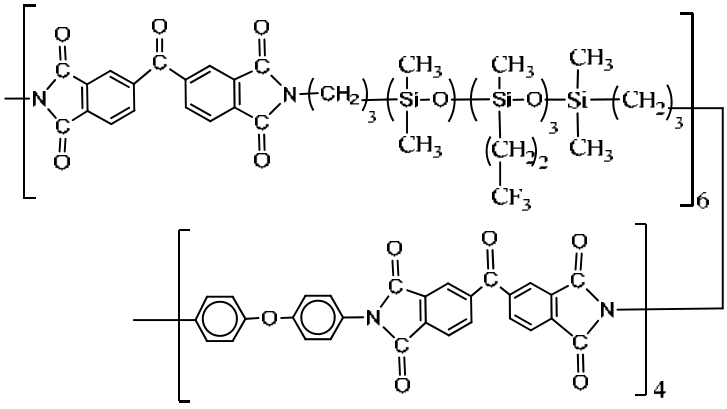
**Annexe IV.5**: Structure des polysulfones (PSF)

| Polymère | Structure |
|---|---|
| PSF-F |  |
| PSF |  |
| DMPSF |  |
| TMPSF |  |
| TMPSF-F |  |
| HFPSF |  |
| TMHFPSF |  |
| 3, 4’ PSF |  |

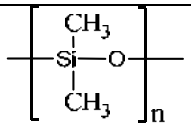
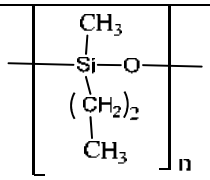
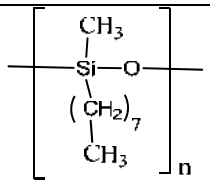
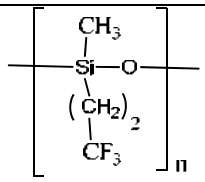
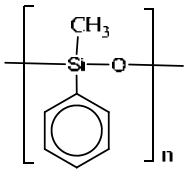
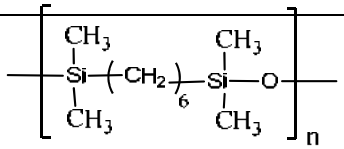
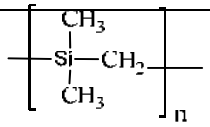
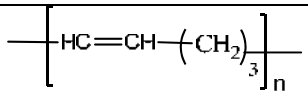
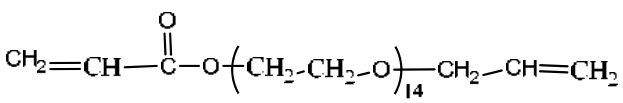
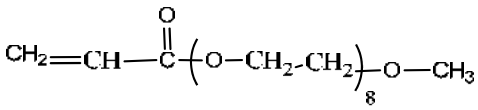
| | |
|---|---|
| PSF-O |  |
| PSF-P |  |
| TMPSF-P |  |
| PSF-M | |
| TMPSF-M |  |

**Annexe IV.6:** Structure chimique des PSI

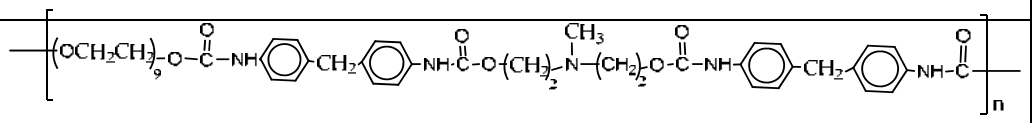
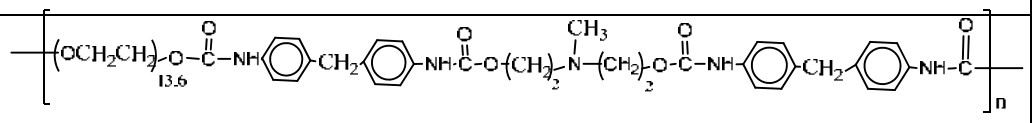
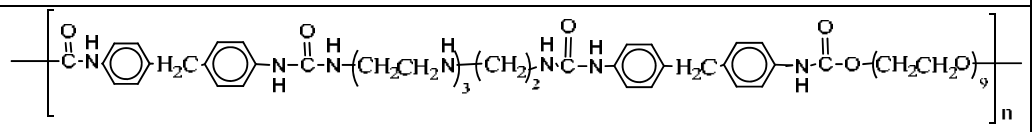
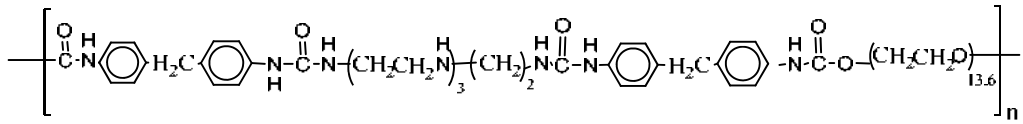
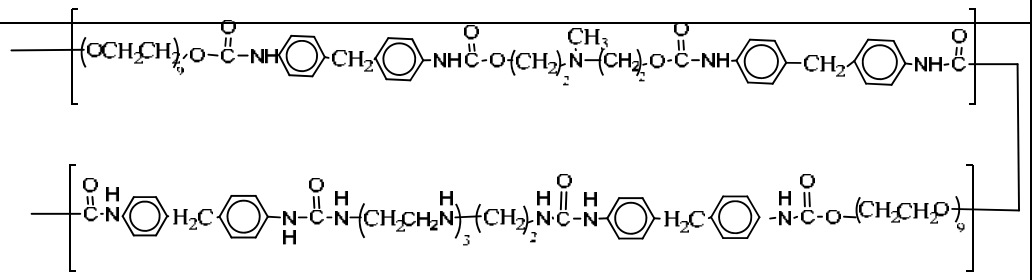
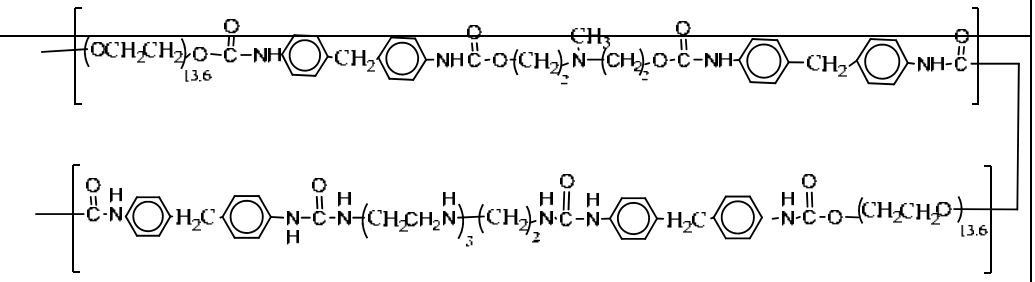
| Polymère | Structure |
|---|---|
| P900 |  |
| PSI-2 |  |
| PSI-7 |  |
| PD5000 |  |
| FD5000 |  |
| T1 |  |

