الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA

Département du Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire de Biomatériaux et Phénoménes de Transport

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

MAOUZ Hadjira

à l'Université de Médéa
pour l'obtention du titre de Docteur en Génie des Procédés

Option : Génie des Energies Renouvelables

CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE L'EFFET DU PHOTO-THERMO VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX.

Membres du Jury

Mme CHERIFI Hakima	Professeur (U. de Médéa)	Présidente
Mme ZERMANE Faiza	Professeur (U. de Blida 1)	Examinatrice
Mr LAIDI Maamar	Maître de Conférences A (U. de Médéa)	Examinateur
Mme KHAOUANE Latifa	Maître de Conférences A (U. de Médéa)	Directrice de thèse
Mr HANINI Salah	Professeur (U. de Médéa)	Co-Directeur de thèse

Année 2019/2020

THÈSE

Dédicaces

Je dédie cette thèse.

A la mémoire de mon père.

A ma mère.

A mes frères et sœurs.

A tous ceux qui me sont chers.

M^elle^ MAOUZ H.

Remerciements

Je commencerais par remercier le ***Tout Puissant ALLAH*** *qui m'a donnée le courage, la volonté et la force pour terminer ce travail.*

*Ce travail a été effectué sous la direction de M^me^* ***KHAOUANE Latifa****, Maitre de conférences A à l'Université Yahia FARES de Médéa. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes vifs sentiments de gratitude pour avoir dirigé ce travail, pour l'aide, le suivi et l'attention constant qu'elle a toujours montré à mon égard, lors de l'élaboration de ce travail.*

J'exprime ma gratitude à mon Co-directeur de thèse, Monsieur ***HANINI Salah****, Professeur à l'Université Yahia FARES de Médéa, pour son aide, son accompagnement et son inestimable et précieux éclairage technique, ainsi qu'un remerciement spécial pour le* ***Dr. AMMI Yamina et le Dr. HAMADACHE Mabrouk*** *pour leurs conseils et leurs aides.*

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Madame ***CHERIFI Hakima****, Professeur à l'Université Yahia FARES de Médéa, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury.*

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur ***ZERMANE Faiza*** *de l'université de Blida1 et à Monsieur* ***LAIDI Maamar****, Maitre de conférences A à l'Université Yahia FARES de Médéa, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury.*

Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années de recherches et d'études.

"Aucun de nous, en agissant seul, ne peut atteindre le succès"

Nelson Mandela*, 10 mai 1994*

الملخص: المساهمة في نمذجة تأثيرالشيخوخة الضوئية-الحرارية على خصائص المواد

الهدف من هذا العمل هو تطوير نماذج تنبؤية قوية يمكن تطبيقها في مجال الشيخوخة الحرارية الضوئية والتثبيت الضوئي للمواد البوليمرية. هذا العمل له مساهمتان:

ركزت مساهمتنا الأولى على استخدام الشبكات العصبية الاصطناعية (RNA) لنمذجة ظاهرة الشيخوخة الضوئية-الحرارية للبوليمرات. بحيث تم تقسيم هذه المساهمة إلى جزأين: يتطرق الجزء الأول إلى نمذجة متوسط الكتلة المولية الوزني و متوسط الكتلة المولية العددي خلال الأكسدة الضوئية-الحرارية لمادة البولي بروبلين باستخدام الشبكة العصبية الاصطناعية. تم استخدام مجموعة بيانات تتكون من 116 نقطة لاختبار الشبكة العصبية. استعملت ثلاث خلايا عصبية في طبقة الدخول. ثلاثة وعشرون خلية عصبية في الطبقة المخفية و خليتان في طبقة الخروج توافق متوسط الكتلة المولية الوزني و متوسط الكتلة المولية العددي. تظهر التحليلات الإحصائية للنموذج العصبي توافقًا جيدًا مع البيانات التجريبية (معامل ارتباط يساوي 0.9864 و 0.9688 وجذر الخطأ المتوسط التربيعي يساوي 11.1250 kg/mol و3.5284 kg/mol لكل من متوسط الكتلة المولية الوزني و متوسط الكتلة المولية العددي على التوالي). الهدف من الجزء الثاني هو تطوير نماذج لشبكة الخلايا العصبية الاصطناعية لمجموعات الكاربونيل أثناء الشيخوخة الضوئية-الحرارية والشيخوخة الحرارية للبوليمرات. تم استخدام مجموعة من 2450 قيمة تجريبية لـمؤشر الكاربونيل (I_{CO}) "RNA1" أثناء الشيخوخة الضوئية-الحرارية و 577 قيمة تجريبية لـتركيز الكاربونيل [CO] "RNA2" أثناء الشيخوخة الحرارية من اجل اختبار كفاءة الشبكات العصبية. تم الحصول على اتفاق جيد بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة للنموذجين العصبيين (R = 0.9471 لمؤشر الكربونيل "RNA1" و R = 0.9830 لتركيز الكربونيل "RNA2"). كان جذر الخطأ المتوسط التربيعي لمجموعة البيانات الإجمالية 0.0958 و 0.0291 mol/l لـ RNA1 و RNA2 ، على التوالي. توضح المقارنة بين النتائج التجريبية والمحسوبة أن نماذج RNAs قادرة على التنبؤ بالخصائص الفيزيائية الكيميائية أثناء الشيخوخة الحرارية الضوئية للبوليمرات.

في المساهمة الثانية ، استخدمنا النمذجة بمنهجية العلاقات الكمية البنية-النشاط (QSPR) للتنبؤ بخصائص التثبيت الضوئي للبوليمرات. لهذا الغرض ، تم تطوير ثمانية نماذج (أربع نماج لشبكات العصبية "RNA" و أربع نماذج للانحدار الخطي المتعدد "RLM") لكل من مؤشر الكربونيل (I_{CO}) ، مؤشر الهيدروكسيل (I_{OH}) ، مؤشر البوليين (I_{OP}) ومتوسط الوزن الجزيئي للزوجة ($\bar{M}_v$) على التوالي. هيكل البوليمار المدروس يمثل بخمسة وحدات من المونيميرات المتكررة. أظهرت نماذج QSPR التي تم الحصول عليها باستخدام الواصفات ذات الصلة إمكانية جيدة للتنبؤ. استخدم التحقق الداخلي { R^2, REQM, Q^2_{LOO} } والتحقق الخارجي {R^2, REQM, Q^2_{pred}, $\overline{r_m^2}$, Δr_m^2 , k, k'} ومجال التطبيق لإثبات صحة هذه النماذج. توضح مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها أن نماذج RNA أكثر كفاءة من نماذج RLM. وبالتالي ، توفر نماذج QSPR التي تم تطويرها في هذه الدراسة تنبؤات ممتازة ويمكن استخدامها للتنبؤ بخصائص البوليمرات (I_{CO}, I_{OH}, I_{OP}, $\bar{M}_v$) وخاصةً بالنسبة لأولئك الذين لم يتم اختبارهم.

الكلمات المفتاحية : الشيخوخة الضوئية-الحرارية ، متوسط الكتلة المولية الوزني ، متوسط الكتلة المولية العددي ، مجموعات الكاربونيل ، خصائص التثبيت الضوئي ، البوليمرات ، العلاقات الكمية البنية-النشاط ، الشبكات العصبية الاصطناعية ، الانحدارات الخطية المتعددة .

Résumé : Contribution à la modélisation de l'effet du photo-thermo vieillissement sur les propriétés des matériaux

L'objectif de ce travail est de développer des modèles prédictifs robustes pouvant être appliqués dans le domaine du photo-thermo vieillissement et photostabilisation des matériaux polymères. Ce travail comporte deux contributions :

La première contribution a porté sur l'utilisation des réseaux de neurones artificielle (RNA) pour la modélisation de l'effet de photo-thermo vieillissement sur les propriétés des polymères. Cette contribution comporte deux volets : Le premier consiste en la modélisation neuronale de la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) et en nombre ($\bar{M}_n$) au cours de l'oxydation photo-thermique de polypropylène. Un ensemble de données de 116 points a été utilisé pour tester le réseau neuronal. Trois neurones ont été utilisés dans la couche d'entrée, vingt trois dans la couche cachée et deux dans la couche de sortie. Les analyses statistiques du modèle neuronal montrent un bon accord avec les données expérimentales (un coefficient de corrélation égal à 0,9864 et 0,9688 et une racine de erreur quadratique moyenne égale à 11,1250 kg /mol et à 3,5284 kg /mol pour la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre respectivement). Le second volet nous a permis de développer deux modèles RNAs valables pour la modélisation des groupes carbonyle lors du vieillissement photo-thermique et vieillissement thermique des polymères. Un ensemble de 2450 points de données pour l'indice de carbonyle "RNA1" et 577 points pour la concentration de carbonyle "RNA2" ont été utilisés pour tester la performance des réseaux de neurones. Une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites pour les deux modèles neuronaux a été obtenue (R = 0,9471 pour l'indice de carbonyle "RNA1" et R = 0,9830 pour la concentration de carbonyle "RNA2"). Les racines d'erreurs quadratiques moyennes pour l'ensemble de données total étaient respectivement de 0,0958 et 0,0291 mol/l pour RNA1 et RNA2. La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés montre que les modèle RNAs sont capable de prédire les propriétés physico-chimiques pendant le vieillissement photo-thermique des polymères.

Dans la deuxième contribution, nous avons utilisé la modélisation par la relation quantitative structure propriété (QSPR) pour la prédiction des propriétés de la photostabilisation des polymères. A cet effet, huit modèles (quatre modèles de réseaux de neurones (RN) et quatre modèles de régressions linéaires multiples (RLM)) ont été élaborés respectivement pour l'indice de carbonyle (I_{CO}), l'indice d'hydroxyle (I_{OH}), l'indice de polyéne (I_{OP}) et le poids moléculaire moyen viscosimétrique ($\bar{M}_v$). À partir des cinq unités répétées de monomères, la structure du polymère étudié est montrée. Les modèles QSPR obtenus à l'aide de descripteurs pertinents ont montré une bonne prévisibilité. La validation interne {R^2, REQM et Q^2_{LOO}}, la validation externe {R^2, REQM, Q^2_{pred}, $\overline{r_m^2}$, Δr_m^2 , k et k'} et le domaine d'applicabilité ont été utilisés pour valider ces modèles. La comparaison des résultats obtenus montre que les modèles RNA sont plus efficaces que ceux des modèles RLM. En conséquence, le modèle QSPR développé dans cette étude fournit d'excellentes prévisions et peut être utilisé pour prédire les propriétés des polymères (I_{CO}, I_{OH}, I_{OP} et $\bar{M}_v$) en particulier pour ceux qui n'ont pas été testés.

Mots clés : Photo-thermo vieillissement ; masses moléculaires moyennes en poids ; masses moléculaires moyennes en nombre ; groupes carbonyle ; propriétés de photostabilisation ; polymères ; relation quantitative structure propriété ; réseau de neurone artificiel ; régressions linéaires multiples.

Summary: Contribution to the modeling of the effect of photo-thermo aging on the properties of materials

The objective of this work is to develop robust predictive models that can be applied in the field of photo-thermo aging and photostabilization of polymeric materials. This work is divided into two contributions:

The first contribution focused on the use of neural networks for the modeling of the photo-thermo aging effect on the properties of polymers. This contribution has two components: The first consists of neuronal modeling of the weight ($\bar{M}_w$) and the number average molecular masses ($\bar{M}_n$) during the photo-thermal oxidation of polypropylene. A 116 data point was used to test the neural network. Three neurons were used in the input layer, twenty three in the hidden layer and two in the output layer. Statistical analyzes of the neural model show good agreement with experimental data (a correlation coefficient equal to 0.9864 and 0.9688 and a root mean squared error equal to 11.1250 kg /mol and 3.5284 kg /mol for the predicted weight and the number average molecular masses respectively). The second part allowed us to develop two valid RNAs models for the modeling of carbonyl groups during photo-thermal aging and thermal aging of polymers. A set of 2450 data points for the carbonyl index and 577 points for the carbonyl concentration were used to test the performance of neural networks. A good agreement between the experimental values and the predicted values for the two neural models was obtained (R = 0.9471 for the carbonyl index "RNA1" and R = 0.9830 for the carbonyl concentration "RNA2"). The root mean square errors for the total data set were 0.0958 and 0.0291 mol/l for RNA1 and RNA2, respectively. The comparison between the experimental and calculated results shows that the ANNs models are capable of predicting the physicochemical properties during the photo-thermal aging of polymers.

In the second contribution, we used quantitative structure–property relationship (QSPR) modeling to predict the properties of photostabilization of polymers. For this purpose, eight models (four models of neural networks (RN) and four models of multiple linear regressions (RLM)) were developed respectively for the carbonyl index (I_{CO}), the hydroxyl index (I_{OH}), the polyene index (I_{OP}) and the viscosimetric average molecular weight ($\bar{M}_v$). From the five repeating units of monomers, the structure of the polymer studied is shown. Quantitative structure–property relationship models obtained by using relevant descriptors showed good predictability. Internal validation {R^2**,** RMSE, and Q^2_{LOO}}, external validation {R^2**,** RMSE, Q^2_{pred}, $\overline{r_m^2}$, Δr_m^2 , *k*, and *k'*} and applicability domain were used to validate these models. The comparison of the results obtained shows that the ANN models are more efficient than those of the MLR models. Accordingly, the QSPR model developed in this study provides excellent predictions and can be used to predict I_{CO}, I_{OH}, I_{OP}, and $\bar{M}_v$ of polymers, particularly for those that have not been tested.

Keywords: Photo-thermal aging; Weight average molecular masses; Number average molecular masses; Carbonyl groups; Photostabilization properties; Polymers; Quantitative structure–property relationship; Artificial neural networks; Multiple linear regressions.

Table des matières

Table des matières i
Liste des abréviations iv
Nomenclatures vi
Liste des tableaux vii
Liste des figures ix
Bibliographie de l'auteur xii

Introduction générale 01
Références bibliographiques

Chapitre I : Vieillissement et stabilisation des polymères

I.1. Introduction 07
I.2. Généralité sur les polymères 07
I.2.1. Définition d'un polymère 07
I.2.2. Type des polymères 08
I.2.2.1. Homopolymères 08
I.2.2.2. Copolymères 09
I.2.3. Classification des polymères 09
I.2.3.1. Polymères thermoplastiques 10
I.2.3.2. Elastomères 10
I.2.3.3. Polymères thermodurcissables 10
I.2.4. Présentation brève des matériaux polymères (PS, PCV, PP, PE, PEBD, EPDM et PMMA) 11
I.2.4.1. Polystyrène (PS) 11
I.2.4.1.1. Types de polystyrène 11
I.2.4.1.2. Propriétés de polystyrène 11
I.2.4.2. Polychlorure de vinyle (PVC) 12
I.2.4.2.1. Origine du PVC et son développement ultérieur 12
I.2.4.2.2. Propriétés de poly (chlorure de vinyle) 13
I.2.4.3. Polypropylène(PP) 13
I.2.4.3.1 Propriétés de polypropylène 14
I.2.4.4. Polyéthylène (PE) 14
I.2.4.4.1. Polyéthylène basse densité (PEBD) 15
I.2.4.4.2. Polyéthylène haute densité (PEHD) 16
I.2.4.5. Ethylène propylène diène monomère (EPDM) 16
I.2.4.6. Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) 17
I.2.4.5.1. Propriétés de poly (méthacrylate de méthyle) 17
I.3. Généralité sur le vieillissement des polymères 18
I.3.1. Principes du vieillissement des polymères 18
I.3.2. Classification des types de vieillissement 18
I.3.2.1. Vieillissement physique 18
I.3.2.1.1. Processus physique sans transfert de masse 18
I.3.2.1.2. Processus physique avec transfert de masse 19
I.3.2.2. Vieillissement chimique 19
I.3.2.2.1. Vieillissement thermochimique 19
I.3.2.2.2. Vieillissement photochimique 19
I.3.2.2.3. Vieillissement hydrolytique 19
I.3.2.2.4. Vieillissement radiochimique 20
I.3.3. Mécanismes de vieillissement photo-thermique des polymères 20
I.3.3.1. Mécanismes de vieillissement photochimique des polymères 20
I.3.3.2. Mécanismes de vieillissement thermochimique des polymères 22

I.4. Stabilisation des polymères 22
I.4.1. Stabilisants 23
I.4.1.1. Antioxydants 23
I.4.1.2. Stabilisateurs ultraviolets 23
I.4.5.2.1. Absorbeurs UV 25
I.4.1.2.2. Pigments 26
I.4.1.2.3. Noirs de carbone 26
I.4.1.2.4. Quencheurs 27
I.4.1.2.5. Décomposeur d'hydroperoxyde 28
I.4.1.2.6. Décomposeur peroxyde d'amine encombré 28
I.5. Conclusion 29
Références bibliographiques 30

Chapitre II : Revue critique sur la modélisation de la photo-thermo vieillissement

II.1. Introduction 37
II.2. Relations quantitatives structures propriétés (QSPR) 37
II.2.1. Définition 37
II.2.2. Principe 38
II.2.3. Descripteurs moléculaires 38
II.2.3.1. Définition 38
II.2.3.2. Types de descripteurs 39
II.2.4. Méthodes d'apprentissages statistiques 40
II.2.4.1. Régression linéaire multiple 40
II.2.4.2. Réseaux de neurones artificiels (RNA) 41
II.2.4.2.1. Neurone biologique 41
II.2.4.2.2. Neurone formel 42
II.2.4.2.3. Fonctions d'activations 43
II.2.4.2.4. Architecture d'un réseau de neurones 44
II.2.4.2.5. Réseaux multicouches (ou Perceptron Multi Couche PMC) 45
II.2. Travaux réalisés sur la modélisation de phénomène de photo-thermo vieillissement 46
II.2.1. Travaux réalisés sur la modélisation de vieillissement thermique 47
II.2.2. Travaux réalisés sur la modélisation de vieillissement photochimique 50
II.2.3. Travaux réalisés sur la modélisation de photo-thermo vieillissement 50
II.3. Revue des travaux de la prédiction des propriétés des polymères par les modèles QSPR 51
II.4. Conclusion 53
Références bibliographiques 54

Chapitre III : Première contribution : modélisation de photo-thermo vieillissement des polymères par les réseaux de neurones