| | |
|---|---|
| T2 |  |
| T3 |  |
| T4 |  |
| PSI-4 |  |
| PSI-5 |  |
| PSI-6 |  |

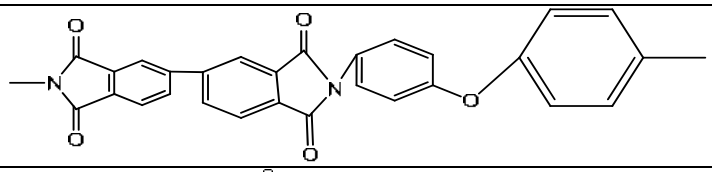
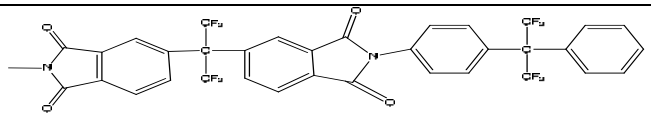
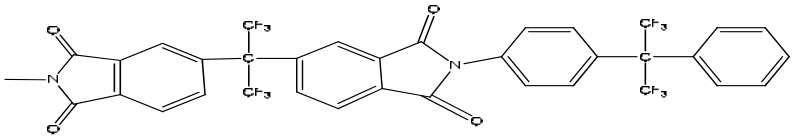
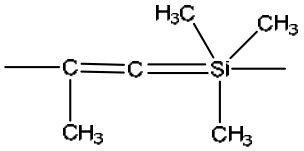
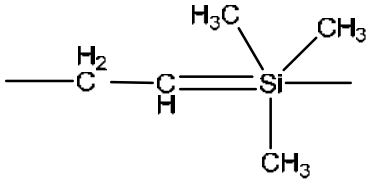
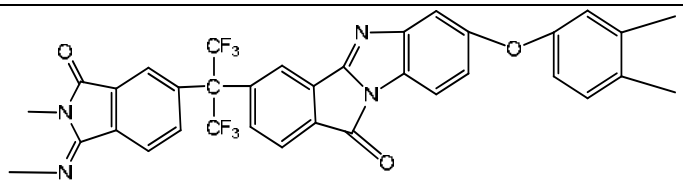
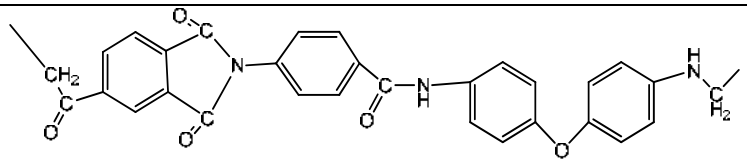
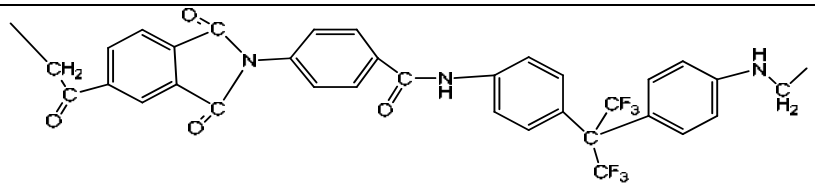
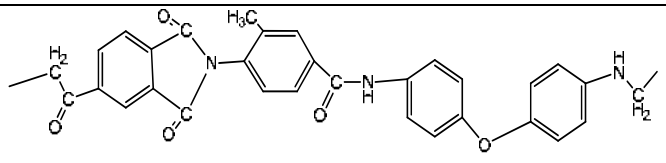
**Annexe IV.7**: Structure chimique des polysiloxanes (Psi) et d'autres élastomères

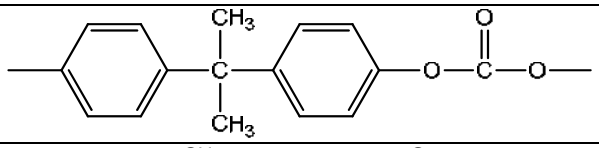
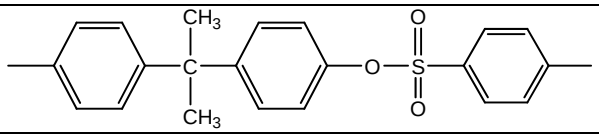
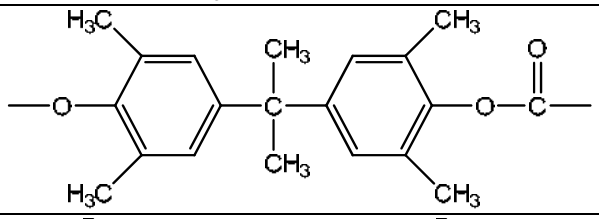
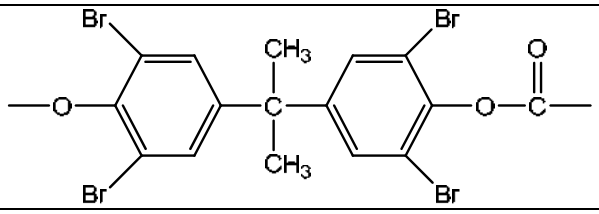
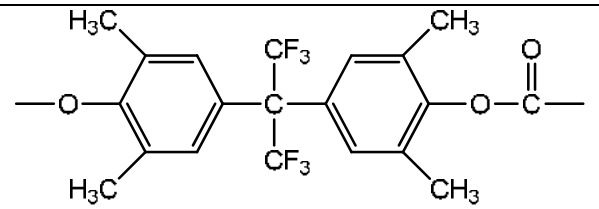
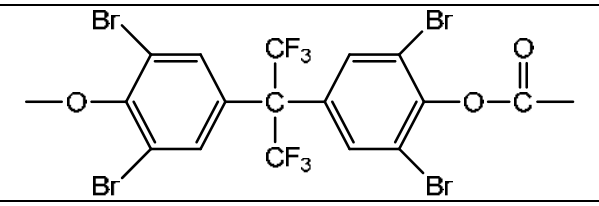
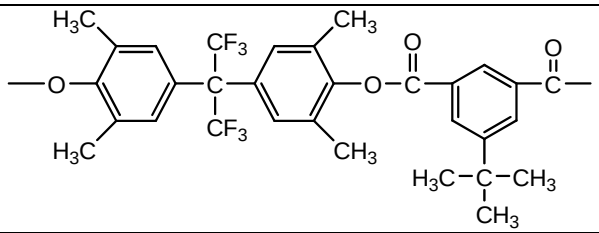
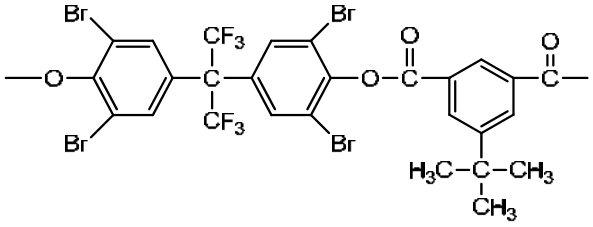
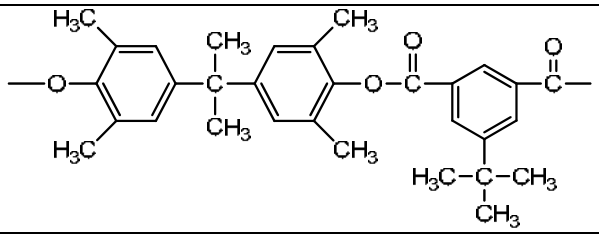
| Polymère | Structure |
|---|---|
| PDMS |  |
| Psi-2 |  |
| Psi-3 |  |
| Psi-4 |  |
| Psi-5 |  |
| Psi-6 |  |
| PDMSM |  |
| PPM |  |
| PEGDA |  |
| PEMEA |  |