III.1. Introduction 56

Première Partie

III.2. Modélisation neuronale de la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre au cours de l'oxydation photo-thermique de polypropylène 57
III.2.1. Méthodologie de modélisation 57
III.2.1.1. Collecte et analyse de la base des données 57
III.2.1.2. Développement du modèle RNA 58
III.2.1.3. Analyse de sensibilité par la méthode de "poids" 60
III.2.2. Résultats et discussion 62
III.2.2.1. RNA développé 62
III.2.2.2. Comparaison entre le $\bar{M}_w$ expérimentale et calculé en fonction de la température et l'irradiation 65
III.2.2.3. Comparaison entre $\bar{M}_n$ expérimentale et calculé en fonction de la température

et l'irradiation 66
III.2.2.4. Détermination des équations du RNA optimisé 68
III.2.2.5. Analyse de sensibilité 68

Deuxième Partie

III.3. Modélisation des groupes carbonyle lors de vieillissement photo-thermique et vieillissement thermique des polymères (PE, PEBD, PP, PVC, PS et EPDM) par RNA 70
III.3.1. Méthodologie de modélisation 70
III.3.1.1. Collecte des données, prétraitement et analyse 70
III.3.1.2. Développement d'un modèle 75
III.3.2. Résultats et discussion 79
III.3.2.1. Performances des modèles RNA 79
III.3.2.2. Expressions mathématiques des modèles neuronaux optimisés 85
III.3.2.3. Comparaison entre les deux modèles neuronaux 90
III.3.2.4. Analyse de sensibilité 90
III.4. Conclusion 92
Références bibliographiques 93

Chapitre IV: Deuxième contribution : modélisation de la prédiction des propriétés de la photostabilisation des polymères

IV.1. Introduction 96
IV.2. Méthodologie de modélisation 97
IV.2.1.Collecte des données expérimentale de l'I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\overline{M}_v$ 97
IV.2.2. Obtention des descripteurs moléculaire 99
IV.2.3. Prétraitement de la base de données 102
IV.2.4. Base de données finale 102
IV.2.5. Développement des modèles QSPR 103
IV.2.5.1. Modèle linéaire (RLM) 103
IV.2.5.2. Modèle non linéaire (RNA) 104
IV.2.6. Estimation de la performance d'un modèle RNA 104
IV.2.6.1. Validation des modèles 104
IV.2.6.2. Domaine d'application 106
IV.2.7. Analyse de sensibilité 106
IV.2.8. Outils informatiques utilises 107
IV.3. Résultats et discussion 107
IV.3.1. Sélection des descripteurs 107
IV.3.2. Développement des modèles QSPR 109
IV.3.2.1. Modèle prédictif RLM (modèle linéaire) 109
IV.3.2.2. Modèle prédictif RNA (modèle non linéaire) 115
IV.3.2.2.1. Interprétation des descripteurs 119
IV.3.2.2.2. Expression mathématique du modèles RNA obtenu 120
IV.3.2.2.3. Domaine d'application 123
IV.3.3. Comparaison des résultats entre RNA et les modèles RLM 125
IV.4. Conclusion 129
Références bibliographiques 129

Conclusion générale et perspectives 132

Annexe 135

Abréviations

Abréviation	Signification
3D	Trois Dimension
BFGS algorithm	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algorithm
DLTP	DiLaurylThioPropionate
DSC	calorimétrie à balayage différentiel
DSTP	DiStearylThioPropionate
EAM	Erreur Absolue Moyenne
EPDM	Ethylène Propylène Diène Monomère
FFNN	Feed Forward Neuronal Network
HO•	Hydroxyle
IR	Importance Relative
P•	Radical Alkyle
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PEI	Polyétherimide
PEMD	Polyéthylène Moyenne Densité
PH	Polymère
PMC	Perceptron Multi-Couches
PMMA	Poly (Méthacrylate de Méthyle)
PO•	Alkoxyle
POO•	Radical Peroxyde
POOH	Hydroperoxyde
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de Vinyle
QSAR	Quantitative Structure Activity Relationship
QSPR	Quantitative Structure Property Relationship

REQM	Racine Carrée de l'Erreur Quadratique Moyenne (Root Mean Square Error)
RLM	Régression Linéaire Multiple (Multiple Linear Regression)
RNA	Réseau de Neurone Artificiel (Artificial Neural Network)
SMILES	Simplified Molecular Input Line Entry Specification
SVM	Support Vector Machine
TMQ	Triméthylquinoléine
VIF	Variance Inflation Factor

Nomenclature

Lecture	Désignation	Unité
$\bar{M}_n$	Masse moléculaire moyenne en nombre	kg/mol
$\bar{M}_v$	Poids moléculaire moyenne viscosimétrique	g/mol
$\bar{M}_w$	Masse moléculaire moyenne en poids	kg/mol
M_w	Masse molaire (ou moléculaires) des polymères et des additives	kg/mol
M_{wp}	Pseudo masse moléculaires des polymères et des additives	kg/mol
ρ_p	Pseudo masse volumique des polymères	g /cm^3
[CO]	Concentration de carbonyle	mol/l
D	Epaisseur du film polymère	µm
I	Irradiation	w/m^2
$\mathbf{I_{CO}}$	Indice de carbonyle	(-)
$\mathbf{I_{OH}}$	Indice d'hydroxyle	(-)
$\mathbf{I_{PO}}$	Indice de polyène	(-)
t	Temps	h
T	Température	°C
Tg	Température de transition vitreuse*	°C
X_1	Pourcentage massique des polymères purs	(% w/w)
X_2	Pourcentage massique de première additive	(% w/w)
X_3	Pourcentage massique de deuxième additive	(% w/w)
X_4	Pourcentage massique de troisième additive	(% w/w)
p	Puissance de la source de rayonnement	kw
ρ	Masse volumique	g/cm^3

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1.	Principales propriétés des différents types de PVC	13
Tableau I.2.	Propriétés de l'homo-polypropylène isotactique	14
Tableau I.3.	Principales propriétés des différents types de PE	15
Tableau I.4.	Propriétés de base du PMMA	17

Chapitre III

Tableau III.1.	Propriétés du polypropylène	57
Tableau III.2.	Paramètres statistiques des entrées et des sorties	58
Tableau III.3.	Architecture du modèle RNA optimisé	62
Tableau III.4.	Poids et biais du modèle optimisé RNA	63
Tableau III.5.	Vecteurs de régression linéaire [équation linéaire : $Y_{cal}=\alpha Y_{exp}+\beta$, avec α = slope, β = y intercepter. R = coefficient de corrélation] et REQM	65
Tableau III.6.	Masse volumique des polymères et la masse moléculaire utilisés pour calculer le pseudo masse volumique et le pseudo masse moléculaire des systèmes polymères	71
Tableau III.7.	Les conditions de vieillissement photo-thermique (température et la puissance des lampes) des polymères	73
Tableau III.8.	Source et domaine de la base de données entrées-sorties (BD1) pour chaque système de polymères	74
Tableau III.9.	Source et domaine de la base de données entrées-sorties (BD2) pour chaque système de polymères	74
Tableau III.10.	Structures des modèles RNA optimisés	87
Tableau III.11.	Vecteurs de régression linéaire issue de l'équation linéaire	85
Tableau III.12.	Poids et biais du modèle optimisé RNA1	88
Tableau III.13.	Poids et biais du modèle optimisé RNA2	89
Tableau III.14.	Comparaison entre les modèles RNA1 et RNA2	90

Chapitre IV

Tableau IV.1.	Liste de la structure des unités polymères (UUUUU) utilisés dans le développement de modèles QSPR	100
Tableau IV.2.	Nombre des descripteurs pertinents après chaque sélection pour I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$	108
Tableau IV.3.	Matrice des coefficients de corrélation des descripteurs sélectionnés pour l'indice de carbonyle	110
Tableau IV.4.	Matrice des coefficients de corrélation des descripteurs sélectionnés pour	110

	l'indice d'hydroxyle	
Tableau IV.5.	Matrice des coefficients de corrélation des descripteurs sélectionnés pour l'indice de polyène	110
Tableau IV.6.	Matrice des coefficients de corrélation des descripteurs sélectionnés pour le poids moléculaire moyen viscisimétrique	110
Tableau IV.7.	Liste des descripteurs obtenus après sélection par étapes et durée d'exposition	111
Tableau IV.8.	Paramètres sélectionnés du modèle RNA optimal	116
Tableau IV.9.	Performances du modèle RNA	118
Tableau IV.10.	Poids et biais entre les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour I_{CO}	121
Tableau IV.11.	Poids et biais entre les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour I_{OH}	121
Tableau IV.12.	Poids et biais entre les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour I_{PO}	122
Tableau IV.13.	Poids et biais entre les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour $\bar{M}_v$	122
Tableau IV.14.	Validation externe des modèles RLM et RNA	126
	Annexe	
Tableau S (a).	Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour l'indice de carbonyle	135
Tableau S (b).	Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour l'indice d'hydroxyle	137
Tableau S (c).	Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour l'indice de polyéne	140
Tableau S (d).	Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour le poids moléculaire moyen viscosimétrique	142

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1.	Structure chimique d'un matériau polymère	08
Figure I.2.	(a) Polymère linéaire et (b) Polymère ramifié	08
Figure I.3.	Différentes configuration de copolymères linière : a) copolymère statistique, b) copolymère alterné, c) copolymère séquencé	09
Figure I.4.	Configuration de copolymères ramifiés (greffé)	09
Figure I.5.	Structure tridimensionnelle d'un élastomère sous l'effet de l'influence de la déformation	10
Figure I.6.	Répétition d'unité polystyrène (PS)	11
Figure I.7.	Types de polystyrène	12
Figure I.8.	Répétition de l'unité (polymère de PVC)	12
Figure I.9.	Structure de l'unité d'un polypropylène	14
Figure I.10.	Unité monomère du polyéthylène	15
Figure I.11.	Unité monomère du poly (méthacrylate de méthyle)	17
Figure I.12.	Cycle de photo-oxydation pour les polymères	20
Figure I.13.	Mécanisme général de vieillissement photochimique	21
Figure I.14.	Mécanisme simplifié vieillissement thermochimique	22
Figure I.15.	Quelques absorbeurs d'UV phénoliques et non phénoliques; Hydroxy phényl benzoate hydroxyphényl benzotriazoles et oxanilide	25
Figure I.16.	Structure des hydro-benzophénones	25
Figure I.17.	Micro structure des particules de noir de carbone	26
Figure I.18.	Exemple de structure du quencheur Nichel	27
Figure I.19.	Exemple de décomposeur d'hydroperoxyde	28
Figure I.20.	Cycle général de protection d'un polymère contre la dégradation par HALS	29

Chapitre II

Figure II.1.	Modèle d'étude de la relation quantitative structure propriété	38
Figure II.2.	Neurone biologique	42
Figure II.3.	Analogie entre neurone biologique et neurone formel	43
Figure II.4.	Exemple d'un réseau de neurones non bouclés	44
Figure II.5.	Perceptron Multi Couche PMC	45
Figure II.6.	Nombre de publications traitant le vieillissement des polymères (a) : photo-	47

vieillissement, (b) : vieillissement thermique et (c) : photo-thermo vieillissement des polymères **(**Science Direct 10/02/2020)

Figure II.7. Nombre de publications traitant la prédiction des propriétés physicochimiques des divers polymères par la méthode QSPR **(**Science Direct 13/02/2020) 52

Chapitre III

Figure III.1. Données de masse moléculaire moyenne en poids et en nombre en fonction du temps : (a) apprentissage, (b) validation et (c) test 69

Figure III.2. Architecture RNA utilisée pour l'estimation de l'oxydation photo-thermique de $\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$ 60

Figure III.3. Processus de calcul de d'analyse de sensibilité par la méthode de "poids" 61

Figure III.4. Graphique d'analyse de régression pour le modèle entre la masse moléculaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) expérimental et calculé 64

Figure III.5. Graphique d'analyse de régression pour le modèle entre la masse moléculaire moyenne en nombre ($\overline{M}_n$) expérimentales et calculées 64

Figure III.6. Comparaison de la masse moléculaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) expérimental et calculé en fonction de la (a) température et de (b) l'irradiation 66

Figure III.7. Comparaison des masses moléculaires moyennes en nombre expérimentales et calculées ($\overline{M}_n$) en fonction de (a) la température, (b) irradiation 67

Figure III.8. Importance relative (IR%) des variables d'entrée t (h), T (°C), et I (w/m^2)) sur les sorties ($\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$) du modèle de réseau neuronal 69

Figure III.9. Schéma montrant les différents systèmes de polymères utilisés dans BD1 (vieillissement photo-thermique) 72

Figure III.10. Schéma montrant les différents systèmes de polymères utilisés dans BD2 (vieillissement thermique) 72

Figure III.11. Données de l'indice de carbonyle en fonction du temps de vieillissement : (a) apprentissage, (b) validation, (c) test et (d) totale 76

Figure III.12. Données de concentration de carbonyle en fonction du temps de vieillissement : (a) apprentissage, (b) validation, (c) test et (d) totale 78

Figure III.13. Graphique d'analyse de régression pour le modèle optimal entre l'indice de carbonyle expérimental et calculé lors du vieillissement photo-thermique de PP, LDPE, PVC, PS et PE : (a) la phase d'apprentissage, (b) la phase de validation, (c) la phase de test, (d) la phase totale 81

Figure IV.14. Graphique d'analyse de régression pour le modèle optimal entre la concentration de carbonyle expérimentale et calculée au cours du vieillissement thermique de PE et EPDM : (a) la phase d'apprentissage, (b) la phase de validation, (c) la phase de test, (d) la phase totale 84

Figure III.15. Représentation schématique du RN1 optimisé 86

Figure III.16. Représentation schématique du RN2 optimisé 86

Figure III.17. Présentation des pourcentages de l'importance relative (IR) de chaque variable 91

d'entrée sur la rétention : (a) RN1, (b) RN2

Chapitre IV

Figure IV. 1.	Méthodologie de généralisation des modèles QSPR	98
Figure IV.2.	Représentation des % de division de la base de données	103
Figure IV.3.	Capture d'écran des logiciels MATLAB, STATISTICA et ChemBioDraw	107
Figure IV. 4.	Graphique des valeurs (a) : I_{CO}, (b) : I_{OH}, (c) : I_{PO}, et (d) : $\overline{M}_v$ observées et calculées du modèle RLM	115
Figure IV. 5.	Graphique des valeurs (a) : I_{CO}, (b) : I_{OH}, (c) : I_{PO}, et (d) : $\overline{M}_v$ observées et calculées du modèle RNA	118
Figure IV. 6.	Tracé de l'importance relative des descripteurs pour (a) : l'indice de carbonyle, (b) : l'indice d'hydroxyle, (c) : l'indice de polyène et (d) : le poids moléculaire moyen viscosimétrique	120
Figure IV.7.	Représentation schématique du modèle neuronal	123
Figure IV.8.	Projection de l'ensemble d'apprentissage et de l'ensemble de test dans le graphique de Williams pour les quatre paramètres	125
Figure IV. 9.	Représentation graphique des résidus pour chaque sorties (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}, et $\overline{M}_v$) en fonction des données expérimentale	128

Bibliographie de l'auteur

Publications internationals

1. **Maouz, H**., Khaouane, L., Hanini, S., & Ammi, Y. (2019). Modeling the molecular weight and number average molecular masses during the photo-thermal oxidation of polypropylene using neural networks. *Moroccan Journal of Chemistry*, 7(1), 7-1.
2. **Maouz**, **H**., Khaouane, L., Hanini, S., Ammi, Y., Hamadache, M., & Laidi, M. (2020). Models QSPR Studies of Carbonyl, Hydroxyl, Polyene Indices and Viscosity Average Molecular Weight of Polymers Under the Photostabilization Using ANN and MLR Approaches. *Kemija u industriji*, 69(1-2), 1−16. DOI: https://doi.org/10.15255/KUI.2019.022
3. **Maouz**, **H**., Khaouane, L., Hanini, S., Ammi, Y., Laidi, M., & Benimam, H., (2020). The prediction of carbonyl groups during photo-thermal and thermal aging of polymers using artificial neural networks. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*,

Communications internationals

1. **Maouz, H**., Khaouane, L., Hanini, S., & Ammi, Y. (2018). Modeling the concentration of hydro-peroxides during the photo-thermal oxidation of polypropylene using neural network. *International Symposium on Materials Chemistry*, Univ Boumerdes le 19-21 Mars 2018.
2. **Maouz, H**., Khaouane, L., Hanini, S., Ammi, Y., & Laidi, M. (2018). Photo-thermal oxidation of polypropylene modeling of number average molecular masses using artificial neural network. *International Seminair in Industrial Engineering and Applied Mathematics*, Univ Skikda le 23-24 October 2018.
3. **Maouz, H**., Khaouane, L., Hanini, S., Ammi, Y., & Laidi, M. (2019). Photo-thermal oxidation of polypropylene modeling of carbonyl index using artificial neural network. *8èmes Journées de Chimie*, Ecole Militaire Polytechnique Bordj El Bahri le 26-27 mars 2019.
4. **Maouz, H**., Khaouane, L., Hanini, S., Ammi, Y. & Laidi, M. (2019). Modeling the molecular weight of polypropylene during the photo-thermal aging using artificial neural network. *The 8th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry ISHC8*, Univ Boumerdes le 08-10 April 2019.

Introduction générale

Les matériaux peuvent être classés sous trois grandes catégories : les métaux, les céramiques et les polymères. Ces trois catégories ont des morphologies fondamentalement différentes conduisant à des propriétés physicochimiques et mécaniques complètement distinctes. Une quatrième catégorie est composée de matériaux composites, résultat de la composition d'au moins deux matériaux de catégories différentes [1].

Les polymères, mieux connus du grand public comme le plastique, le caoutchouc, etc., sont à l'heure actuelle les matériaux les plus utilisés dans notre vie quotidienne. Le terme polymère se réfère à de larges classes de matériaux qui sont constitués d'unités répétitives de molécules plus petites appelées monomères. Les polymères peuvent être d'origine naturelle et synthétique, se présentent sous des formes très diverses : liquides dans les Champignon sou solides utilisés comme matériau de structure. Par comparaison avec les matériaux inorganiques et le métal [2], les matériaux polymères organiques possèdent certains avantages. Par exemple, ils sont légers, à haute résistance, ils sont antirouille et faciles à traiter. Le très large éventail d'applications de ces matériaux explique pourquoi leur étude est devenue rapidement un sujet très important.