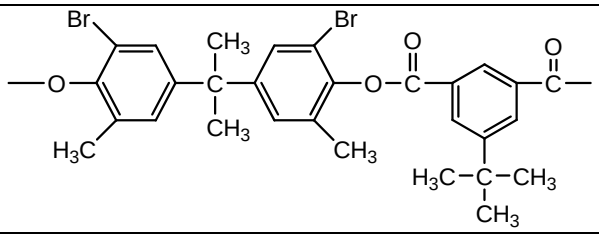
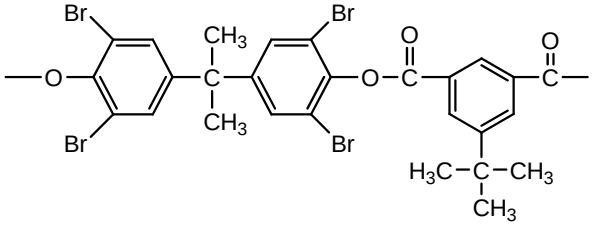
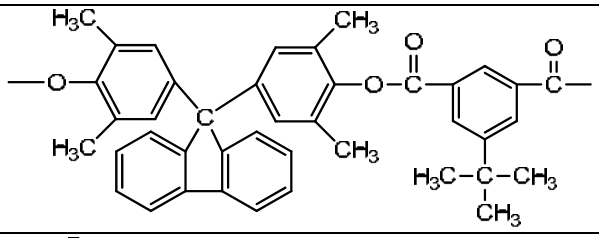
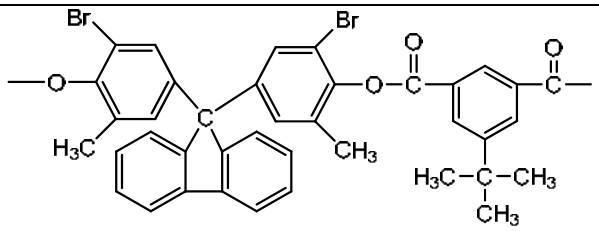
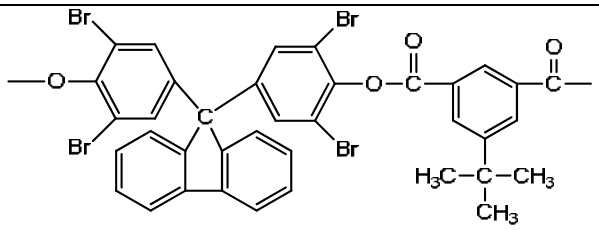
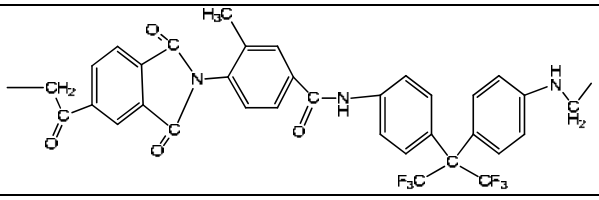
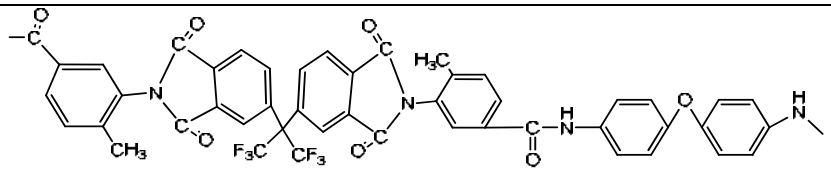
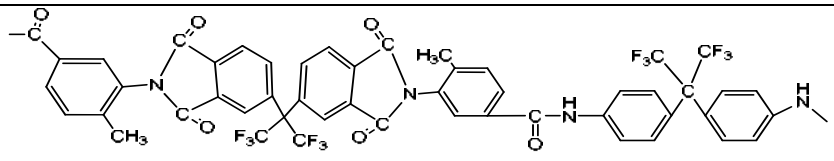
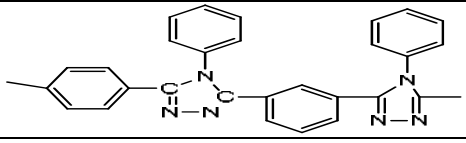
**Annexe IV.8** : Structure chimique des PUU

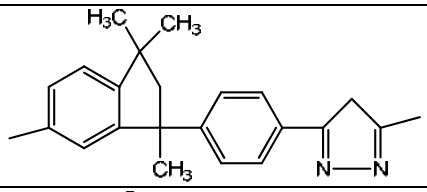
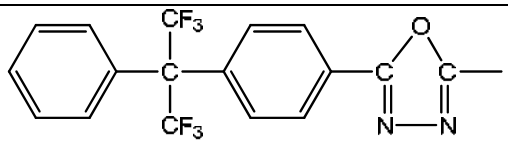
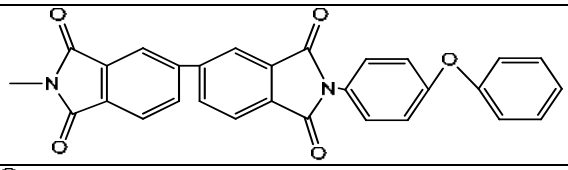
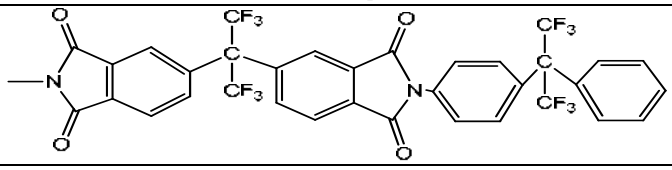
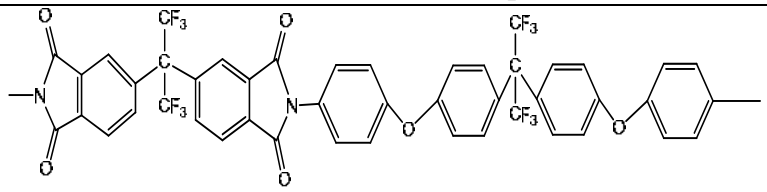
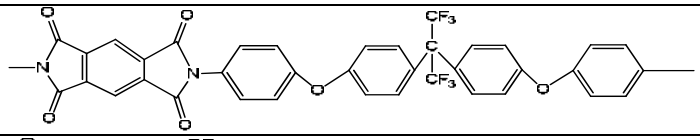
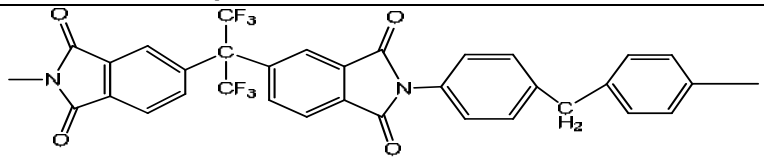
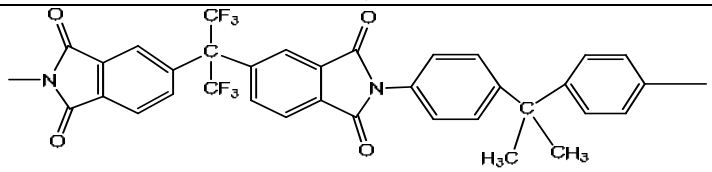
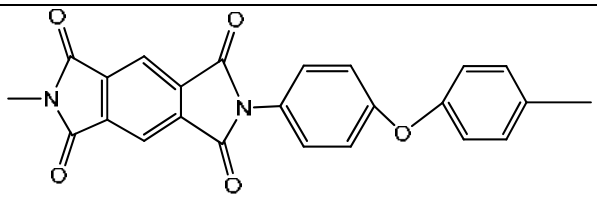
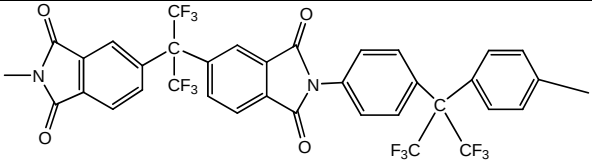
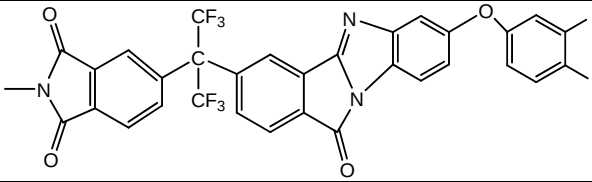
| Polymère | Structure |
|---|---|
| MPU4 |  |
| MPU6 |  |
| TPUU4 |  |
| TPUU6 |  |
| MTPUU4 |  |
| MTPUU6 |  |

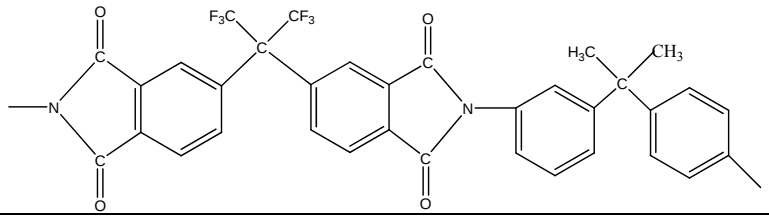
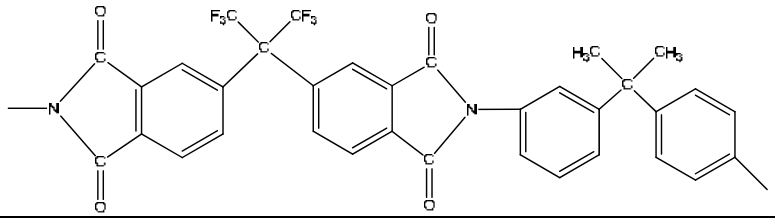
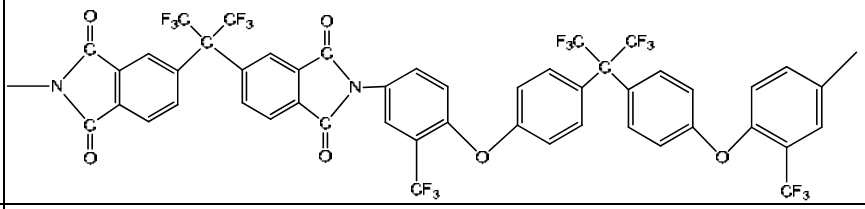
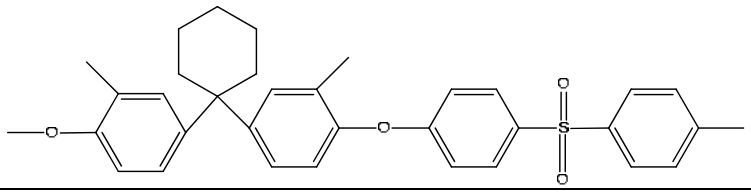
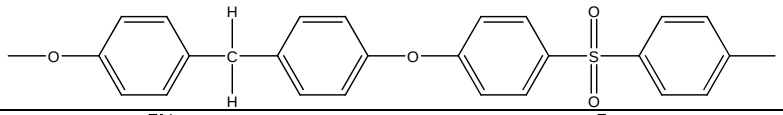
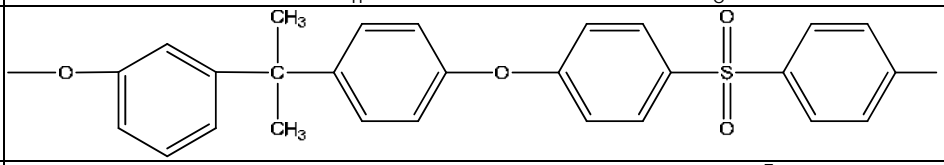
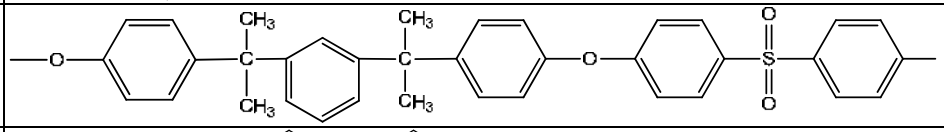
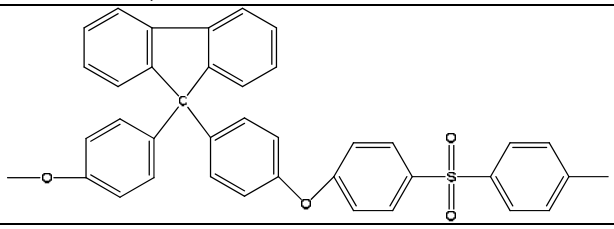
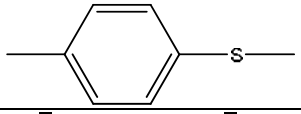
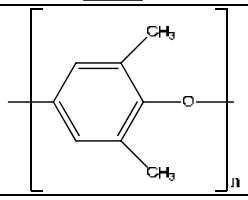
**Annexe IV.9** : Structure chimique des Polyacétyléne et autre polyméres vitreux

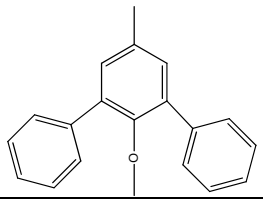
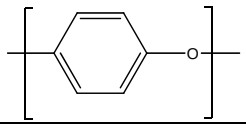
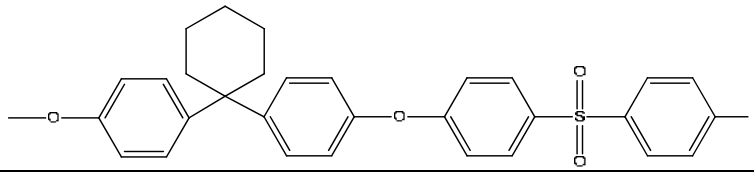
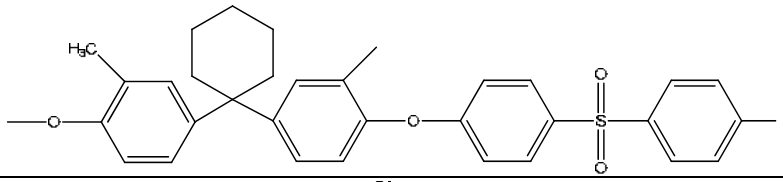
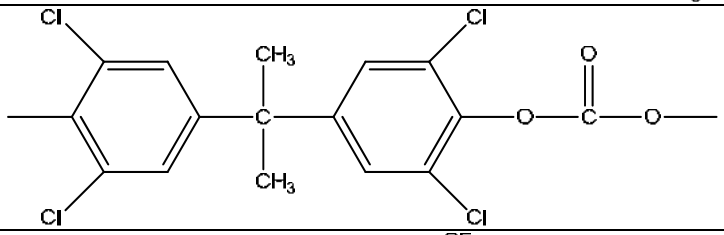
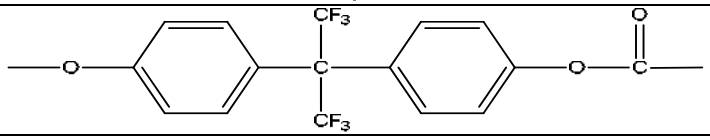
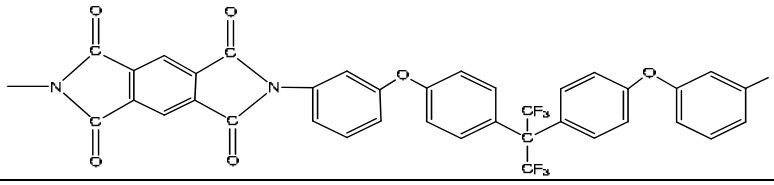
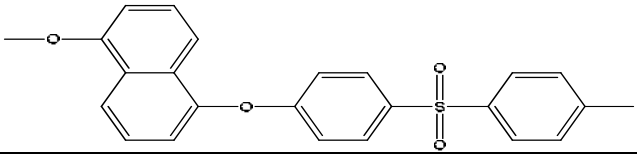
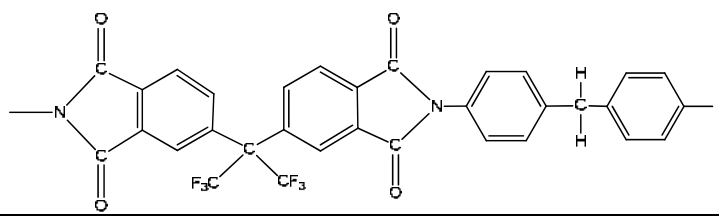
| | |
|---|---|
| BPDA-DADE |  |
| 6FDA-HFIP |  |
| 6FDA-mPDA |  |
| PTMSP |  |
| PVTMS |  |
| 6FDA-TADPO |  |
| TMA-ABA/ODA |  |
| TMA-ABA/DA6F |  |
| TMA-A Me BA/ODA |  |