Un des inconvénients de l'utilisation des polymères est qu'ils se dégradent lorsqu'ils sont soumis à l'agression des facteurs environnementaux. A titre d'exemple, parmi les facteurs les plus connus, on cite l'abrasion, la chaleur, la lumière, le rayonnement ou l'action de produits chimiques ou micro-organismes. Ces facteurs provoquent ainsi le vieillissement des matériaux polymères.

Ce vieillissement tel qu'expliqué par Hastie, R. L and Morris, D. H 1993 ; Vasile, C **et al**. 2009; Strlič, M and Kolar, J. 2005; Dély, N. 2005; Shibryaeva, L. 2012; Yousif, E and Haddad, R. 2013; Bannouf, W. 2014 [3-9] est un procédé qui se produit dans des matériaux polymères pendant une période de temps spécifiée et qui entraîne habituellement des changements dans la structure physique et / ou chimique et le changement des propriétés du matériau. Colin et ses collègues [10] définissent le vieillissement comme une variation lente et irréversible en fonction du temps (en conditions d'utilisation) d'une structure, d'une morphologie ou d'une composition matérielle conduisant à un changement nuisible de ses propriétés d'utilisation. Il existe deux catégories principales de vieillissement des polymères : physique ou chimique. Le vieillissement chimique des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène, +/- UV) suit des processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées telles que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques, et réduisent la masse moléculaire, entraînant une détérioration des propriétés mécaniques et conduisant à des matériaux inutiles après des conditions météorologiques imprévisibles [8,11].

Les polymères sont habituellement protégés contre une telle détérioration par l'addition d'antioxydants, de stabilisants à la lumière et à la chaleur [12]. Presque tous les plastiques

synthétiques nécessitent une stabilisation contre les effets environnementaux négatifs. Il est nécessaire de trouver un moyen de réduire ou de prévenir les dommages induits par des composants environnementaux tels que la chaleur, la lumière ou l'oxygène [13]. C'est pourquoi la photostabilité des polymères est l'une des considérations les plus importantes pour l'application. La photostabilité peut être obtenue en ajoutant des produits chimiques spéciaux, des stabilisants à la lumière ou des stabilisants aux UV qui doivent être ajustés à la nature de la résine et à l'application spécifique considérée. La photostabilisation des polymères implique le retard ou l'élimination du processus photochimique dans les polymères et les plastiques qui se produisent pendant l'irradiation. Il existe plusieurs méthodes différentes de photostabilisation, et le choix de la méthode dépend du type de polymère et du domaine d'application. Les méthodes les plus importantes de photostabilisation sont le criblage ou l'absorption du rayonnement UV par des agents stabilisants et l'utilisation d'antioxydants, qui réagissent avec les radicaux polymères, arrêtant ainsi le processus de dégradation en formant des produits inactifs [14].

Le vieillissement est un problème complexe à étudier dans la pratique, car il se déroule généralement lentement dans des conditions de service en douceur des matériaux et la durée de vie atteint généralement plusieurs dizaines d'années. Il n'est donc pas conseillé de tester et de qualifier les matériaux polymères pour une application donnée sur une fondation de vieillissement naturel [10]. Le domaine très particulier du vieillissement des matériaux polymères n'échappe pas aux tentatives de modélisation, la demande industrielle étant forte pour le développement d'outils de calcul numérique permettant de critiquer et d'améliorer la représentativité des méthodologies de test de vieillissement accéléré et de prévoir la durée de vie des matériaux polymères [15].

Dans la méthode conventionnelle de modélisation du vieillissement chimique, on trouve les modèles cinétiques. Ces modèles, connus sous le nom de stratégie de la boîte blanche, fournissent une expression analytique reliant les caractéristiques principales du système physique à son comportement dynamique [16]. Dans la modélisation cinétique, les valeurs des paramètres du modèle ont une signification physique, contiennent toujours les conséquences des suppositions introduites et des simplifications du fait de la complexité du cycle de vieillissement et de la stabilisation des polymères. Dans la littérature, ces modèles ont été appliqués et sont encore largement appliqués pour prédire le vieillissement photo-thermique et la stabilisation des polymères [9,15,17-21]. En outre, en raison du caractère aléatoire qui se révèle après des années d'utilisation des matériaux, les entreprises qui ont utilisé ces modèles cinétiques étapes se sont retrouvées dans des situations difficiles. Pour surmonter ces problèmes, le besoin d'une modélisation précise devient de plus en plus important.

La technique des réseaux de neurones artificiels (RNA) a reçu beaucoup d'attention en tant qu'approche computationnelle fournissant un moyen alternatif et complémentaire de modélisation et ce en raison de sa capacité à faire face à des problèmes complexes et mal définis dans de nombreux domaines scientifiques : domaine de la météorologie, modélisation des variables de rayonnement solaire, modélisation d'un procédé industriel de fermentation de la pleuromutiline, prévision de la toxicité aiguë des herbicides, prédiction du rejet des composés organiques ... etc. Les modèles RNA connaissent un développement très prometteur qui a amélioré la performance des approches statistiques existantes [16, 22-26].

Le premier objectif de ce travail est l'application des réseaux de neurones artificiels (RNA) de type feed-forward pour modéliser les propriétés physique et chimique (la masse moléculaire moyenne en poids, la masse moléculaire moyenne en nombre et les groupes carbonyle "l'indice de carbonyle et la concentration de carbonyle") des polymères sous l'effet du phénomène de vieillissement photo-thermique. Notre deuxième objectif porte sur l'élaboration de modèles qui nous permettront de prédire les propriétés physique et chimique (l'indices de carbonyle (I_{CO}), l'indice d'hydroxyle (I_{OH}), l'indice de polyéne (I_{PO}) et le poids moléculaire moyen viscosimétrique ($\bar{M}_v$)) pendant la photostabilisation de polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS) et poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) au moyen de la chémoinformatique. Cette dernière est une discipline scientifique qui consiste à étudier et à résoudre des problèmes relatifs à la chimie en appliquant des méthodes informatiques. Nous nous intéresserons aux modèles "in silico", appelés modèles Quantitative Structure Property Relationship (QSPRs), mettant en relation la structure d'une unité polymère avec ses propriétés physique et chimique (p.ex. : I_{OH}, $\bar{M}_v$…). En se basant sur le modèle obtenu, nous pouvons prédire les meilleurs stabilisants capables de résister au vieillissement photochimique et d'augmenter la durée de vie du polymère en un temps record et sans recourir à des tests sur les polymères. L'étude bibliographique nous a amené à conclure qu'aucune étude par RNA et par la méthode QSPR n'a été rapportée dans le cadre de la modélisation des propriétés physique et chimique des polymères pendant le vieillissement photo thermique et la stabilisation contre le vieillissement photochimique.

Pour atteindre l'objectif assigné à cette thèse, quatre chapitres ont été développés.

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique mettant en évidence les principales caractéristiques des polymères, et en particulier le Polypropylène (PP), le Polyéthylène basse densité (PEBD), le Polychlorure de polyvinyle (PVC), le Polystyrène (PS), le Polyéthylène (PE) et l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). On présentera les différents types de vieillissements possibles, les effets de la photo-thermo vieillissement sur la structure des

polymères. Nous terminons ce chapitre par la présentation de divers types de la photostabilisation des polymères.

- Le second chapitre est dédié à la présentation des notions de bases sur les approches QSPR et à un rappel succinct sur les descripteurs moléculaires et sur les méthodes d'apprentissages statistiques (RNA et RLM). Nous avons également inséré dans ce chapitre, la revue critique sur la modélisation de la photo-thermo vieillissement et la photostabilisation des polymères.
- Nous présenterons dans le troisième chapitre, l'application des RNA pour la modélisation de la photo-thermo vieillissement des polymères. Pour cela, nous aborderons dans une première partie, la modélisation neuronale de masse moléculaire moyenne en poids et en nombre au cours de l'oxydation photo-thermique de polypropylène. Dans la deuxième partie de ce chapitre, il sera question de la modélisation par RNA des groupes carbonyle lors du vieillissement photo-thermique et du vieillissement thermique des polymères (PE, PEBD, PP, PVC, PS et EPDM). Dans chacune des deux parties, nous examinerons d'abord la base de données collectée, puis nous présenterons la procédure de développement de l'architecture des modèles neuronaux employés qui sera suivie par la présentation des formules mathématiques extraites à partir de ces modèles. Enfin, une analyse de sensibilité par la méthode de "poids" est appliquée aux réseaux de neurones.
- Le quatrième et dernier chapitre est consacré, quant à lui, à l'élaboration des modèles QSPR (modèles RLM et RNA) de prédiction des propriétés (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$) de photostabilisation du PVC, PS et PMMA. Pour chaque modèle, on discutera du volet matériels et méthodes, de la procédure de développement des modèles et des outils statistiques permettant d'analyser leur performance.

Une conclusion retraçant l'essentiel des résultats obtenus lors de ce travail de recherche et présentant les nombreuses perspectives tirées de cette étude clôturera cette thèse.

Références bibliographiques

[1] Mercier, J. P., Zambelli, G., & Kurz, W. (1999). Introduction à la science des matériaux (Vol. 1). PPUR presses polytechniques.

[2] Ito, M., & Nagai, K. (2008). Degradation issues of polymer materials used in railway field. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1723-1735.

[3] Hastie, R. L., & Morris, D. H. (1993). The effects of physical aging on the creep response of a thermoplastic composite. In High Temperature and Environmental Effects on Polymeric Composites. ASTM International.

[4] Vasile, C. (2009). Environmentally degradable polymeric materials: definition and background. Environmentally degradable materials based on multicomponent polymeric systems.

[5] Strlič, M., & Kolar, J. (Eds.). (2005). Ageing and stabilisation of paper. Ljubljana: National and university library.
[6] Dély, N. (2005). Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes: mesure et modélisation de la consommation de dioxygène. Thèse de doctorat. Université de Caen. France.
[7] Shibryaeva, L. (2012). Thermal oxidation of polypropylene and modified polypropylene-structure effects. Polypropylene, In Tech, Rijeka, 63-86.
[8] Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. *SpringerPlus*, 2(1), 398.
[9] Bannouf, W. (2014). Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM. France.
[10] Colin, X., Teyssedre, G., & Fois, M. (2011). Ageing and degradation of multiphase polymer systems. *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 797-841.
[11] Lacoste, J., & Therias, S. (2015). Vieillissement des matériaux polymères et des composites. *l'actualité chimique*, (395).
[12] Yousif, E., Hameed, A., Rasheed, R., Mansoor, H., Farina, Y., Graisa, A., ...& Salimon, J. (2010). Synthesis and photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant benzothiazole and benzimidozole ring. *International Journal of Chemistry*, 2(1), 65.
[13] Yousif, E., Abdallh, M., Hashim, H., Salih, N., Salimon, J., Abdullah, B. M., & Win, Y. F. (2013). Optical properties of pure and modified poly (vinyl chloride). *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 4.
[14] Ruoko, T. P. J. (2012). UV-light induced degradation of polypropylene and polystyrene–a spectroscopic and DSC study.
[15] François-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E., & Colin, X. (2015). A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 296, 48-65.
[16] Khaouane, L., Benkortbi, O., Hanini, S., & Si-Moussa, C. (2013). Modeling of an industrial process of pleuromutilin fermentation using feed-forward neural networks. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(1), 105-116.
[17] Richaud, E., Monchy-Leroy, C., Colin, X., Audouin, L., & Verdu, J. (2009). Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(11), 2004-2014.
[18] Djouani, F., Richaud, E., Fayolle, B., & Verdu, J. (2011). Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 96(7), 1349-1360.
[19] Mkacher, I. (2012). Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat. Univertité d'Arts et Métiers Paris Tech. France.
[20] El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O., & Colin, X. (2013). Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polymer degradation and stability*, 98(1), 22-36.
[21] Ben Hassine, M. (2013). Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM. France.
[22] Hamadache, M., Khaouane, L., Benkortbi, O., Si Moussa, C., Hanini, S., & Amrane, A. (2014). Prediction of acute herbicide toxicity in rats from quantitative structure–activity relationship modeling. *Environmental Engineering Science*, 31(5), 243-252.
[23] Ammi, Y., Khaouane, L., & Hanini, S. (2015). Prediction of the rejection of organic compounds (neutral and ionic) by nanofiltration and reverse osmosis membranes using neural networks. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(11), 2300-2310.

[24] Ammi, Y., Khaouane, L., & Hanini, S. (2018). A Model Based on Bootstrapped Neural Networks for Modeling the Removal of Organic Compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(11), 6271-6284.

[25] Hamadache, M., Benkortbi, O., Hanini, S., & Amrane, A. (2018). QSAR modeling in ecotoxicological risk assessment: application to the prediction of acute contact toxicity of pesticides on bees (Apis mellifera L.). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 896-907.

[26] Hamadache, M., Amrane, A., Hanini, S., & Benkortbi, O. (2018). Multilayer perceptron model for predicting acute toxicity of fungicides on rats. *International Journal of Quantitative Structure-Property Relationships (IJQSPR)*, 3(1), 100-118.

CHAPITRE I.

Vieillissement et stabilisation des polymères

I.1. Introduction

Le nombre de polymères que l'on peut fabriquer est important. Il est habituel de les classer en thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères [1]. Les polymères synthétiques sont parmi les matériaux les plus produits et sont utilisés dans divers domaines tels que la construction, l'électronique, le génie chimique, l'emballage et le transport en raison de leurs excellentes propriétés chimiques et physiques.

Cependant, l'un des principaux inconvénients de l'utilisation de matériaux polymères est leur dégradation et leur vieillissement. Les conséquences de cette dégradation dépendent de la nature du polymère et peuvent provoquer une scission de la chaîne du polymère, un jaunissement rapide et une perte de brillant, une réticulation accompagnée de modifications des propriétés physiques et chimiques du polymère. Aussi, on se retrouve avec des matériaux inutiles après une durée imprévisible.

Les recherches sur la stabilisation des polymères contre les effets nocifs de l'environnement sont extrêmement importantes. Elles ont tendance à réduire ou à prévenir toutes sortes de dommages aux polymères. Ces derniers sont généralement protégés contre cette détérioration par l'addition d'antioxydants, de stabilisants à la lumière et à la chaleur.

L'objectif principal de ce chapitre et de donner une présentation générale sur les polymères et en particulier le polyéthylène (PE), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) le polystyrène (PS), les terpolymères (EPDM) et poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA). Il sera aussi question de généralités sur le vieillissement photo-thermique et la photostabilisation des polymères.

I.2. Généralités sur les polymères

I.2.1. Définition d'un polymère

Les polymères sont des substances constituées d'un enchevêtrement de macromolécules, c'est-à-dire des structures géantes formées par la succession de milliers d'atomes enchaînés les uns aux autres et dans lesquelles on retrouve un motif (ou unité) monomère "A" de répétition qui se répète le long de la chaîne. D'où le mot polymère avec l'étymologie "polus" plusieurs, et "meros" parties [1-4]. Selon la Figure I.1, la liaison entre les monomères est de type covalent [5].

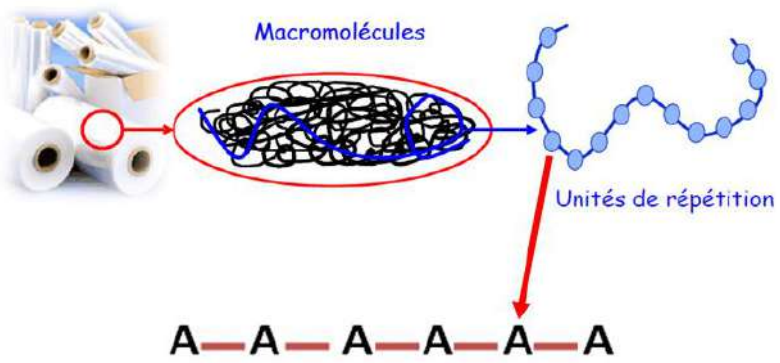


Figure I.1. Structure chimique d'un matériau polymère [1].
(A représente une unité monomère).

I.2.2. Type de polymères

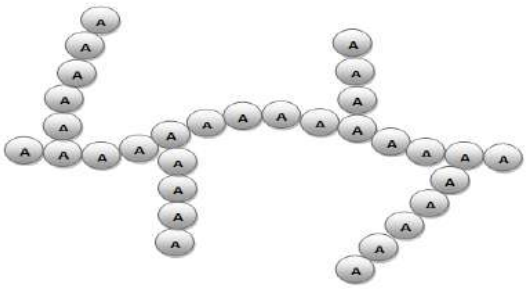
Il existe deux types de polymères à savoir : les homopolymères et les copolymères.

I.2.2.1. Homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité structurelle de base, comme par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polycarbonate, les polyamides, etc. Les homopolymères comme illustré sur la Figure I.2 peuvent avoir une configuration linéaire ou ramifiée. Ceci aura des conséquences importantes sur leurs comportements [6].



(a)



(b)

Figure I.2. (a) Polymère linéaire et **(b)** polymère ramifié.

I.2.2.2. Copolymères

Les copolymères sont des polymères qui constituent plusieurs natures de monomères. Les copolymères contiennent deux configurations de base : Copolymères linéaires (statistique, alterné et séquencé) et copolymères ramifiés (greffés). Les configurations homopolymères et copolymères sont illustrées sur les Figures I.3 et I.4.



Figure I.3. Différentes configurations de copolymères linéaires : (a) copolymère statistique, (b) copolymère alterné et (c) copolymère séquencé.

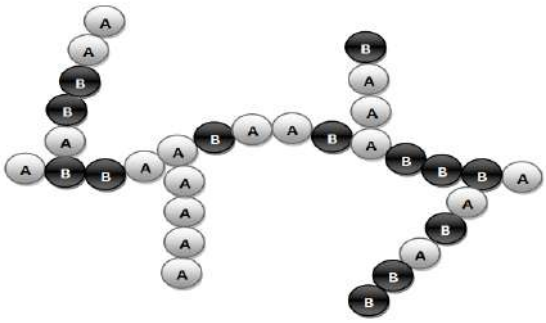


Figure I.4. Configuration de copolymères ramifiés (greffés).

Enfin, il faut signaler que les polymères, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents [7].

I.2.3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon différents critères. Selon leurs origines, on distingue : les polymères naturels, artificiels (élaborés chimiquement à partir d'un monomère naturel) ou synthétique (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature). Ils peuvent être également classés en fonction des géométries qu'ils adoptent. Ils se différencient alors selon que leurs structures sont mono, bi ou tridimensionnelle. Mais en vue de leurs applications industrielles,

la classification selon leurs propriétés physico-chimiques est la plus utilisée. Les polymères se répartissent en trois grandes familles [8].

I.2.3.1. Polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques (ou thermoplastes), sont constitués de macromolécules de taille limitée linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogène). Les polymères sont rigides à basse température et leurs rigidités diminuent par élévation de la température. Ils acquièrent une grande plasticité à chaud et se ramollissent si la température est supérieure à la température de transition vitreuse Tg. Cette température est liée directement à la phase amorphe [9]. Exemple PE, PVC et PP.

I.2.3.2. Elastomères

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires. Ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable (Figure I.5), car le taux de réticulation est faible. Au-delà de leur Tg, les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial [10].

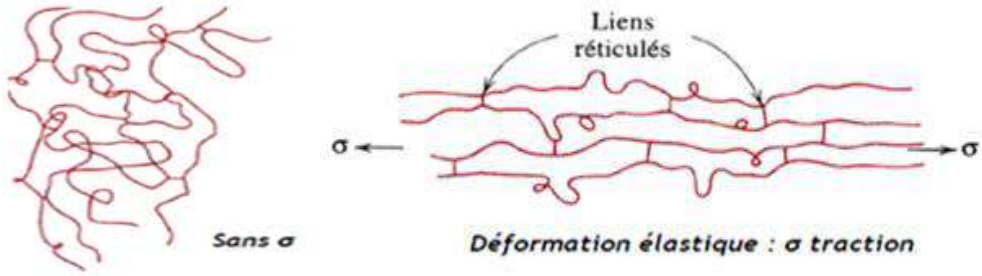


Figure I.5. Structure tridimensionnelle d'un élastomère sous l'effet de l'influence de la déformation [10].

I.2.3.3. Polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables, sont des polymères fortement réticulés. En effet, leur taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères [8]. Les polymères thermodurcissables ont la forme d'un réseau tridimensionnel ; au cours de la polymérisation, ce réseau se ponte (double liaison de polymérisation) et durcit de façon définitive lors du chauffage

selon la forme souhaitée. La transformation est irréversible [11]. Les polymères thermodurcissables sont insolubles, infusibles et non recyclables.

I.2.4. Présentation brève des matériaux polymères (PS, PVC, PP, PE, PEBD, EPDM et PMMA)

I.2.4.1. Polystyrène (PS)

Le polystyrène est l'un des matériaux polymères les plus attractifs utilisés dans les domaines de la chimie (Figure I.6), des sciences biologiques et médicales et de l'industrie alimentaire en raison de ses excellentes propriétés chimiques et physiques, telles que la transparence, la non toxicité, la faible adsorption sur les grandes biomolécules et les petites molécules de médicament. Ils résistent modestement aux solutions acides et alcalines et aux solvants organiques et sont faciles à transformer en divers vaisseaux et rentables [12-14]. Le polystyrène (PS) est un polymère synthétique aromatique produit en millions de tonnes chaque année. Il a été signalé que 55 millions de tonnes de polystyrène ont été produites en 2013 [15].

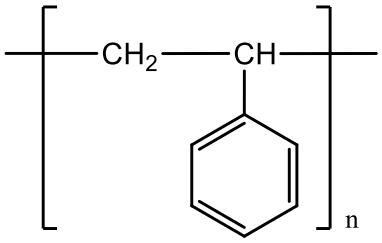


Figure I.6. Répétition d'une unité polystyrène (PS) [16].

I.2.4.1.1. Types de polystyrènes

Sur la base de la structure, le polystyrène peut être classé en trois formes (Figure I.7). Le polystyrène contenant tous les groupes phényles sur un côté est du mécanisme en zigzag de raboteuse appelé polystyrène **isotactique**. Si les groupes phényles sont distribués de manière aléatoire, il est appelé un polystyrène **atactique**. Le polystyrène contenant des groupes phényles sur des côtés alternés de la chaîne est décrit en tant que polystyrène **syndiotactique**, qui est très cristallin [17, 18].

I.2.4.1.2. Propriétés de polystyrène

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, car sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup de bonnes propriétés. Le polystyrène atactique est vitreux à température ambiante. La température de transition vitreuse pour des masses moléculaires élevées

est environ 100 °C. Sa masse volumique est égale à 1,06 g/cm^3 et la masse molaire du monomère (Styrène) est de 104 g/mole [20,21].

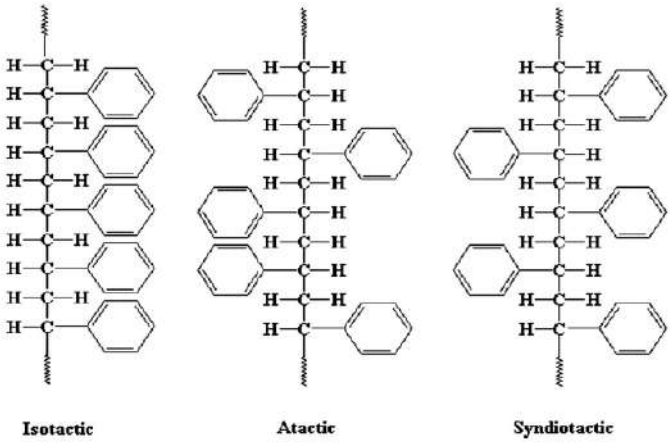


Figure I.7. Types de polystyrènes [19].

I.2.4.2. Polychlorure de vinyle (PVC)

Le poly (chlorure de vinyle) (Figure I.8), mieux connu sous le nom d'abréviation PVC, est l'un des plastiques les plus polyvalents [22]. C'est la troisième plus grande résine fabriquée par volume dans le monde entier [23]. Il se classe en troisième position après le polyéthylène parmi les cinq types de matières plastiques générales [24-26]. Il a été largement utilisé dans les industries, y compris l'architecture, l'électronique, le génie chimique, l'emballage, le transport [27-29].

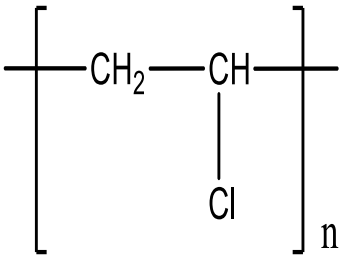


Figure I.8. Répétition d'une unité PVC : n le degré de polymérisation ; il est de rang de 500 à 3500 [30].

I.2.4.2.1. Origine du PVC et son développement ultérieur

La polymérisation du monomère du chlorure de vinyle est connue depuis 1872. Baumann a été le premier à produire du poly (chlorure de vinyle) par accident. Il a exposé VCM à la lumière du soleil et a obtenu un matériau solide blanc qui pourrait être chauffé à 130 °C sans décomposition [31]. Le poly (chlorure de vinyle) a été produit commercialement pendant 50 ans. Il a d'abord été

produit en Allemagne et aux USA au début des années 1930 (introduit en petites quantités dans différents types de produits), mais son utilisation extensive n'a pas commencé avant la guerre de 1939-1945. Des mélanges avec certains liquides organiques (plastifiants) produisant un matériau flexible ont trouvé une large application en tant que substitut de caoutchouc, en particulier dans les pays qui n'ont pas accès à l'approvisionnement en caoutchouc naturel. [32].

I.2.4.2.2. Propriétés de poly (chlorure de vinyle)

On distingue, habituellement le PVC non plastifié, qu'on appelle "PVC rigide", du PVC plastifié qui contient une grande quantité de plastifiant et qu'on appelle "PVC souple" [33]. Ces deux matériaux présentent des propriétés physiques et mécaniques différentes (voir tableau I.1).

Tableau I.1. Principales propriétés des différents types de PVC [32, 34].

Propriétés	**Unités**	**PVC rigide**	**PVC souple**
Masse volumique	g/cm^3	1.4	1.2 à 1.3
Cristallinité	%	15	< 7
Température de fusion	°C	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse*	°C	75 à 105	-40
Contrainte à la rupture	MPa	50	10 à 20
Allongement à la rupture	%	10 à 50	200 à 500

I.2.4.3. Polypropylène (PP)

Le Polypropylène est un polymère thermoplastique qui peut être fabriqué par polymérisation de molécules de propylène [35]. Le polypropylène a été découvert en 1954 et a gagné une forte popularité très rapidement en raison du fait que le PP a la plus faible densité parmi les matières plastiques de base. Le polypropylène est un polymère préparé catalytiquement à partir de propylène [36]. Le polypropylène est un polymère vinylique dans lequel chaque atome de carbone est lié à un groupe méthyle et peut être exprimé comme le montre la Figure I.9 [36].

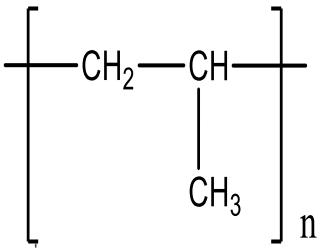


Figure I.9. Structure de l'unité d'un polypropylène [16].

I.2.4.3.1. Propriétés de polypropylène

Le polypropylène est attrayant pour les entreprises pétrochimiques en raison de ses grandes propriétés. Par exemple, le polypropylène est semi-rigide, translucide, avec une bonne résistance chimique, résistant, une bonne résistance à la fatigue et une bonne résistance à la chaleur. De plus, le PP a un haut point de ramollissement ou de transition vitreuse, une résistance élevée au stress de flexion, une faible absorption d'eau, une bonne résistance électrique, une stabilité dimensionnelle légère, une résistance aux chocs élevée et une propriété non toxique. Le tableau I.2 montre les propriétés de l'homo-polypropylène isotactique comme exemple [36, 37].

Tableau I.2. Propriétés de l'homo-polypropylène isotactique [35, 36].

Propriétés	**Unité**	**Valeurs**
Masse volumique	g/cm^3	0.91-094
Absorption d'eau, 24h	%	3200-5000
Élongation	%	3-700
Point de transition, Tg	°C	140-150
Point de fusion, T_f	°C	160-166

I.2.4.4. Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique de la famille de polyoléfines linéaires issues de la polymérisation radicalaire de l'éthylène (CH_2=CH_2) (voir Figure I.10) contenant uniquement des carbones hybridés de types sp^3 [38]. Sa molécule se présente sous forme de chaînes contenant 1000 à 2000 monomères. La formule chimique du polyéthylène est [39] :

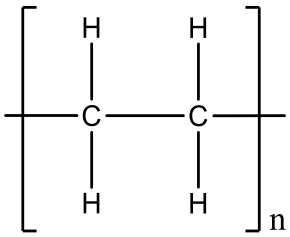


Figure I.10. Unité monomère du polyéthylène.

Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases [40, 41] :

- Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites.

On classe habituellement les PE selon leur masse volumique à 23 °C [33] :

- Le PE haute densité (PEHD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97. Sa cristallinité varie entre 60 et 80 %.
- Le PE moyenne densité (PEMD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. Sa cristallinité varie entre 40 et 60 %.
- Le PE basse densité (PEBD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935. Sa cristallinité est inférieure à 40 %

Les principales propriétés de ces trois types de PE sont répertoriées sur le Tableau I.3.

Tableau I.3. Principales propriétés des différents types de PE [42].

Propriétés	**Unités**	**PEBD**	**PEMD**	**PEHD**
Masse volumique	g/cm^3	0.915 à 0.935	0.93 à 0.945	0.945 à 0.97
Cristallinité	%	<40	40 à 60	60 à 80
Température de fusion	°C	105 à 115	-	118 à 146
Température de transition vitreuse*	°C	-133 à -103	-	-120
Contrainte à la rupture	MPa	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement rupture	%	150 à 1000	200 à 1200	20 à 1000

I.2.4.4.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le Polyéthylène basse densité a été découvert en 1933 par Fawcett et Gibson [43]. Ce matériau est constitué de chaînes macromoléculaires comprenant des ramifications latérales de longueurs variables [43]. La présence de ces ramifications dans la chaîne de polyéthylène influe sur

les propriétés physiques (densité, flexibilité, viscosité, etc.), et favorise l'initiation de l'oxydation [44]. La polymérisation du PEBD se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température comprise entre 100°C et 300°C. Différents catalyseurs sont employés, dont le premier est l'oxygène. Sa concentration est très importante. En effet, les rendements optimaux sont obtenus à environ 0.05% à 0.06%. Les autres catalyseurs sont les peroxydes organiques (tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxydebitertiaire de butyle), les alkyles métalliques et les composés azoïques [45]. Par la suite, le PEBD est extrudé avec incorporation éventuelle de quelques additifs du type antioxydant et mis sous forme de granulés utilisables directement dans l'industrie [46]. Grâce à sa structure non polaire, le PEBD possède de bonnes propriétés diélectriques. Pour cela il est utilisé comme un isolant dans la fabrication des câbles. La première tentative de son utilisation remonte à 1940 [47].

I.2.4.4.2. Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité dit aussi "basse pression" est obtenu par polymérisation sous des conditions moins sévères que celle du PEBD. La pression de polymérisation est inférieure à 50 bars et la température est voisine de 100°C. Sa densité est de 0.96g/cm^3 et son taux de cristallinité est de 93%. Sa température de fusion est comprise entre 130°C et 145°C [48,49]. Les chaînes du PEHD sont beaucoup plus alignées que celles du PEBD, ce qui explique la valeur élevée de sa densité.

I.2.4.5. Ethylène propylène diène monomère (EPDM)

Les élastomères, ou caoutchoucs, sont des polymères quasiment linéaires, avec des ponts occasionnels dans lesquels les liaisons secondaires ont déjà fondu à température ambiante. Les ponts fournissent au matériau une mémoire de sa forme initiale, qu'il retrouve lorsqu'on le décharge. Les caoutchoucs courants sont tous issus de la structure [50]. Les premiers élastomères synthétiques présentant une importance commerciale sont les polybutadiènes (1910-1914) et les polychloroprènes (1932-1933). Les élastomères à base d'éthylène et de propylène sont apparus en 1960. Parmi l'ensemble des caoutchoucs synthétiques, l'EPDM possède la croissance de production la plus rapide [51]. Ce sont des élastomères qui possèdent de nombreux avantages, car ils présentent une bonne résistance chimique vis-à-vis de nombreux facteurs environnementaux (oxygène, haute température, etc.). On retrouve notamment ce type de polymère dans l'industrie du câble [52].

I.2.4.6. Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un polymère thermoplastique, transparent et incolore, largement utilisé pour les applications optiques. Il est disponible dans le commerce sous forme de pastille et de feuille. Il possède des propriétés physiques modérées associées à un faible coût [53, 54]. Le PMMA est un polymère vitreux amorphe, avec une température de transition vitreuse de ~ 100 °C [55].

La structure de base du PMMA est la suivante (Figure I.11) :

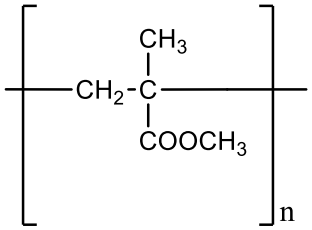


Figure I.11. Unité monomère du poly (méthacrylate de méthyle) [54].

I.2.4.6.1. Propriétés de poly (méthacrylate de méthyle)

Les propriétés exceptionnelles incluent la résistance aux intempéries et la résistance aux rayures. Les défauts les plus graves sont la faible résistance aux chocs et aux produits chimiques. Certaines propriétés typiques sont : température de transition vitreuse, Tg = 114 ° C; Température de fusion, non cristalline; Masse volumique amorphe à 25 °C = 1,17 g / cm^3 ; Poids moléculaire de l'unité de répétition = 100,12 g /mole [54]. Certaines caractéristiques détaillées sont illustrées dans le tableau I.4 [56].

Tableau I.4. Propriétés de base du PMMA [56].

Formule chimique	$(C_5O_2H_8)_n$
Masse molaire	Varie
Densité	1.18 g/cm^3
Point de fusion	160°C (320°F; 433K)
Indice de réfraction (nD)	1.4905 (à 589.3 nm)

I.3. Généralités sur le vieillissement des polymères

I.3.1. Principes du vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [57]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu, etc.) [58].

I.3.2. Classification des types de vieillissement

Il existe une grande variété de types de vieillissement polymère. Chacun est un phénomène complexe, mais décomposable en un ensemble de mécanismes élémentaires pouvant être interactifs : réactions chimiques, mouvements macromoléculaires, transport des molécules dans le polymère, changement de cristallinité, etc. Malheureusement, il n'existe pas de méthode entièrement satisfaisante pour leur classification, car les critères les plus rigoureux, en théorie, sont souvent ouverts à la critique dans la pratique. La méthode la plus simple et la plus acceptée consiste à distinguer deux principales familles vieillissantes en fonction de la nature des mécanismes impliqués [59] : physique ou chimique.

I.3.2.1. Vieillissement physique

Par convention, le vieillissement physique correspond à tout phénomène de vieillissement qui n'implique pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. Nous pouvons distinguer deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse [60] :

I.3.2.1.1. Processus physique sans transfert de masse

Le vieillissement physique sans transfert de masse pour lequel il n'y a pas d'échange de matière. Il s'agit en particulier du vieillissement sous contrainte mécanique et du phénomène de relaxation de contraintes (relaxation de volume et d'enthalpie, chocs thermiques, fissuration sous contrainte en milieu tensioactif, etc.) [51].

I.3.2.1.2. Processus physique avec transfert de masse

Le vieillissement physique avec transfert de masse consiste en une absorption ou désorption de matière par le matériau polymère (pénétration de solvants, migration d'adjuvants, etc.) [51].