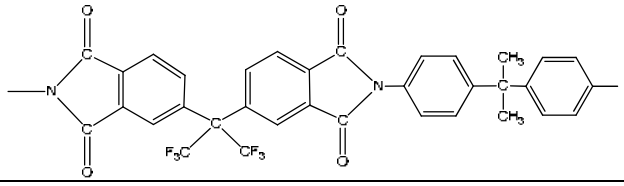
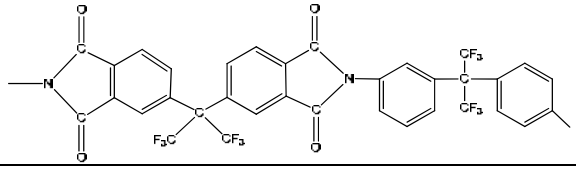
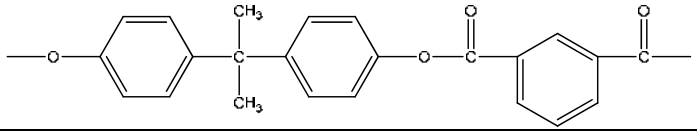
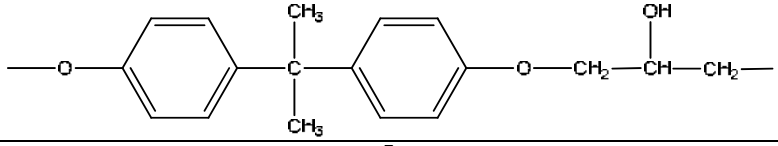
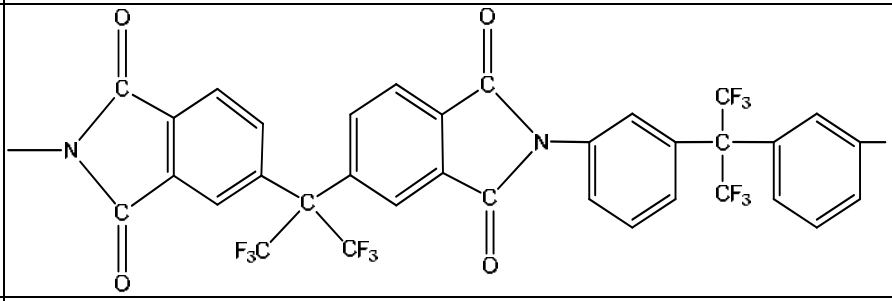
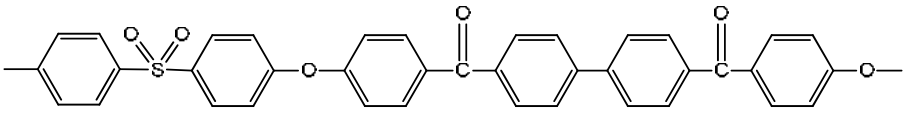
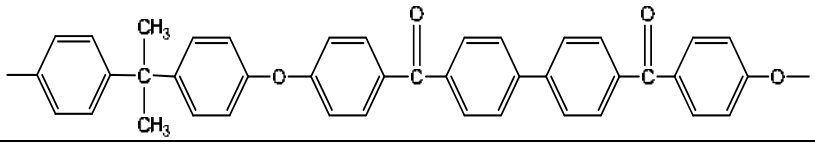
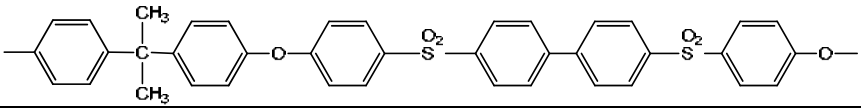
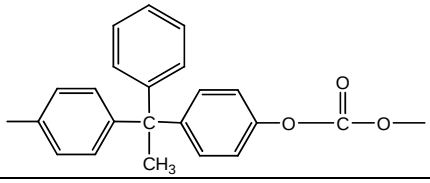
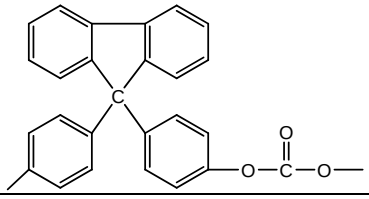
| | |
|---|---|
| PC |  |
| PSF |  |
| TMPC |  |
| TBPC |  |
| TMHFPC |  |
| TBHFPC |  |
| TMHFBP-tBIA |  |
| TBHFBP-tBIA |  |
| TMBPA-tBIA |  |

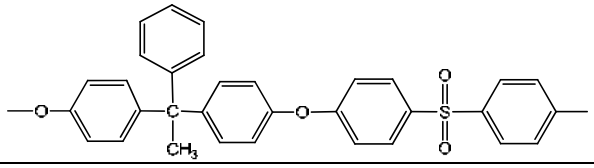
| | |
|---|---|
| DMDBBPA-tBIA |  |
| TBBPA-tBIA |  |
| TMFBP-tBIA |  |
| DMDBFBP-tBIA |  |
| TBFBP-tBIA |  |
| TMA-A Me BA/DA6F |  |
| 6FDA-A Me BA/ODA |  |
| 6FDA-A Me BA/DA6F |  |
| TIPT |  |

| | |
|---|---|
| PIDA-POD |  |
| HF-POD |  |
| BPDA-DADE |  |
| 6FDA-HFIP |  |
| 6FDA-HFBAPP |  |
| PMDA-HFBAPP |  |
| 6FDA-MDA |  |
| 6FDA-IPDA |  |
| PMDA-pp'-ODA |  |
| 6FDA-BAHF |  |
| 6FDA-TADPO |  |

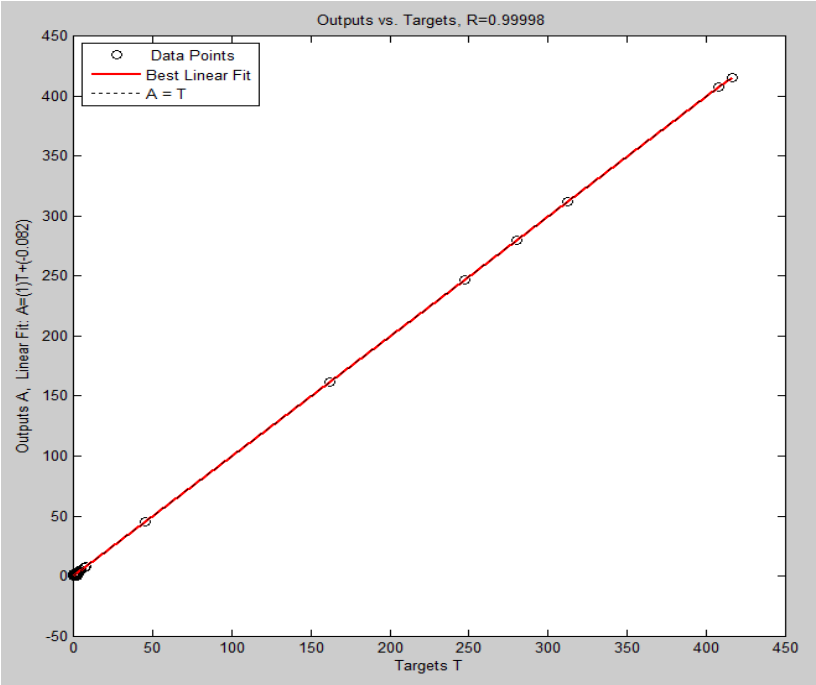
| | |
|---|---|
| 6FDA-mp'ODA |  |
| 6FDA-APAP |  |
| 6FDA-BATPHF |  |
| DMPSF-Z |  |
| PSF-F |  |
| 3',4' PSF |  |
| PSF-M |  |
| FBPSF |  |
| PPS |  |
| PDMPO |  |

| | |
|---|---|
| PDPPO |  |
| PPO |  |
| PSF-Z |  |
| DMPSF-Z |  |
| TcPc |  |
| HFPc |  |
| PMDA-3BDAF |  |
| 1,5-NPSF |  |
| 6FDA-MDA |  |