I.3.2.2. Vieillissement chimique

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau (polymère ou ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend [59,61] :

I.3.2.2.1. Vieillissement thermochimique

Le vieillissement thermique conduit à une modification de la microstructure du matériau [62]. Sa cinétique dépend essentiellement de la température et de la composition de l'atmosphère. Il peut s'agir d'un vieillissement chimique ou physique, ou d'une combinaison des deux [59, 63].

I.3.2.2.2. Vieillissement photochimique

Le vieillissement photochimique résulte de l'interaction des polymères avec les rayons lumineux (en général, les radiations solaires UV). L'oxygène atmosphérique joue, en général, un rôle important (photo-oxydation). L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité [A]*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.

$$A + h\nu \rightarrow [A]^* \text{ avec } h\nu : \text{l'énergie du photon}$$

Généralement, les processus globaux de vieillissement photo-oxydative sont donnés dans la Figure I.12.

I.3.2.2.3. Vieillissement hydrolytique

Le vieillissement humide est dû à une interaction chimique ou physique du polymère avec de l'eau, cette dernière étant à l'état liquide ou à l'état de vapeur. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [59].

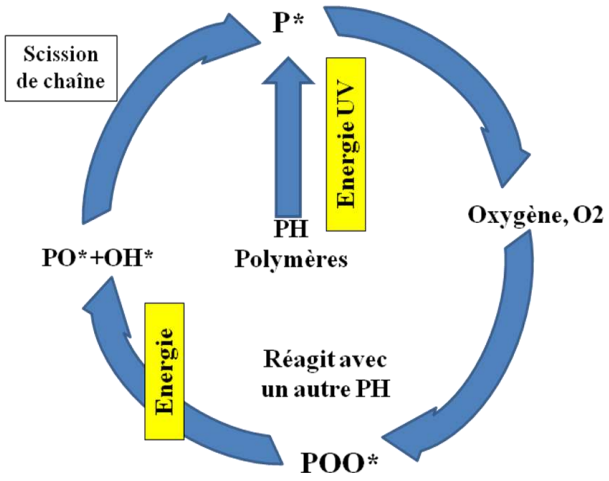


Figure I.12. Cycle de photo-oxydation pour les polymères [19].

I.3.2.2.4. Vieillissement radiochimique

Il est dû à l'interaction du polymère avec les rayons ionisants (γ, β, α, neutrons, etc.). L'oxygène atmosphérique peut jouer un rôle important, en particulier à un taux de dose très faible (radio-oxydation). Les conséquences de l'irradiation dépendent bien entendu du type de polymère considéré, mais aussi des mécanismes généraux considérés [64].

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaines (mécanochimique), etc.

I.3.3. Mécanismes de vieillissement photo-thermique des polymères

I.3.3.1. Mécanismes de vieillissement photochimique des polymères

La photo-oxydation est une réaction en chaine amorcée par le photon en présence d'oxygène. La cinétique de la photo-dégradation des matériaux polymères est déterminée par différents paramètres tels que la température, la pureté du polymère, l'épaisseur ou la section du matériau et la présence d'agents anti-UV [58].

Le mécanisme général de photo-oxydation des polymères est un mécanisme radicalaire [65-67]. Il se subdivise en trois parties : amorçage, propagation et terminaison (Figure I.13).

La plupart des polymères n'absorbent pas directement les rayonnements UV-visibles émis par le soleil, car leur spectre d'absorption est inférieur aux longueurs d'ondes émises par celui-ci. Le spectre d'émission de ce dernier débutant à 290 nm. C'est pourquoi, la phase d'initiation a lieu

en présence d'espèces ou plutôt de chromophores présents au sein du matériau absorbant ces rayonnements. Leurs provenances peuvent être multiples telles que les résidus de catalyseurs, les groupements conjugués sur une chaîne polymère suite à la mise en forme ou encore des défauts de structure [67, 69, 70]. Ces chromophores permettent la formation de radicaux qui amorcent le processus de photo-oxydation en arrachant un hydrogène de la chaîne polymérique. La deuxième étape fait intervenir l'oxygène qui après avoir diffusé à travers le matériau, réagit avec les radicaux pour former des hydroperoxydes (POOH). Ces hydroperoxydes étant thermiquement et photochimiquement instable, vont donner lieu à des radicaux alkoxyle ($PO^{\bullet}$) et hydroxyle ($HO^{\bullet}$), ce qui constitue l'étape de propagation. Après différentes possibilités de recombinaison, les radicaux présents vont aboutir à des produits stables tels que des aldéhydes, cétones ou acides identifiables par exemple par spectrométrie infrarouge. Au cours de ce processus, il peut y avoir des coupures de chaines et de la réticulation [71]. Le phénomène de photo-oxydation ne concerne que les couches superficielles des matériaux car il est régi d'une part par la diffusion de l'oxygène [70, 72] et d'autre part il est lié à la pénétration du rayonnement UV-visible [73].

Phase d'initiation

Polymère $\xrightarrow{\text{radicaux}}$ $P^{\bullet} + P^{\bullet}$

$P^{\bullet} + O_2 \rightarrow POO^{\bullet}$

$POO^{\bullet} + PH \rightarrow POOH + P^{\bullet}$

Propagation

$POOH \rightarrow PO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$

$PO^{\bullet} + PH \rightarrow POH + P^{\bullet}$

$PH + {}^{\bullet}OH \rightarrow P^{\bullet} + H_2O$

Terminaison

$P^{\bullet} + P^{\bullet}$

$P^{\bullet} + POO^{\bullet}$ } produits inactifs + O_2

$POO^{\bullet} + POO^{\bullet}$

Avec PH = polymère, $P^{\bullet}$ = radical alkyle de la chaîne polymérique, $PO^{\bullet}$ = radical alkoxyle, $POO^{\bullet}$ = radical peroxyde, POOH = hydroperoxyde, $OH^{\bullet}$ = radical hydroxyle.

Figure I.13. Mécanisme général du vieillissement photochimique [68].

I.3.3.2. Mécanismes de vieillissement thermochimique des polymères

La thermo-oxydation est aussi une réaction en chaine, similaire à la réaction de photo-oxydation mais diffère par la première étape puisque l'énergie nécessaire à l'amorçage n'est pas apportée par le photon mais par une chaleur en présence d'oxygène. Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes : amorçage, propagation et terminaison de la chaine [74]. La Figure I.14 représente le mécanise simplifié de la thermo-oxydation.

Amorçage

Polymère ou impureté $\rightarrow$ $P^{\bullet}$ (radicaux)

Propagation

$P^{\bullet} + O_2 \rightarrow POO^{\bullet}$

$POO^{\bullet} + PH \rightarrow POOH + P^{\bullet}$

Terminaison

$POO^{\bullet} + POO^{\bullet} \rightarrow$ produits inactifs

Divers mécanismes de terminaison sont possibles :

$POO^{\bullet} + POO^{\bullet} \rightarrow POOOOP$ (structures très instables)

$POOOOP \rightarrow PO^{\bullet} + PO^{\bullet} + O_2$

$PO^{\bullet} + PO^{\bullet} \rightarrow POOP$ (combinaison)

Ou $P''HO^{\bullet} + P'O^{\bullet} \rightarrow P''=O + P'$-OH (dismutation)

Figure I.14. Mécanisme simplifié le vieillissement thermochimique [75].

Le vieillissement des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène et +/- UV) suit des processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées telles que les alcools, les cétones et les acides carboxyliques.

I.4. Stabilisation des polymères

Les polymères de grande diffusion sont instables. Leur instabilité se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machines de transformation ou dans les conditions d'utilisation, sous l'action d'agressions thermiques, lumineuses, ou chimiques qui altèrent leurs

propriétés. Ceci implique que tous les efforts doivent être orientés vers l'absorption de cette énergie, pour inhiber ou retarder les réactions responsables de dégradations des polymères.

Les adjuvants spécifiques sont sélectionnés en fonction de :

a) Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments etc.) et de leurs permanences.

b) Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent, et de leurs utilisations à long terme (cas des stabilisants, des lubrifiants, etc.).

I.4.1. Stabilisants

Les stabilisants sont des substances chimiques qui sont ajoutés au polymère en de très petites quantités, généralement autour de 1 à 2% en poids [74]. Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule, et sont capables de piéger les radicaux libres émergents ou les produits intermédiaire instables tels que les hydroperoxydes et des les transformer en produits finaux stables [76].

On distingue deux principaux types de stabilisants : Les antioxydants et les stabilisateurs ultraviolets.

I.4.1.1. Antioxydants

Les antioxydants permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères, mais aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydroperoxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxydes pour donner des hydroperoxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en les transformant en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires [76].

I.4.1.2. Stabilisateurs ultraviolets

Il est bien connu que tous les plastiques couramment utilisés se dégradent sous l'influence de la lumière du soleil. C'est pourquoi la photostabilité des polymères est l'une des considérations les plus importantes pour l'application [19, 77].

Les stabilisateurs ultraviolets sont des additifs pour les plastiques et autres matériaux polymères qui empêchent la photodégradation ou la photoréticulation provoquée par la lumière ultraviolette. L'absorbeur UV et le filtre fonctionnent en absorbant le rayonnement UV incident, l'empêchant d'atteindre la masse du polymère et convertissant l'énergie ainsi acquise en une forme moins dommageable comme la chaleur, ou ils peuvent agir comme rayonnement réfléchissant ou diffusant (de préférence le revêtement) [78] sur la surface du polymère, retardant ainsi la décoloration et la délamination.

Un inconvénient important des absorbeurs UV est le fait qu'ils ont besoin d'une certaine profondeur d'absorption (épaisseur de l'article) pour fournir une bonne protection à un polymère. Par conséquent, la protection des surfaces en polymère des articles minces tels que des films ou des fibres est seulement modérée [79].

La quantité d'un absorbeur nécessaire pour assurer une protection économique dans un plastique est régie par plusieurs facteurs tels que :

- Épaisseur du plastique
- Tolérance de couleur
- Effet de la forte concentration d'absorbant dans les plastiques
- Compatibilité de l'absorbeur dans le plastique

Les stabilisants UV les plus courants sont les absorbeurs d'UV et les écrans de protection contre la lumière, les extincteurs, les décomposeurs d'hydroperoxyde, les capteurs de radicaux libres et l'oxygène singulet ($^1O_2$). Les stabilisateurs ultraviolets peuvent être classés en fonction de leurs mécanismes d'action dans le processus de photostabilisation en [19] :

- Absorbeurs d'UV et écrans de lumière
- Quenchers
- Les décomposeurs d'hydroperoxyde
- Les charognards radicaux
- Quenchers d'oxygène singulet ($^1O_2$)

Le stabilisateur UV peut être classé en fonction de sa nature chimique en [80] :

- Pigments
- Chélates métalliques
- Noir de carbone

- Salicylates
- Salicylanilides
- Hydroxyphénylbenzotriazoles (Figure I.15) (a)
- Hydroxybenzophénones (Figure I.15) (b)

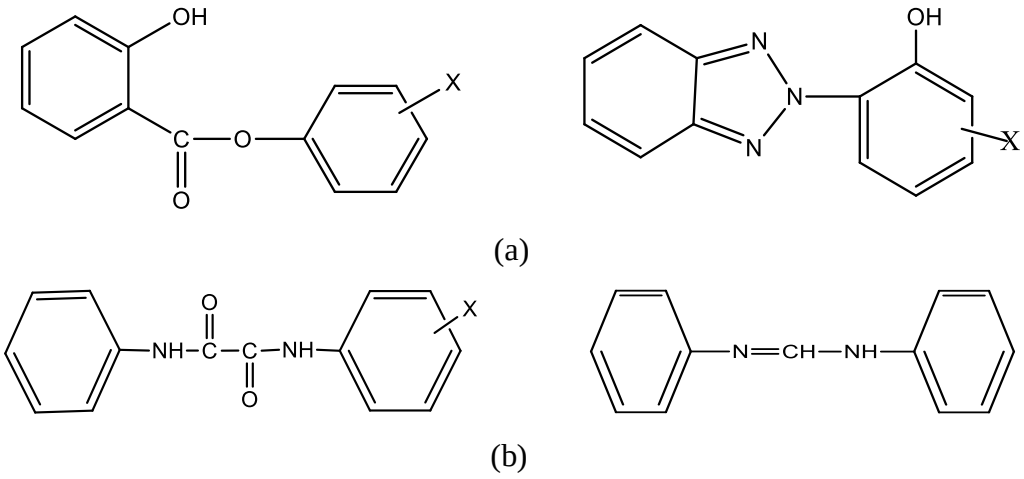


Figure I.15. Quelques absorbeurs d'UV phénoliques et non phénoliques ; Hydroxy phényl benzoate hydroxyphénylbenzotriazoles et oxanilide [81].

I.4.1.2.1. Absorbeurs UV

Les absorbeurs UV sont des composés incolores caractérisés par des coefficients d'extinction élevés dans le domaine spectral de 300 à 400 nm. Dispersés dans la matrice polymères, le mécanisme de protection des absorbeurs UV est basé sur sa transformation en un état excité, après l'absorbation de la lumière, qui par des processus intramoléculaires rapides, est désactivé et remis dans son état d'origine, sans provoquer des réactions photo-oxydantes nuisibles à la matrice. Les hydroxy-benzophénones et hydroxyle phényle benzotriazol (Figure I.16) sont les plus largement étudiés [82-85], ils possèdent une liaison hydrogène intermoléculaire.

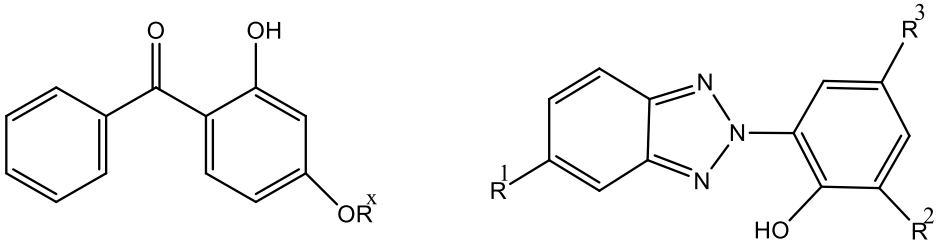


Figure I.16. Structure des hydro-benzophénones (avec R^X = H ou CH_3 à $C_{12}H_{25}$) et hydroxy-phényle benzotriazol (avec R^1 =H ou Cl, R^2= H ou alkyle, R^3 = CH_3 à C_8H_{17}) [74].

L'inconvénient majeures des absorbeurs UV, est la nécessite d'une certaine profondeur d'absorption pour bien protéger le plastique. La protection à la surface d'un film est modérée.

I.4.1.2.2. Pigments

Les pigments sont insolubles, minéraux ou organiques et organométalliques composés de structure complexe, tels que [86, 87] :

- Le métal en poudre (aluminium) est un excellent réflecteur aux UV lumière.
- Fe_2O_3, Fe_3O_4, ZnO, TiO, etc., sont un excellent filtre UV pour pigment inorganique.
- Pigments organiques tels que les azo et anthraquénones bonne absorption de la lumière UV.

Les pigments utilisés comme additifs sont incorporés dans les polymères, les revêtements, encres, etc. pour :

- Une réduction des coûts.
- Un renforcement.
- Un durcissement.
- Améliorer la résistance au glissement et au dérapage.
- Donner un effet de couleur.
- La stabilité au stockage.

I.4.1.2.3. Noirs de carbone

Le noir de carbone est l'un des plus efficaces et des plus répandus absorbeurs de lumière. Il se compose de très fines particules fusionnées pour former des agrégats primaires. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique (Figure I.17) [88].



Figure I.17. Vue en coupe d'une particule de noir de carbone [88].

Le noir de carbone contient différents groupes fonctionnels tels que carbonyle, hydroxyle, quinone, éther, etc.

Le noir de carbone absorbe les rayons UV plus efficacement que les pigments colorés conventionnels. C'est un stabilisant de la lumière efficace pour les polymères [89] tel que le polyéthylène. Son efficacité élevée en tant que stabilisant à la lumière est probablement due à sa capacité à agir en tant que filtres internes du rayonnement UV et en tant que piégeurs de radicaux, car de nombreux noirs de carbone contiennent des radicaux stables, [90], et des extincteurs d'états de polymères, singulets et triplés. L'efficacité des noirs de carbone dépend du type de noir de carbone, de la taille des particules et du degré de dispersion dans la phase polymère. Ainsi, l'efficacité de la stabilisation UV du noir de carbone augmente à mesure que la taille des particules diminue. Une concentration optimale de noir de carbone est de 3 à 5%. Plus élevée que cette concentration, le polymère perd sa résistance à la traction et ses autres propriétés mécaniques [88].

I.4.1.2.4. Quencheurs

Les quencheurs désactivent les états excités (singulet et / ou triplet) des groupes chromophores dans les polymères avant que la scission des liaisons puisse se produire selon deux méthodes [91] :

1. Processus de transfert d'énergie
2. Désactivation chimique et / ou physique

Les groupes les plus importants et le plus étudiés sont les chélates de nickel [92, 93], tels que ceux représentés sur la Figure I.18. L'absorption des chélates de nickel dans la région de 300 à 400 nm est faible, mais leurs contributions à la stabilité à la lumière des polymères peuvent être importantes.

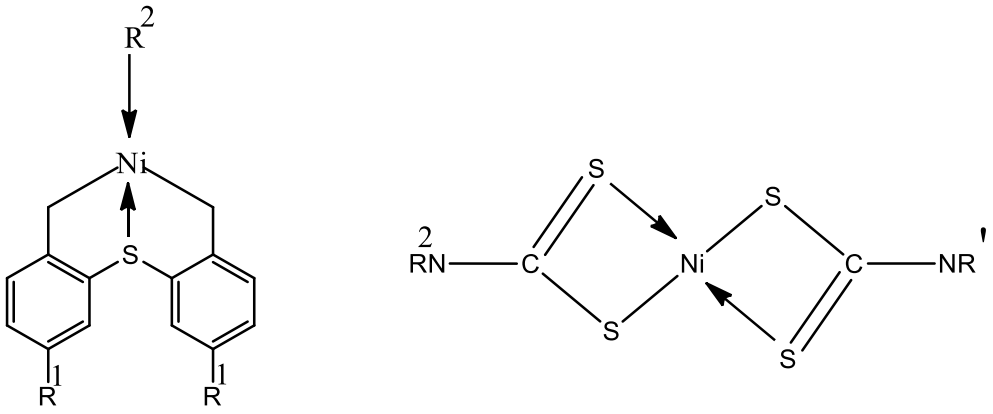


Figure I.18. Exemple de structure de Quencheur Nichel [74].

I.4.1.2.5. Décomposeur d'hydroperoxyde

Ces composés fonctionnent en réagissant directement avec de l'hydroperoxyde polymère (ROOH). La décomposition de l'hydroperoxyde polymère en dérivés non radicalaires a été démontrée pour la première fois par Carlsson, D. J **et al.** [94]. De nombreux complexes métalliques de ligands contenant du soufre, tels que le dialkylthiocarbonate et le dialkylthiophosphate, non seulement décomposent l'hydroxyde dans un film de PE, mais sont également efficaces pour la stabilisation contre les UV (comme absorbeurs d'UV et excipient à l'état excité). En règle générale, il existe trois groupes de composés qui fonctionnent selon un processus bien distinct, [95].

Les composés appartenant à ce type sont les phosphites organiques et certains chélates de nickel. Ils fonctionnent en réduisant l'hydroperoxyde de manière stoechiométrique, comme le montre la Figure I.19.

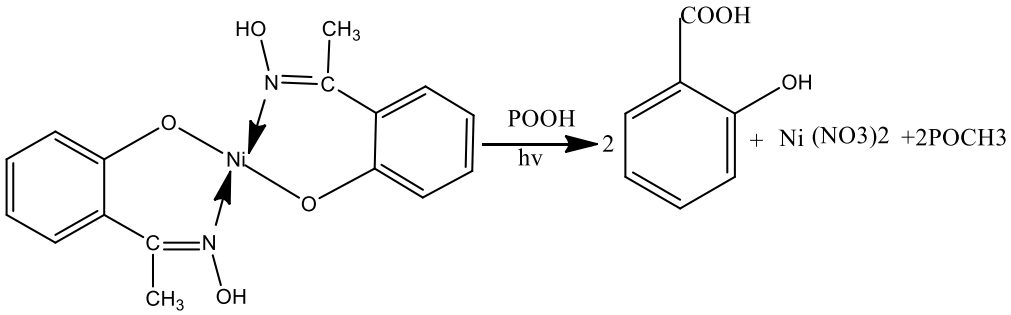


Figure I.19. Exemple de décomposeur d'hydroperoxyde [19].

I.4.1.2.6. Décomposeur peroxyde d'amine encombré

Les stabilisants à la lumière d'amines encombrés (HALS) se sont avérés remarquablement efficaces pour le piégeage des radicaux et la décomposition de l'hydroperoxyde. C'est l'un des photostabilisants les plus efficaces pour les polymères et ont été utilisés dans un grand nombre de polymères du commerce. Ils sont efficaces et rentables dans de nombreuses applications, malgré leurs prix élevés.

Le mécanisme de l'activité (HALS) comprend le balayage de Ṙ, ROO et la désactivation des hydroperoxydes (ROOH) et des peracides, qui sont basés sur un complexe de transformations chimiques.

Le nitroxyde, intermédiaire clé formé à partir de (HALS), a tendance à piéger les groupes alkyles et à former des groupes hydroxylamines OF-alkyliques [96]. Par conséquent, les HALS de structures différentes sont capables de s'inter-convertir dans les voies cycliques, détruisant les

espèces susceptibles de conduire à la dégradation du polymère et recouvrant les espèces protégeant le polymère contre la dégradation. Le composé modèle pour HALS), lors de l'irradiation UV en présence d'oxygène (air) et de radicaux (•), produit des radicaux pipéridinoxy encombrés selon la réaction (1) [97] : les radicaux pipérindoxy réagissent avec les radicaux alkyle (Ṙ) pour donner une hydroxypipéridine substituée, comme indiqué dans la réaction (2) de la Figure I.20.

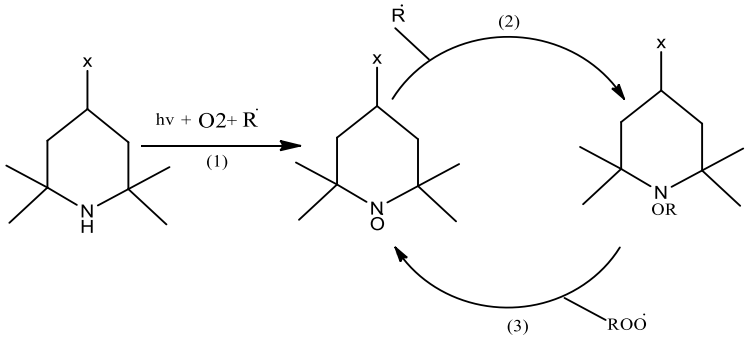


Figure I.20. Cycle général de protection d'un polymère contre la dégradation par HALS [98].

Car la réaction du nitroxyle avec (POOH) précède via la formation d'un intermédiaire (hydroxylamine) qui réagit avec (PO•) pour générer le nitroxyle en tant que réaction (3) comme sur la Figure I.19.

Récemment, différents types de stabilisants à la lumière à base d'amines encombrées ont été synthétisés afin d'améliorer la compatibilité de l'additif avec le polymère et d'améliorer la rétention à long terme lors du vieillissement du polystyrène.

I.5. Conclusion

Le vieillissement d'un polymère sous l'impact des diverses agressions qu'il peut subir dans son environnement d'usage constitue généralement une limitation sévère à son utilisation. On peut facilement imaginer les conséquences que la dégradation des propriétés fonctionnelles du matériau peut avoir, non seulement en termes économiques, mais également en termes de sécurité des biens ou des personnes. Il est donc primordial de comprendre d'une part la dégradation et d'autre part ses manifestations.

Parallèlement, il faut pouvoir offrir des critères fiables de prévision de durée de vie du matériau polymère. Cet exercice difficile requiert un investissement important qui s'exprime en termes de recherche fondamentale.

La modélisation du vieillissement photo-thermique du matériau polymère utilisant une approche d'intelligence artificielle comme les réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la simulation et la prédiction de performance des systèmes est devenue de plus en plus importante au cours de ces dernières années à cause de leurs robustesses et leurs capacités de traiter les relations complexes non linéaires. Cette méthode d'intelligence est abordée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

[1] P.-O. Bussière, B. Mailhot, A. Rivaton et J.-L. Gardette. (2007). Etude de l'impact de l'évolution de la structure chimique sur les propriétés physiques de polymères soumis au vieillissement photochimique. Prix du Jeune Chercheur de Clermont-Ferrand.

[2] Combette, P. (2005). Physique des polymères. vol. 1, structure, fabrication et emploi.

[3] Kurz, W., Mercier, J. P., & Zambelli, G. (1991). Introduction à la Science des Matériaux, volume 1 of Traité des Matériaux. *Presses Polythechniques et Universitaires Romandes*.

[4] Seyni, A. (2008). Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage. Thèse de doctorat. INPT. Université de Toulouse. France

[5] Guerira, B. (2016). Contribution dans l'exploration des phénomènes viscoélastique des composites thermoplastiques. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra. Algérie.

[6] Jouenne, S. (2005). Structuration et renforcement du polystyrène par des copolymères styrène/butadiène à gradient de composition. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. France.

[7] Chassanieux, C., Lefebvre, H., & Pascual, S. (2008). L'indispensable en Polymères. Editions Bréal.

[8] Dali-Youcef, B. (2012). Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes. Thèse de doctorat. Universite Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Algérie.

[9] Combette, P., & Ernoult, I. (2005). Physique des polymères : Propriétés mécaniques. Presses inter Polytechnique.

[10] Verdu, J. (1993). Structures macromoléculaires tridimensionnelles. Ed. Techniques Ingénieur.

[11] Merad, L. (2010). Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz. France.

[12] Meenakshi, P., Noorjahan, S. E., Rajini, R., Venkateswarlu, U., Rose, C., & Sastry, T. P. (2002). Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS. *Bulletin of Materials Science*, 25(1), 25-29.

[13] Yousif, E., Hameed, A., Salih, N., Salimon, J., & Abdullah, B. M. (2013). New photostabilizers for polystyrene based on 2, 3-dihydro-(5-mercapto-1, 3, 4-oxadiazol-2-yl)-phenyl-2-(substituted)-1, 3, 4-oxazepine-4, 7-dione compounds. *SpringerPlus*, 2(1), 104.

[14] Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2012). New stabilizers for polystyrene based on 2-thioacetic acid benzothiazol complexes. *Journal of applied polymer Science*, 125(3), 1922-1927.

[15] Ali, G., El-Hiti, G., Tomi, I., Haddad, R., Al-Qaisi, A., & Yousif, E. (2016). Photostability and performance of polystyrene films containing 1, 2, 4-triazole-3-thiol ring system Schiff bases. *Molecules*, 21(12), 1699.

[16] Ruoko, T. P. J. (2012). UV-light induced degradation of polypropylene and polystyrene–a spectroscopic and DSC study.

[17] Saitoh, A., Amutharani, D., Yamamoto, Y., Tsujita, Y., Yoshimizu, H., & Okamoto, S. (2003). Structure and properties of the mesophase of syndiotactic polystyrene IV. Release of guest molecules from δ form of syndiotactic polystyrene by time resolved FT-IR and WAXD measurement. *Polymer journal*, 35(11), 868.

[18] Gupper, A., & Kazarian, S. G. (2005). Study of solvent diffusion and solvent-induced crystallization in syndiotactic polystyrene using FT-IR spectroscopy and imaging. *Macromolecules*, 38(6), 2327-2332.

[19] Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. *SpringerPlus*, 2(1), 398.

[20] Brandrup, J., Immergut, E. H., & Grulke, E. A. (1989). Solution properties. Polymer Handbook, 4th edition (John Wiley & Sons, New York, 1999).

[21] Mark, J. E. (Ed.). (2007). Physical properties of polymers handbook (Vol. 1076, p. 825). New York: Springer.

[22] Yousif, E., Salimon, J., Salih, N., Jawad, A., & Win, Y. F. (2016). New stabilizers for PVC based on some diorganotin (IV) complexes with benzamidoleucine. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1394-S1401.

[23] Yousif, E., Abdallh, M., Hashim, H., Salih, N., Salimon, J., Abdullah, B. M., & Win, Y. F. (2013). Optical properties of pure and modified poly (vinyl chloride). *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 4.

[24] Yousif, E., Haddad, R., Yahya, B. H., Aizad, S., Abidin, N. Z., Omar, H., ... & Zubairi, S. I. (2016). Induced photodegradation effect on the functionalized FE (III) complex additive-poly (Vinyl Chloride) thin film. *Jurnal Teknologi*, 78(7).

[25] Morsy, M. A., & Shwehdi, M. H. (2006). Electron spin resonance spectral study of PVC and XLPE insulation materials and their life time analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63(3), 624-630.

[26] Al-khateb, E. I., Ahmed, A. A., & Alsamarrai, K. F. (2015). A Study of Photostability of PVC in Presence of Some Organic Compounds. *Journal of Iraqi Industrial Research*, 2(2), 1-9.

[27] Zhang, X., Zhao, T., Pi, H., & Guo, S. (2010). Mechanochemical preparation of a novel polymeric photostabilizer for poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 116(5), 3079-3086.

[28] Shi, W., Zhang, J., Shi, X. M., & Jiang, G. D. (2008). Different photodegradation processes of PVC with different average degrees of polymerization. *Journal of applied polymer science*, 107(1), 528-540.

[29] Ali, M., El-Hiti, G., & Yousif, E. (2016). Photostabilizing efficiency of poly (vinyl chloride) in the presence of organotin (IV) complexes as photostabilizers. *Molecules*, 21(9), 1151.

[30] Boukezzi, L. (2007). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique. Algérie.

[31] Abbas, H. (2008). photostabilization of poly (vinyl) chloride by bis (2-amino acetate benzothiazole) complexes. Thèse de doctorat. Al Nahrain University. Iraq.

[32] Yousif, E., & Hasan, A. (2015). Photostabilization of poly (vinyl chloride)–Still on the run. *Journal of Taibah University for Science*, 9(4), 421-448.

[33] Mkacher, I. (2012). Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat. Université d'Arts et Métiers Paris Tech. France.

[34] Iroh, J. O., & Mark, J. (1999). Poly (epsilon-caprolactone). Polymer data handbook. Oxford University Press, New York.

[35] Shubhra, Q. T., & Alam, A. K. M. M. (2011). Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced polypropylene composites: A comparative study. *Radiation Physics and Chemistry*, 80 (11), 1228-1232.

[36] Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *American Journal of Polymer Science*, 6(1), 1-11.

[37] Shubhra, Q. T., Alam, A. K. M. M., & Quaiyyum, M. A. (2013). Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *Journal of thermoplastic composite materials*, 26 (3), 362-391.

[38] Volke-Sepúlveda, T., Favela-Torres, E., Manzur-Guzmán, A., Limón-González, M., & Trejo-Quintero, G. (1999). Microbial degradation of thermo-oxidized low-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 73(8), 1435-1440.

[39] Amborski, L. E. (1962). Structural dependence of the electrical conductivity of polyethylene terephthalate. *Journal of Polymer Science*, 62(174), 331-346.

[40] Barlow, A. (1991). The chemistry of polyethylene insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 7(1), 8-19.

[41] Boudou, L., & Guastavino, J. (2002). Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(13), 1555.

[42] Carrega, M., & Agassant, J. F. (2007). Matériaux polymères. Dunod.

[43] Yacine, C., & Bilal, B. (2018). Effets du vieillissement thermique sur les caractéristiques du polyéthylène basse densité (PEBD). Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Algérie.

[44] Barlow, A. (1991). The chemistry of polyethylene insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 7(1), 8-19.

[45] Miles, D. C., & Briston, J. H. (1968). Technologie des polymères.

[46] Demay, J. C., & Bobo, J. C. (1976). Câbles haute tension, Matériaux pour câbles haute tension à isolation Polyéthylène ou Polyéthylène Réticulé Chimiquement. *RGE Revue Générale d'Electricité*, 85(9), 731-736.

[47] Zaibet, W. (2018). Composition chimique et activité biologique des huiles essentielles de Daucus aureus (Desf) et de Reutera lutea (Desf.) Maire, et leur application comme agents antimicrobiens dans le polyéthylène basse densité (PEBD). Thèse de doctorat. Universite Ferhat Abbas-Setif-1 UFAS Stif. Algérie.

[48] Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J., & Decroly, P. (2001). Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques (Vol. 14). PPUR presses polytechniques.

[49] Han, S. O., Lee, D. W., & Han, O. H. (1999). Thermal degradation of cross linked high density polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 63(2), 237-243.

[50] Bouguedad, D. (2010). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. Algérie.

[51] Ben Hassine, M. (2013). Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM. France.

[52] Bannouf, W. (2014). Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM. France.

[53] Thomas, P., Ravindran, R. E., & Varma, K. B. R. (2014). Fabrication and characterization of poly (methyl methacrylate)/CaCu3Ti4O12 composites. *Polymer Engineering & Science*, 54(3), 551-558.

[54] Cheremisinoff, N. P. (2001). Condensed encyclopedia of polymer engineering terms. Butterworth-Heinemann.

[55] Placido, A. J. (2010). Characterization of poly (methyl methacrylate based nanocomposites enhanced with carbon nanotubes.

[56] Zhou, T., & Yan, J. (2017). Glass molding process for microstructures. In Microfabrication and Precision Engineering (pp. 213-262). Woodhead Publishing.

[57] Verdu, J. (1984). Vieillissement des plastiques', AFNOR Technique. Eyrolles.

[58] El Aidani, R. (2012). Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. Thèse de doctorat. École de technologie supérieure Université de Québec. Canada.

[59] Colin, X., Teyssedre, G., & Fois, M. (2011). Ageing and degradation of multiphase polymer systems. *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 797-841.

[60] Boukezzi, L. (2007). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique. Algérie.

[61] Verdu, J. (2002). Différents types de vieillissement chimique des plastiques. Ed. Techniques Ingénieur.

[62] Tcharkhtchi, A., Farzaneh, S., Abdallah-Elhirtsi, S., Esmaeillou, B., Nony, F., & Baron, A. (2014). Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(7), 571-584.

[63] Pearce, E. M. (1997). Thermal characterization of polymeric materials (second edition), edited by Edith A. Turi, Academic Press, San Diego, CA, 1997, 2420 pp. Price: $375.00. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35(12), 2535-2537.

[64] Vignoud, L. (2001). Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. France.

[65] Gijsman, P., Meijers, G., & Vitarelli, G. (1999). Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3), 433-441.

[66] Hoekstra, H. D., Spoormaker, J. L., Breen, J., Audouin, L., & Verdu, J. (1995). UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, 49(2), 251-262.

[67] Boutamdja, M. (2006). Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV: le 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone. Thèse de doctorat. Université de Batna 1-Hadj Lakhder. Algérie.

[68] Mertz, G. (2011). Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillissement. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. France.

[69] Saron, C., Zulli, F., Giordano, M., & Felisberti, M. I. (2006). Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate. *Polymer degradation and stability*, 91(12), 3301-3311.

[70] Dos Santos, K. A. M., Suarez, P. A. Z., & Rubim, J. C. (2005). Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. *Polymer degradation and stability*, 90(1), 34-43.

[71] Bussière, P. O., Gardette, J. L., Lacoste, J., & Baba, M. (2005). Characterization of photodegradation of polybutadiene and polyisoprene: chronology of crosslinking and chain-scission. *Polymer degradation and stability*, 88(2), 182-188.

[72] Collell, E. (1968). Physiological and pathophysiological aspects of ceramide. *Journal of the Chemical Society*, 90, 1012-1019.

[73] Mailhot, B., Bussière, P. O., Rivaton, A., Morlat-Thérias, S., & Gardette, J. L. (2004). Depth Profiling by AFM Nanoindentations and Micro-FTIR Spectroscopy for the Study of Polymer Ageing. *Macromolecular rapid communications*, 25(2), 436-440.

[74] Diouf-Lewis, A. (2017). Elaboration et évaluation d'additifs verts pour polymères et composites respectueux de l'environnement. Thèse de doctorat. Université Clermont Auvergne. France.