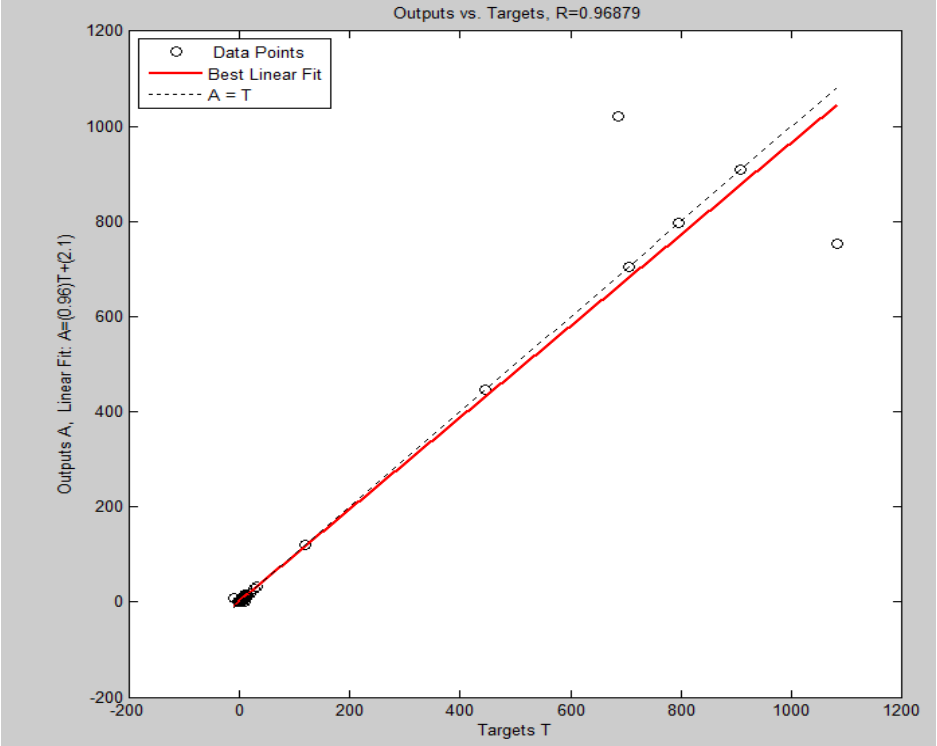
| | |
|---|---|
| 6FDA-IPDA |  |
| 6FDA-6FpDA |  |
| PA |  |
| PH |  |
| 6FDA-6FmDA |  |
| PBK |  |
| PBK-S |  |
| PBSF |  |
| PC-AP |  |
| FBPC |  |

| | |
|---|---|
| PSF6AP |  |

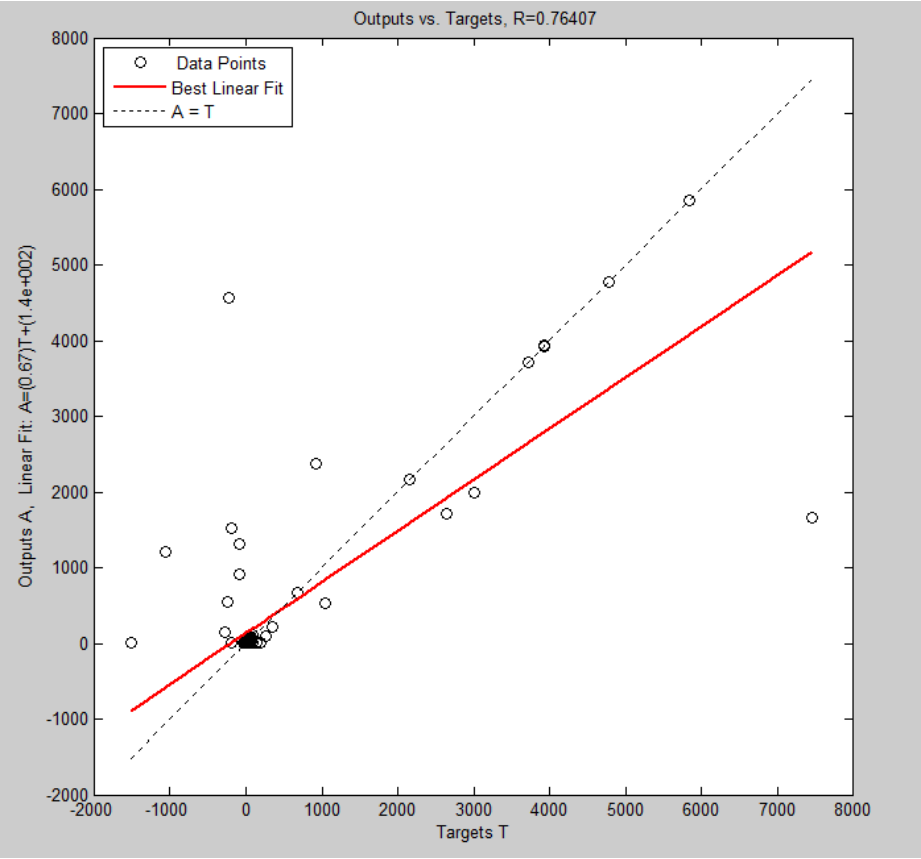
**Annexe IV.10** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et estimée($N_2$).



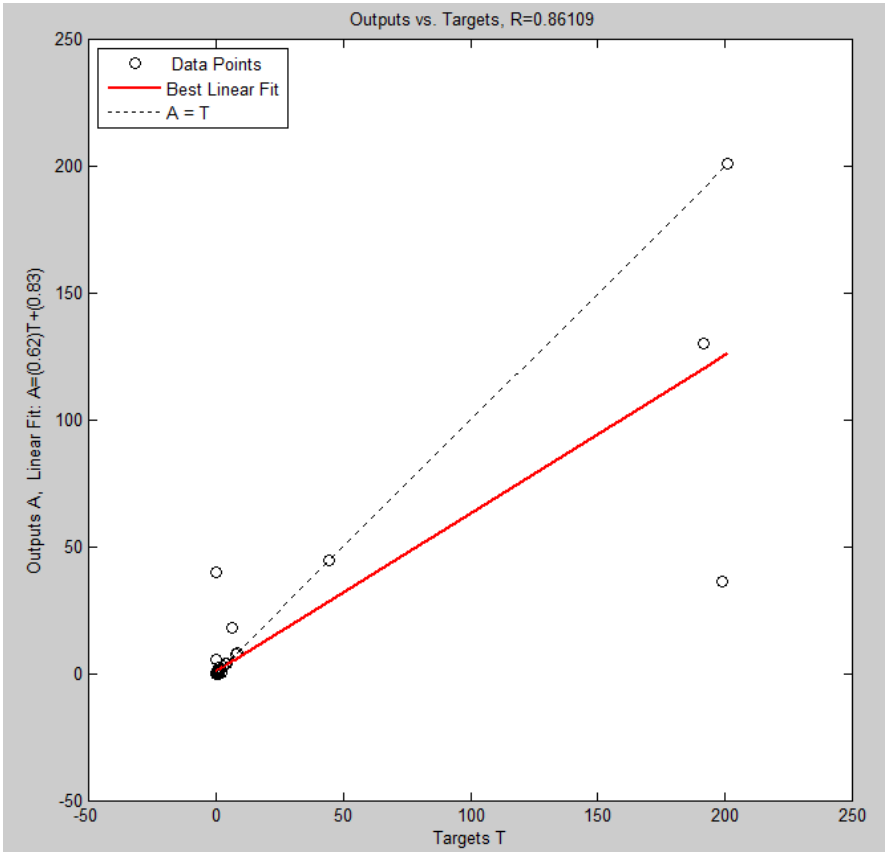

**Annexe IV.11** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et estimée($O_2$).



**Annexe IV.12** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et estimée($CO_2$).




**Annexe IV.13** : Comparaison entre la perméabilité expérimentale et estimée($CH_4$).



# *Références bibliographique*

# Bibliographie


[1]: P. Mercier, E. Maréchal, « *Traité des matériaux, Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations* » ,vol.13, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne : s.n., 1996.

[2]: G. MULLER, vol. 45, n° 6, , 703-717. « *polymères hydrosolubles d'origine naturelle et synthétique* » . s.l. : IFP, novembre-decembre 1990.

[3]: http://www.orgapolym.com/pdf/polym/chap_1.pdf . [En ligne] decembre 2010.

[4]:http://pagespersoorange.fr/chimie.sup/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.[En ligne] decembre 2010.