[75] Běhálek, L., Habr, J., Seidl, M., Lenfeld, P., & Boruvka, M. (2016). Thermal degradation of the thermoplastic Elastomers during the injection Moulding process. In Materials Science Forum (Vol. 862, pp. 148-155). Trans Tech Publications.

[76] Zaki, O. (2008). Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. France.

[77] Ruoko, T. P. J. (2012). UV-light induced degradation of polypropylene and polystyrene–a spectroscopic and DSC study.

[78] Decker, C., & Biry, S. (1996). Light stabilisation of polymers by radiation-cured acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 29(1-4), 81-87.

[79] Gugumus, F., Gachter, R., & Muller, H. (1987). Plastics additives, 2nd edn. Hanser, Munich, pp 97–185.

[80] Rabek, J. F. (1987). Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: Theory and Applications. John Wiley & Sons.

[81] Mohamed, R. R. (2014). Photostabilization of Polymers. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, 1-10.

[82] Allen, N. S., Edge, M., He, J., Chen, W., Kikkawa, K., & Minagawa, M. (1993). Thermal and photooxidative behaviour of 2-hydroxybenzophenone stabilisers in polyolefin films: Effect of 4-butoxy-4-amino-tetramethylpiperidine substitution. *Polymer degradation and stability*, 42(3), 293-306.

[83] Allen, N. S., Edge, M., He, J., Chen, W., Kikkawa, K., & Minagawa, M. (1994). Effect of processing on the thermal and photooxidative behaviour of 2-hydroxybenzophenone stabilisers in polyolefin films: Influence of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine substitution. *Polymer degradation and stability*, 44(1), 99-105.

[84] Allen, N. S., Edge, M., Rahman, A., Chen, W., Shah, M., Holdsworth, D., & Sasaki, M. (1994). Thermal and photooxidative stabilisation behaviour of 4-naphthyl esters of 2-hydroxybenzophenone and 3, 5-di-tert-butylphenol in polyolefin films. *Polymer degradation and stability*, 44(2), 249-255.

[85] Allen, N. S., Haque, E., Howells, E. M., Kikkawa, K., & Minagawa, M. (1992). Synthesis and thermal and photooxidative behaviour of 1, n-bis (3-hydroxy-4-benzoylphenoxy) alkanes in polyolefin films. *Polymer degradation and stability*, 35(1), 23-32.

[86] Yousif, E. (2010). Photostabilization of PVC by inorganic complexes. LAP LAMBERT academic publishing.

[87] Yousif, E. (2012). Photostabilization of thermoplastic polymers. Lambert Academic Publishing, Germany.

[88] Hassar, M. (2013). Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites: application au blindage électromagnétique. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne. France.

[89] Winslow, F. H., Matreyek, W., & Trozzolo, A. M. (1969). Particle size distribution and morphology of in situ suspension polymerized toner. *American Chemical Society Polymer Prepr*, 10, 1271.

[90] Szwarc, M. (1956). The action of carbon black in stabilizing polymeric materials. *Journal of Polymer Science*, 19(93), 589-590.

[91] Wiles, D. M., & Carlsson, D. J. (1980). Photostabilisation mechanisms in polymers: A review. *Polymer degradation and stability*, 3(1), 61-72.

[92] Briggs, P. J., & McKellar, J. F. (1968). Mechanism of photostabilization of polypropylene by nickel oxime chelates. *Journal of Applied Polymer Science*, 12(8), 1825-1833.

[93] Harper, D. J., & McKellar, J. F. (1974). Photostabilizing effect of Ni (II) chelates in polymers. I. Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 18(4), 1233-1238.

[94] Carlsson, D. J., Grattan, D. W., Suprunchuk, T., & Wiles, D. M. (1978). The photodegradation of polypropylene. IV. UV stabilizer decomposition. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(8), 2217-2228.

[95] Aliwi, S. M., AL-Ani, R. R., & Awad, D. A. J. (2001). Photostabilization of polystyrene films by Nickel and Copper tetradentate Shiff base complexes. *Iraqi journal polymer*, 5(1), 15-30.

[96] Bagheri, R., Chakraborty, K. B., & Scott, G. (1982). Mechanisms of antioxidant action: Behaviour of a hindered piperidine and related oxidation products during processing and photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 4(1), 1-16.

[97] Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2011). Photostability of poly (vinyl chloride): Still on the run. VDM Publishing.

[98] Willis, P. B. (1984). Investigation of test method material properties and processes for solar cell in capsulation.

CHAPITRE II.

Etat de l'art sur la modélisation de la photo-thermo vieillissement

II.1. Introduction

Une revue sur la littérature est considérée comme une pierre angulaire dans la recherche scientifique. Il permet aux chercheurs de tirer profit des connaissances antérieures accumulées par le passé pour être un point de départ pour leurs études. Ils ne peuvent en aucun cas faire un travail sans s'imprégner des problèmes qui ont une relation directe ou indirecte sur le cas à étudier. Au contraire, chercher à intégrer les idées, les théories et les hypothèses préalables avec la connaissance actuelle nous a conduit forcément à des résultats intéressants. Une revue attentive donne également au chercheur une compréhension de la méthode de recherche qui se réfère à la manière et à l'étude à mener. Elle aide le chercheur à connaître les outils et les instruments qui se sont avérés utiles. Elle fournit une preuve de la connaissance du chercheur dans le champ d'investigations et aussi elle va l'aider dans l'évolution de nouvelles idées et la construction de nouvelles approches du problème. L'avantage de la documentation connexe donne aussi un aperçu sur les méthodes statistiques à travers lesquelles la validité des résultats doit être établie.

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique qui a été scindé en trois parties. Dans la première, on parlera de la relation quantitative structure propriété (QSPR) (les méthodes d'apprentissage statistiques "la régression linéaire multiple et les réseaux de neurones artificiels"). On passera dans la deuxième partie en revue les différents travaux ayant porté sur la modélisation du vieillissement photo-thermique des polymères. La troisième partie a été consacrée à une revue des travaux de la prédiction des propriétés des polymères par les modèles QSPR. Une conclusion clôturera ce chapitre et sera une synthèse par laquelle on justifiera le choix du thème de cette thèse.

II.2 Relations quantitatives structures propriétés (QSPR)

II.2.1. Définition

La méthode QSPR est basée sur l'hypothèse que la propriété d'un composé chimique est liée à sa structure. Plus précisément, cette approche affirme que la propriété et la structure d'un composé chimique sont liées par un certain algorithme mathématique, comme stipulé par le postulat de base "les composés chimiques similaires ont des activités similaires". De plus, lorsque les paramètres moléculaires sont exprimés par des chiffres, on peut proposer une relation mathématique, ou relation quantitative structure propriété, entre les deux [1].

II.2.2. Principe

Le principe d'une étude RQSP (Figure II.1) consiste à trouver une relation mathématique reliant de manière quantitative une propriété (mesurée pour une série de composés similaires dans les mêmes conditions expérimentales) avec des descripteurs moléculaires à l'aide des méthodes statistiques. L'objectif de ces études est d'analyser les données structurales afin de détecter les facteurs déterminants pour la propriété étudiée. Pour ce faire, différents types de méthodes statistiques peuvent être employés (voir plus loin : les méthodes statistiques).

L'expression mathématique obtenue peut alors être utilisée comme moyen prédictif de la propriété étudiée pour de nouvelles molécules ou des molécules pour lesquelles les données expérimentales ne sont pas disponibles.

Ceci peut être traduit par l'équation suivante :

Propriétés = f (descripteurs moléculaires).

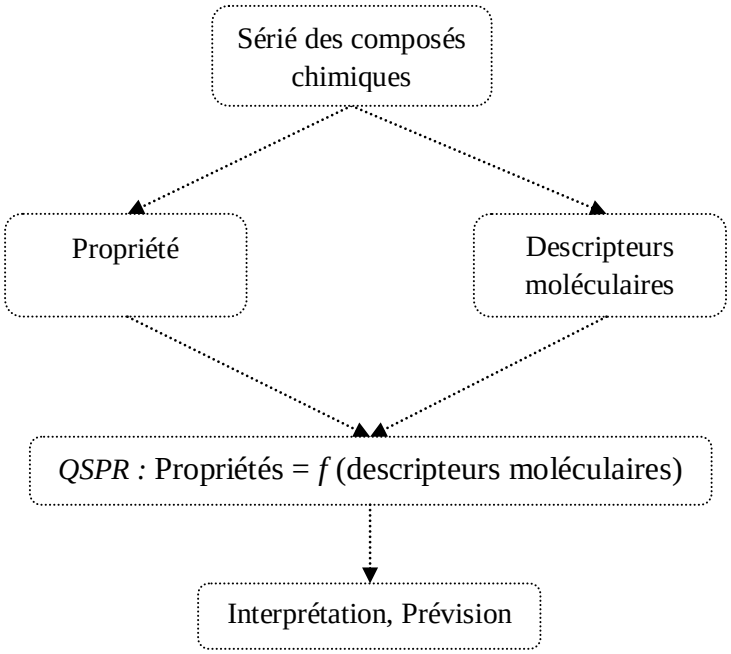


Figure II.1. Modèle de l'étude de relation structure propriété [1].

II.2.3. Descripteurs moléculaires

II.2.3.1. Définition

Un descripteur moléculaire est un paramètre (une valeur numérique) propre à une structure chimique donnée. Ces valeurs peuvent être obtenues expérimentalement ou calculées à partir de la

structure de la molécule. Les descripteurs calculés, permettent d'effectuer des prédictions sans avoir à synthétiser les molécules, ce qui est l'un des objectifs de la modélisation moléculaire.

Les descripteurs moléculaires jouent un rôle fondamental dans les études de la relation quantitative structure propriété. Ils sont utilisés en tant que variables indépendantes pour prédire une variable dépendante (propriété) [1].

II.2.3.2. Types de descripteurs

L'importance du nombre de descripteurs (plus de 6000 descripteurs répertoriés [2]) pouvant décrire une molécule rend toute classification ou présentation de ces descripteurs non exhaustive. Historiquement, deux grands schémas pour la classification des descripteurs moléculaires ont été établis : l'un en fonction de leur origine (constitutionnelle, topologique, géométrique, quantique, thermodynamique, etc.), et un autre sur leur dimensionnalité (1D, 2D, 3D ou 4D) [3].

Descripteurs 1D : Ils sont accessibles à partir de la formule brute de la molécule et décrivent des propriétés globales du composé comme le nombre d'atomes, la masse moléculaire, etc. Ces descripteurs sont couramment utilisés du fait de leur extrême simplicité. Ce pendant, ils peuvent poser problème pour une bonne interprétation des mécanismes d'interaction du fait qu'ils ne permettent pas de tenir en compte des effets stériques et d'isomérie.

Descripteurs 2D : Ils sont calculés à partir de la formule développée de la molécule. On distingue :

- **Les indices 2D constitutionnels** : caractérisent les différents composants de la molécule. Il s'agit par exemple du nombre de liaisons simples ou multiples, du nombre de cycles, etc.
- **Les indices 2D topologiques** : peuvent être obtenus à partir de la structure 2D de la molécule, et donnent des informations sur sa taille, sa forme globale et ses ramifications. Exemples : indice de Wiener [4], indice de Randić [5], indice de connectivité de valence de Kier-Hall [6], indice de Balaban [7], etc.

Ces descripteurs 2D permettent de prédire les propriétés physiques mais sont insuffisants pour expliquer certaines propriétés et activités biologiques comme la toxicité.

Descripteurs 3D : Ils sont évalués à partir des positions relatives des atomes dans l'espace, et décrivent des caractéristiques plus complexes. Leurs calculs nécessitent donc de connaître la géométrie 3D de la molécule.

- **Les descripteurs 3D géométriques** : les plus importants sont le volume moléculaire, la surface accessible au solvant, le moment principal d'inertie.
- **Les descripteurs 3D électroniques** : permettent de quantifier les différents types d'interactions inter- et intramoléculaires, de grande influence sur l'activité biologique des molécules. Le calcul de la plupart de ces descripteurs nécessite la recherche de la géométrie pour laquelle l'énergie est minimale, et fait souvent appel à la chimie quantique [8].
- **Les descripteurs spectroscopiques** : les molécules peuvent être caractérisées par des mesures spectroscopiques, par exemple par leurs fonctions d'onde vibrationnelles. En effet, les vibrations d'une molécule dépendent de la masse des atomes et des forces d'interaction entre ceux-ci ; ces vibrations fournissent donc des informations sur la structure de la molécule et sur sa conformation. Les spectres infrarouges peuvent être obtenus soit de manière expérimentale, soit par calcul théorique, après recherche de la géométrie optimale de la molécule. Par exemple, les descripteurs de type MoRSE sont calculés à partir d'une simulation du spectre infrarouge [9].

II.2.4. Méthodes d'apprentissages statistiques

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. Dans l'ensemble de nos travaux, nous avons utilisé les réseaux de neurones artificiels (RNA ou ANN en anglais) et la régression linéaire multiple (MLR en anglais)

II.2.4.1. Régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple (MLR : Multiple linear regression) est la méthode la plus simple et la plus communément employée pour le développement de modèles prédictifs et ce en raison de sa simplicité [10]. Elle repose sur l'hypothèse qu'il existe une relation linéaire entre une variable dépendante Y (la propriété) et une série de n variables indépendantes Xi (différents descripteurs moléculaires). L'objectif est d'obtenir une équation de la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \cdots + a_nx_n \qquad \textbf{(II.1)}$$

Où a_1, a_2, ..., a_n, sont les coefficients de régression correspondants. Le coefficient a_0 est un terme constant du modèle.

Cependant, la régression linéaire multiple présente un inconvénient de taille vue qu'elle est défaillante dans la mise en évidence de dépendances non linéaires. Néanmoins, l'interprétation de la contribution des descripteurs x_1, x_2, ..., x_n est directe en fonction de la valeur du coefficient correspondant et de son signe algébrique.

Les descripteurs présents dans un modèle MLR ne devraient pas être très inter-corrélés. Pour un modèle statistiquement fiable, le rapport "nombre de composés/descripteurs" doit être > 5 [11].

II.2.4.2. Réseaux de neurones artificiels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont des systèmes de traitement de l'information qui présentent certaines caractéristiques de performance communes aux réseaux de neurones biologiques [12]. Ce concept est utilisé pour mettre en œuvre des logiciels de simulations des processus massivement parallèles qui impliquent des éléments de traitement connectés dans une architecture de réseau.

II.2.4.2.1. Neurone biologique

Dans le cerveau humain, l'apprentissage se fait à travers des neurones qui sont connectés par l'axone, les synapses et les dendrites [13], tel qu'il est illustré sur la Figure II.2. Le neurone est une cellule composée d'un corps cellulaire et d'un noyau. Le corps cellulaire se ramifie pour former les dendrites. C'est par les dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le soma (corps du neurone) [14].

L'information est traitée alors par le corps cellulaire. Si le potentiel d'action dépasse un certain seuil, le corps cellulaire répond par un stimulus. Le signal transmis par le neurone est cheminé ensuite le long de l'axone (unique) pour être transmis aux autres neurones. La transmission entre deux neurones n'est pas directe. En fait, il existe un espace intercellulaire de quelques dizaines d'Angströms entre l'axone du neurone afférent et les dendrites du neurone efférent. La jonction entre deux neurones s'appelle synapse [15].

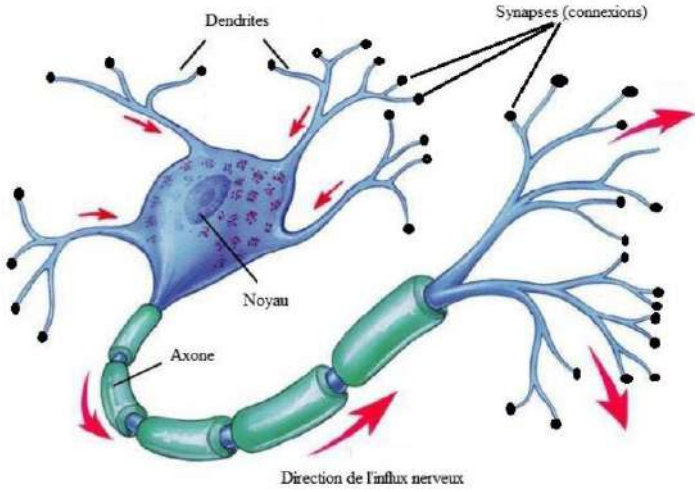


Figure II.2. Neurone biologique [1].

II.2.4.2.2. Neurone formel

Le neurone formel est l'élément essentiel d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique très simple, dont on peut facilement calculer la valeur numérique [9].

Par analogie (Figure II.3), 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 v des entrées (x_i). Le potentiel v le plus fréquemment utilisé est la somme pondérée des entrées x_i pondérées par les coefficients (W_i) également appelés poids de connexions. Le calcul de la valeur de cette fonction peut se décomposer en deux étapes :

- Une première étape de prétraitement des entrées consistant en la combinaison linéaire des entrées selon l'expression suivante :

$$v = b_0 + \sum_{i=1}^{n}(W_i x_i) \qquad \textbf{(II.2)}$$

Où $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sont les neurones d'entrée (descripteurs). b_0 est appelé biais. Le biais peut être considéré comme la pondération de l'entrée 0 fixée à 1. v est appelé potentiel du neurone.