[5]:M. Medkour, « *Polymères: synthèse macromoléculaire », tome1, chapitre 4, OPU* . Alger : s.n., 1982.

[6]:C.A Naudin, *,"Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères"*.. pp 1-16., s.l. : Technique d'ingénieur, Vol. A3035,.

[7] :M. Fontanille, J.P. Vairon.*" Polymérisation"*. , s.l. : technique d'ingénieur,, Vol. A3040. pp 1-13.

[8]:www.dcso.polytechnique.fr/Images/A1doc44.ppt. [En ligne] novembre 2010.

[9]:www.dcso.polytechnique.fr/Images/A1doc44.ppt. [En ligne] novembre 2010.

[10]:W.A. Johnson, *"initiation à la chimie organique"* . Paris : De Boeck Université, 2003.

[11]:M. Fontanille, Y. Gnanou. *"Chimie et physico-chimie des polymères",* chapitre 1 : Introduction, pp 1-12. Paris : DUNOD, 2002.

[12]:M.Nir, A.Ram,*"Sorption and Migration of Organic Liquids in Poly(EthyleneTerephthalate)"*.. N°. 6, 862-868, s.l. : Polymer Engineering and Science, 1996, Vol36.

[13]:P.Hernandez-Munoz et al "*Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Material"* s.l. : Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999.

[14]:M. S.TAWFIK et al,"*Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET"*. N°1/2, 157-162, s.l. : Food chemistry, , 1998, Vol. 61.

[15]:R.AURAS et al,"*Sorption of ethyl acetate and d-limonene inpoly(lactide) polymers"* . 648–656, s.l. : Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, Vol. Vol. 86.

[16]:P.Hernandez-Munoz et al," *Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants"* . N°. 7, 673-682, s.l. : Food Additives and Contaminants, 2001, Vol18, .

[17]: B.Flaconnèche et al,"*Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride)".* 261-278. , s.l. : Oil & Gas Science and Technology, 2001, Vol. 56.

[18]: C.Dury-Brun et al,"*Multiple Mass Transfers of small volatill Molecules Through flexible Food Packaging*". Food Rev. Int. 2007, 23, 199-255.

[19]: G.E Karlson et al, "*Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in dry and water-containing poly(vinyl alchol)*".Polymer 45,3893-3900, (2004).

[20]:L-T.Lim et al, "*Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film*".Journal of applied polymer science 71,197-206, (1999).

[21]: J.Togawa et al, "*Gas permeability modification of polyolefin films induced by limonene swetting*".Journal of membrane science 188, 39-48, (2001).

[22]:R. W. G., Van Willige et al,"*Influence of flavour absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging",* 303-313, s.l. : Food Additives And Contaminants , 2002a, Vol. 19.

[23]: M.H.Klopffer & B.Flaconnèche, "*Transport Properties of Gases in Polymers:Bibliographic Review"* . 223-244. , s.l. : Oil & Gas Science and Technology, , Vol. 56 , (2001).

[24]:N. F. F.Soares, J. H. Hotchkiss, "*Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice"* . 111-118, s.l. : Packaging Technology and Science, Vol. Vol. 12, 1999.

[25]: N. H.Ullsten, M. S. Hedenqvist "*A new test method based on head spaceanalysis to determine permeability to oxygen and carbon dioxide of flexible packaging".* 291–295, s.l. : Polymer Testing, Vol. Vol. 22, 2003.

[26]:Y.WANG et al,"*Ethylene and Oxygen Permeability ThroughPolyethylene Packaging Films",* 169-178, s.l. : Packaging Technology and Science, Vol. 11, 1998.

[27]: I.Cozmuta and al. *"Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and Monte Carlo simulation".* pp 3151-3166., s.l. : J. Phys. Chem., Vol. 111, 2007.

[28]:M.Muramatsu et al,"*Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: temperature andhumidity dependence".* 561-564. , s.l. : Radiation Physics and Chemistry, Vol. 68, , 2003.

[29]:C.-C.Hu et al,"*Effect of free volume and sorption on membrane gas transport",* 51-61. , s.l. : Journal of Membrane Science, Vol. 226, 2003.

[30]:K.Ito et al,"*Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement",* 6153-6155., s.l. : Macromolecules, Vol. 34, 2001.

[31]: T. D.Krizan et al,"*Structure of Amorphous Polyamides:Effect on Oxygen Permeation Properties"* **.** pp. 111-125. , s.l. : In Barrier Polymers and Structures , 1990.

[32]: J. L.Duda et al,"*Diffusion in glassy polymers - relaxation and antiplasticization",* 715-720, s.l. : Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 172-174, 1994.

[33]: B.Jasse et al,"*Permeability and structure in polymericpackaging materials. In Food Packaging and Preservation" ,.* pp. 1-22. , s.l. : Edited by M. Mathlouti: Aspen Publishers. , 1999.

[34]: C.D'Aniello et al,"*Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene"* **.** 2515-2519., s.l. : Polymer, Vol. 41, 2000.

[35]: R. B.Armstrong, "*Effects of Polymer Structure on Gas Barrier of EVOH (Ethylene Vinyl Alcohol) and Considerations for Package Development"* **.** s.l. : TAPPI 2002 PLACE Conference Proceedings , 2002.

[36]: V.Compañ et al,"*On the crystallinity effect on the gas sorption in semicrystalline linear low density polyethylene (LLDPE)".* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics ,. 1798-1807, Vol. 45, 2007.

[37]:R. W. G. van Willige et al,".*Influence of Storage Time and Temperature on Absorption of Flavor Compounds from Solutions by Plastic Packaging Materials".* 2023-2031. , s.l. : Journal of Food Science, Vol. 67, 2002b.

[38]: D. K.Arora et al,"*Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Film".* 1421-1423, s.l. : Journal of food science, Vol. 56, 1991.

[39]:F.Johansson, & A.Leufven, "*Food Packaging Polymer Films as Aroma Vapor Barriers at Different Relative Humidities"* **.** 1328-1331, s.l. : Journal of Food Science, Vol. 59, 1994.

[40]: K. S.Kwan et al,"*Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive. II".* 3071-3083, s.l. : Esters. Polymer, Vol. 44, 2003.

[41]:P.Hernandez-Muñoz et al,"*Food Aroma Mass Transport in Metallocene Ethylene-Based Copolymers for Packaging Applications"* **.** 5238-5243, s.l. : J Agric Food Chem, Vol. 46, 1998.

[42]:C.G.Soney, T.Sabu,"*Transport phenomena through polymeric systems".* pp 985-1017., s.l. : progression in polymer science, Vol 26, 2001.

[43]:Z.Zhang et al,"*Limonene transport and mechanica properties of EVOH and nylon 6,6 films as influenced by RH"* . 1949-1957, s.l. : Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 2001b.

[44]:K.Ito et al,"*Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement"*. 6153-6155, s.l. : Macromolecules, Vol. 34, 2001.

[45]:S.Aucejo et al,"*Effect of water presence on the sorption of organic compounds in ethylene-vinyl alcohol copolymers"* . 711-716, s.l. : Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 1998.

[46]:V.T Stannett and M .Szwarc," *The permeability of polymer films to gases.A simple relation*", Journal of Membrane Science, V 16, 89-91, 1955.

[47]: C.E.Rogers et al,"*Studies of the gas and vapor permeability of plastic films and coated papers, PartII: Some factors affecting the permeability constant*", Tapp, V39, 741-747, 1956.

[48]:W.M.Lee,"*Selection of barrier materials from molecular structure* ", polymer ingeneering science, V 20, 5669, 1980.

[49]:H .Fujita, " *Diffusion in polymer-dilluent systems* ", Fortschr. Hochpolym.Forsch, V 3, 1-74, 1964.

[50]: H.Fujita ," *Organic vapors above the glass transition temperature* ", in J.crank and G.S.Park (Eds), Diffusion in polymers, Academic, New York, 75-105, 1968.

[51]: D. R. Paul, "*Gas transport in homogeneous multi component polymers* ", J. Membrane Sci, V 18, 75-86, 1984.

[52]: M .Salame, "Prediction *of gas barrier properties of hight polymers* ", polym. Eng. Sci, V 26, 1543-1546, 1986.

[53]: V.Teplaykov and P.Meares, "*Correlation aspects of the selective gas permeability of polymeric materials and membranes* ", Gas Sep. Purif, V 4, 66-74, 1990.

[54]: L.M Robeson et al,"*A Group Contribution Approach to Predict Permeability and Permselectivity of Aromatic Polymers*", Journal of Membrane Science, V 132, n°1, 33-54, 1997.

[55]: D.V Laciak et al,"*Polymeric Materials Science and Engineering*", V 76, 283, 1997.

[56]: J. Bicerano, "*Prediction of polymer properties*", Marcel Dekker, New York, 1993.

[57]: M.Wessling, M.H.V.Mulder. "*Modelling the permeability of Polymers: a neural network approach*", Journal of Membrane Science, V 86, 193-198, 1994.

[58]:G.S.Patil et al,"*Empirical correlations for prediction of permeability of gases/liquids through polymers* ", Journal of Membrane Science, V 101, 145-152, 1995.

[59]:A.Y Alentiev et al,"*Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers:Polyimides as alternating co-polymers*", journal of Membrane Science, V 167, n°1, 91-106, 2000.

[60]: F. Luan et al,"*QSPR study of permeability coefficients through low-density polyethylene based on radial basis function neural networks and the heuristic method* ", Computational Materials Science, v 37, 454–461, 2006.

[61]: Oleg Boldyrev, Igor Beckman, " *Prediction of gas permeability of polymer membrane materials using an improved empirical statistical method*", Desalination,V 200, 40–41, 2006.

[62]:M.H.Fatemi, M.Haghdadi,"*Quantitative structure-property relationship prediction of permeability coefficients for some organic compounds through polyrthylene membrane* " ,Journal of Molecular Structure, V 886, 43-50, 2008.

[63]: Yu. P Yampolskii and S. M. Shishatskii,"*Some regularities of diffusivity and permeability of glassy polymers*", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 318, 653-656, 1991.

[64] : Clem E.Powell, Greg G.Qiao, " *Polymeric CO2/N2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*", Journal of Membrane Science, n°279, 1-49, 2006.

[65]: Yu Yampolskii et al,"*Group contribution method for transport property predictions of glassy polymers:focus on polyimides and polynorbornenes*", Journal of Membrane Science, V 149, 203-220, 1998.

[66]: Yu.Yampolskii et al," *Translational and rotational mobility of low molecular weight compounds in polymers with different glass transition temperatures*", Vysokomol. Soed,A, V 24, 536-541, 1982.

[67]: A.Askadskii, I.MatveevYu, " *Chemical structure and physical properties of polymers* ", Khimiya, Moscow, 1983.

[68]:M.R.Surgi et al,"*Description of oxygen permeability in various high polymers using a graph theoretical approach*", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Ed, V 27, 2761-2776, 1989.

[69]: J.Becerano, " *Prediction of polymer properties* ", Marcel Decker, New York, USA 1996.

[70]: L.B.Kier. And L.H.Hall, " *Molecular connectivity in chemistry and drug reseach* ", Academic Press, New York, USA, 1976.

[71]:M.Randic, " *On characterization of molecular branching* ", J.Am, Chem, Soc, V 97, 6609-6615, 1975.

[72]: I.V.Tetko et al, "*simple heuristic methods for input Parameters, estimation in neural networks*", processing of IEEE international conference on neural networks, Piscataway, USA, pp .386-390, 1994.

[73] : L. Personnaz, I.Rivals, « *Réseaux de neurones formels pour la modélisation, la commande et la classification* », collection science et technique de l'ingénieur, CNRS Edition, Paris, France, 2003.

[74]: P.J .Werbos, "*Generalization of back propagation with application to recurrent gas market model*", neural network, vol.1 (NO.4), pp.339-356, 1988.

[75]: L.Holmstrom, P.Koistien, "*Using additive noise in back-propagation training IEEE transaction on neural network*", vol.3, pp.24-38, 1992.

[76] :G.Dreyfus, J.-M.Martinez, '*'Réseaux de neurones, méthodologie et applications* '', EYROLLES Édition, 2004.

[77] :P.Gallinari, O.Gascuel,*''Statistique, apprentissage et généralisation, application aux réseaux de neurones*'', revue d'intelligence Artificielle(1996).

[78] :J.F.Jodouin,'' *Les réseaux neuromimétiques*'', Edition Hermés, Paris, France, 1994.

[79]: M.M.Nelson, W.T.Ilingworth,'' *A practical guide to neural nets* '', Addition-Wesley, New-York, USA, 1994.

[80]: S.Guessasma et al,"*Designing expert system using neural computation in view of the control of plasma spray process*" ,Materials and Design, Vol.24 (N°7),pp: 497-502, 2003.

[81]: A.Duprat et al,'' *Towards a principled methodology for neural network design and performance Evaluation in QSAR; Application to the prediction of logP*'', journal of chemical information a computer sciences, 38, .586-594(2002).

[82] :G.Dreyfus, « *Réseaux de neurones : maintenant il faut y aller* » , mesures pp-699,1998.

[83] :G.Dreyfus et al, '' *Réseaux de neurones, Méthodologie et applications*'', EYROLLES, collection Algorithmes, 2002.

[84] :M.Parizeau, '' *Le perceptron multicouche et son algorithme de retro propagation des erreurs*'', thèse, département de génie électrique et de génie informatique université Laval, 2004.

[85] : Julien.Rude, '' *Développement d'un modèle statique neuronale pour la description fine de la pollution par le dioxyde d'azote : application à la région parisienne*'', thèse,

département de science de l'univers et de l'environnement, université de Paris XII-VAL de Marine, 2008.

[86]:W.M.Lee, "*Selection of barrier material from molecular structure*", Polym. Eng. Sci., 20, 65, 1980.

[87]: Oleg Boldyrev, Igor Beckman," *Prediction of gas permeability of polymer membrane materials using an improved empirical statistical method*", Desalination,V 200, 40–41, 2006.

[88]: M.Wessling, M.H.V.Mulder," *Modelling the permeability of polymers: a neural network approach*", Journal of membrane Science, v86, 193-198, 1994.

[89]: L.Gheraba, "*Prediction de la perméabilité des polymères aux gaz permanents* », thèses de magistère, département de génie des procédés, université de medea ,2009.

[90] : N.Terkmane, « *Prédiction de la perméabilité des polymères aux vapeurs condensables* », thèse de magistère, département de génie des procédés, université de medea, 2010.

[91]: J.Y.Park, D.R.Paul," *Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method*", Journal of Membrane Science, V125, 23-39, 1997.

[92]:Yu.Yampolskii et al," *Group contribution method for transport property predictions of glassy polymers:focus on polyimides and polynorbornenes*", Journal of Membrane Science, V 149, 203-220, 1998.

[93 ]: Roberto Todeschini and Viviana Consonni,"*Molecular Descriptors for Chemoinformatics* "volume I and II, WILEY-VCH edition, 2006.

[94]: M. Shokrian, M. Sadrzadeh, "*C3H8 separation from CH4 and H2 using a synthesized PDMS membrane: Experimental and neural network modeling*", Journal of Membrane Science, V346, 59-70, 2010.

[95]: F.Luan, X.Y.Zhang,"*QSPR study of permeability coefficients through low-density polyethylene based on radial basis function neural networks and the heuristic method*", Computational Materials Science 37,454-461, 2006.

[96]: A.Ambaw,"*Modelling chemical engineering processes using artificial neural networks*", Universities de Addis Ababa, Department of chemical engineering, 2005.

[97] : Harry Rodríguez Vallés, "*A Neural Networks Method to Predict Activity Coefficients for Binary Systems Based on Molecular Functional Group Contribution*", industrial engineering university of Puerto Rico Mayaguez Campus, 2006.

[98 ]: Matlab the language of technical computing, version 7.4.0.287(2007a).

[99 ]: Howard Demuth, Mark Beale« Neural Network Toolbox for Use with MATLAB», 2002.