- Dans la seconde étape, une fonction f, appelée fonction d'activation, est appliquée à ce potentiel v. 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. Ainsi, le neurone formel peut être défini mathématiquement comme étant une fonction algébrique, a priori non linéaire (suivant

la fonction d'activation f) et bornée, avec des entrées x_i et paramétrée par les poids w_i. Un neurone formel, réalise donc l'opération suivante :

$$y = \mathrm{f}(v) = \mathrm{f}\,(b_0 + \sum_{i=1}^{n}(W_i x_i)) \qquad \textbf{(II.3)}$$

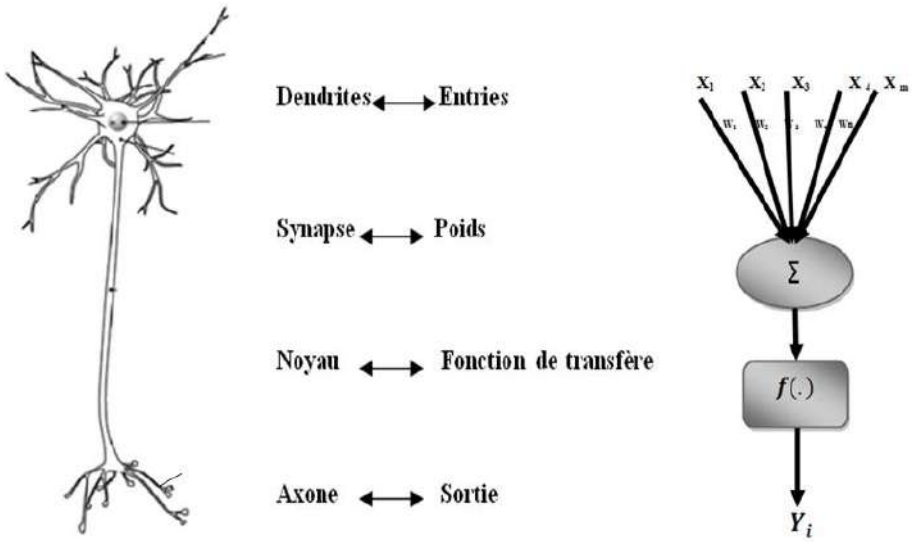


Figure II.3. Analogie entre neurone biologique et neurone formel.

II.2.4.2.3. Fonctions d'activations

Les fonctions d'activation calculent la valeur de l'état du neurone qui est transmise aux neurones avals. Il y a plusieurs types de fonctions d'activations. Les fonctions d'activations linéaires facilitent l'apprentissage et réduisent la robustesse, tandis que les fonctions d'activations non linéaires augmente la robustesse mais la tendance des réseaux à apprendre les fonctions est plus ou moins difficile [16]. Les formes possibles pour la fonction de transfert sont [17] :

- Fonction d'activation hyperbolique tangente sigmoïde (tansig) :

$$\boldsymbol{f(x) = \frac{e^{x}-e^{-x}}{e^{x}+e^{-x}}} \qquad \textbf{(II.4)}$$

- Fonction d'activation logarithmique sigmoïde (logsig) :

$$\boldsymbol{f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}}} \qquad \textbf{(II.5)}$$

- Fonction d'activation linéaire (purelin) :

$$\boldsymbol{f(x) = x} \qquad \textbf{(II.6)}$$

- Fonction d'activation Exponentielle :

$$f(x) = e^{-x} \quad \textbf{(II.7)}$$

- Fonction d'activation Sinus :

$$f(x) = sin(x) \quad \textbf{(II.8)}$$

II.2.4.2.4. Architecture d'un réseau de neurones

Un RNA est formé d'un ensemble de neurones formels interconnectés. Selon la topologie de connexion des neurones, on peut les classer en deux grandes catégories :

- **Réseaux de neurones non bouclés "feed-forward"**. Un réseau de neurones non bouclé (appelé aussi statique) est représenté comme un graphe dont les nœuds sont les neurones. L'information circule des entrées vers les sorties sans retour en arrière (Figure II.4). Ce type de réseaux est utilisé pour effectuer des taches d'approximation de fonction non linéaire, de la classification ou de la modélisation de processus statiques non linéaires [18].

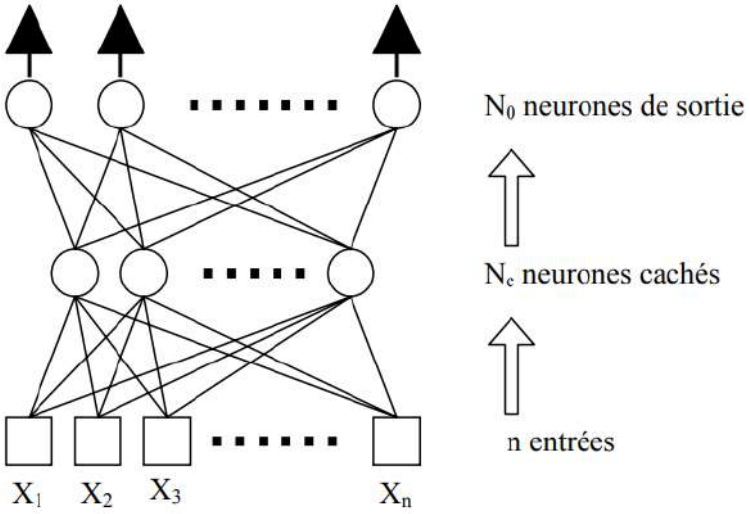


Figure II.4. Exemple d'un réseau de neurones non bouclé [19].

- **Réseaux de neurones bouclés "feed back"**. La structure des réseaux bouclés constituent la deuxième grande catégorie de réseaux de neurones. Ces réseaux sont organisés de telle sorte que chaque neurone reçoit sur ses entrées une partie ou la totalité de l'état du réseau (sortie des autres neurones) en plus des informations externes [20]. Ils sont utilisés pour effectuer des tâches de modélisation et d'adaptation de systèmes dynamiques, de commande de processus, ou de filtrage.

Dans notre étude, nous avons adopté le modèle le plus couramment utilisé, le Perceptron Multi- couches (PMC), illustré par la Figure II.5 et dont les principes sont exposés dans ce qui suit.

II.2.4.2.5. Réseaux multicouches (ou Perceptron Multi Couche PMC)

C'est le réseau de neurones statique le plus utilisé. Les neurones sont arrangés par couche. Les neurones de la première couche reçoivent le vecteur d'entrée, ils calculent leurs sorties qui sont transmises aux neurones de la seconde couche qui calculent eux même leurs sorties et ainsi de suite de couche en couche jusqu'à celle de sortie. Chaque neurone dans la couche cachée est connecté à tous les neurones de la couche précédente et de la couche suivante, et il n'y a pas de connexions entre les cellules d'une même couche. Il peut résoudre des problèmes non linéairement séparables et il suit un apprentissage supervisé avec la règle de correction de l'erreur.

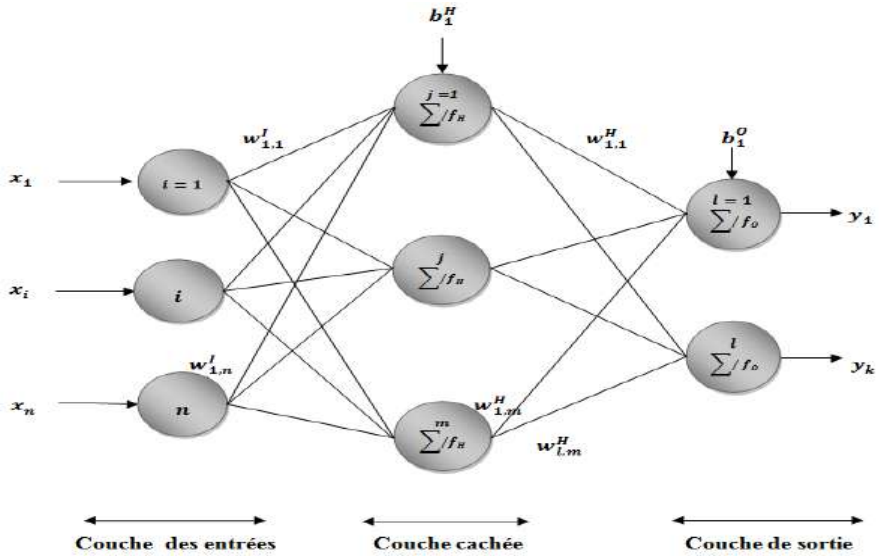


Figure I.5. Perceptron Multi Couche PMC.

La sortie du réseau a pour expression :

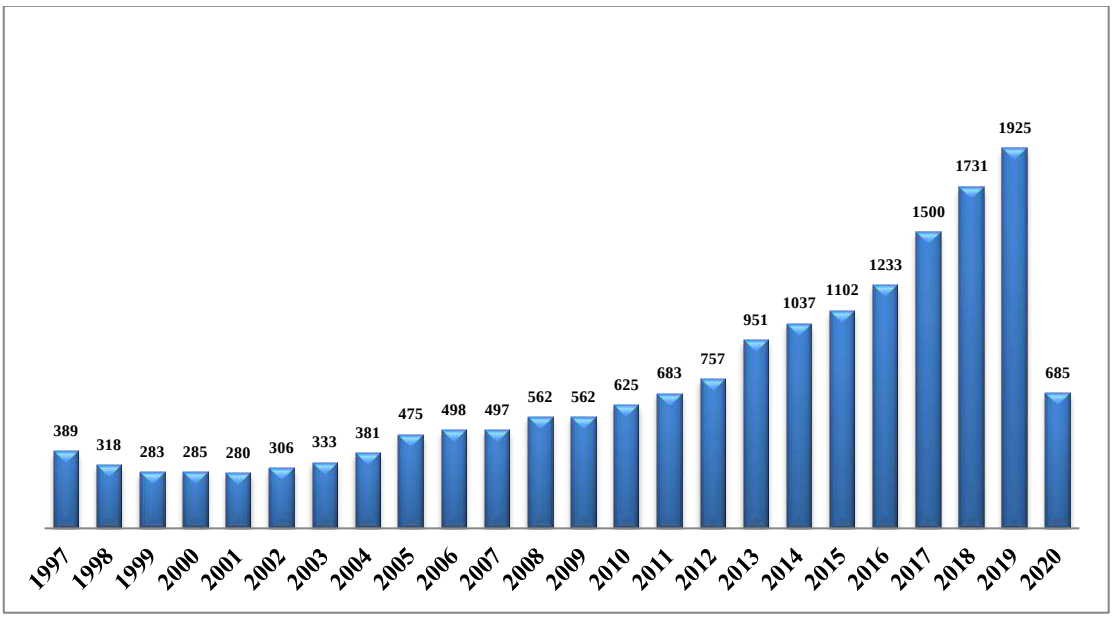
$$Y = g[b^H[f(W^I x + W^H)] + b^O] \quad \textbf{(II.9)}$$

Avec :

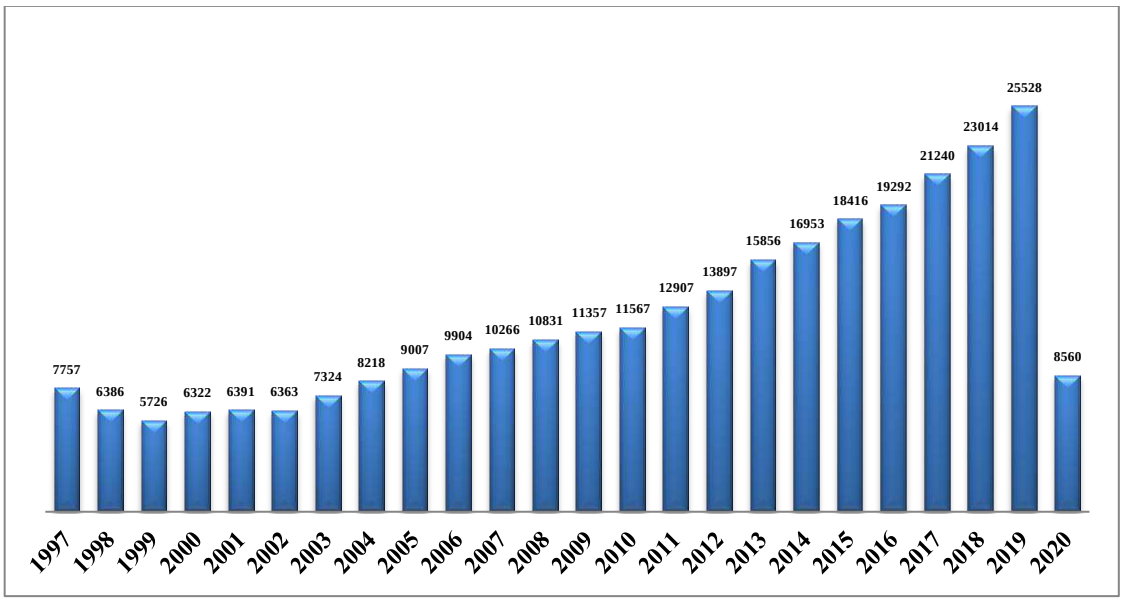
f_H et f_O les fonctions de transfert, des couches cachées et de sorties respectivement, Y sortie du réseau, x vecteur des entrées. W^I : Matrice des poids de connexions liant la couche d'entrée à la couche cachée. W^H : Vecteur des biais des cellules de la couche cachée. b^H : Matrice des poids des connexions liant la couche cachée à la couche de sortie. b^O : Vecteur des biais des cellules de la couche de sortie.

II.3. Revue des travaux réalisés sur le phénomène de photo-thermo vieillissement

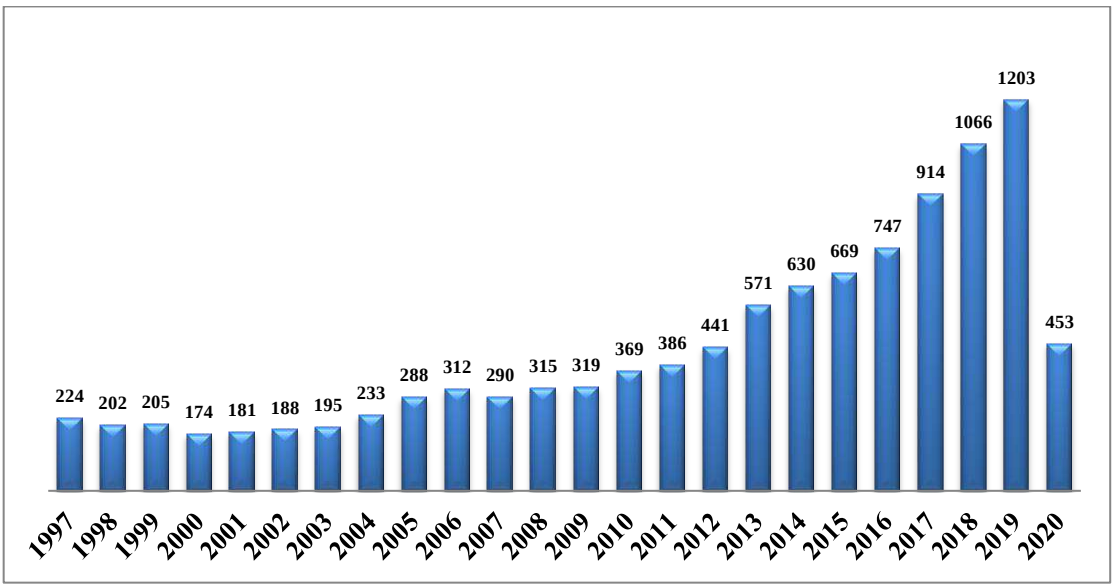
Il existe de nombreux travaux traitant du vieillissement chimique des matrices polymères. La base de données consultée est Science Direct. La Figure II.6 illustre le nombre de publications parues de 1997 à 2020 ayant trait respectivement au vieillissement photochimique, au vieillissement thermique et au photo-thermo vieillissement des polymères.



(a)



(b)



(c)

Figure II.6. Nombre de publications traitant le vieillissement des polymères : (a) photo-vieillissement, (b) vieillissement thermique et (c) photo-thermo vieillissement des polymères **(**Science Direct consulté le 10/02/2020).

II.3.1 Travaux réalisés sur la modélisation de vieillissement thermique

Il existe dans la littérature beaucoup de travaux relatifs à la modélisation du phénomène de vieillissement thermique par les modèles cinétiques, on cite quelques travaux :

- Dans sa thèse [21], **Courvoisier** a étudié les effets du vieillissement thermique sur la matrice PEI (polyétherimide), qui est un polymère amorphe. Le PEI a été étudié dans l'air entre 200 et 250 °C, et sous plus forte pression partielle d'oxygène (entre 0,4 et 50 bars) entre 180 et 220 °C. À partir de ces données, il a été établi un schéma mécanistique de dégradation thermique de la matrice PEI, à partir du quel un modèle cinétique a été dérivé pour prédire la dégradation du matériau et ses conséquences sur les propriétés thermomécaniques.
- Dans un autre travail [22], **Richaud, E et al.** ont étudié l'oxydation thermique de films de polyéthylène de densité moyenne (PE) stabilisés par divers rapports pondéraux de DiLaurylThioPropionate (DLTP) ou de DiStearylThioPropionate (DSTP) a été étudié dans l'air à 110 et 120 C. Les résultats montrent que la perte physique de ces décomposeurs hydroperoxyde ne peut être négligée et impliquent également que de simples modèles d'évaporation réaction ne permettent pas de prédire le comportement cinétique de ces systèmes. Un nouveau modèle est proposé provisoirement. Il suppose la coexistence de deux phases stabilisatrices : la phase insoluble (dispersée) en tant que stabilisant en excès par

rapport au seuil de solubilité et la phase soluble à partir de laquelle une perte par évaporation et une stabilisation chimique peuvent se produire.

- **Richaud, E** [23] présente une compilation de données sur l'oxydation PE + vitamine E et 2,6-di-tert-butylphénols dans le vieillissement radio-thermique. Les données montrent sans ambiguïté que la vitamine E réagit avec le $P^{\bullet}$ et le $POO^{\bullet}$ alors que les 2,6-di-tert-butyl phénols ne réagissent qu'avec le $POO^{\bullet}$. Les paramètres cinétiques des réactions de stabilisation pour les deux types d'antioxydants ont été provisoirement extraits des courbes d'épuisement du phénol et ont été discutés en ce qui concerne la structure du stabilisant. Ils ont également été utilisés pour compléter un modèle cinétique existant utilisé pour prédire la stabilisation par des antioxydants.
- Dans une étude menée par **Richaud, E** [24], la PE stabilisée par Irganox 1010 a été contrôlée par accumulation de carbonyle et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sous oxygène. Un schéma de stabilisation de la PE par les phénols a été mis en place et ses paramètres cinétiques ont été calculés à partir de résultats expérimentaux. Ce modèle a été validé pour sa capacité à simuler les courbes cinétiques pour l'accumulation du carbonyle, les changements de période d'induction avec la concentration en stabilisant et la courbe d'appauvrissement en stabilisant lors du vieillissement thermique. Le modèle a également été utilisé pour discuter de certains scénarios proposés comme explication de l'hétérogénéité observée lors de l'oxydation thermique de polyoléfines stabilisées.
- **Richaud, E et al.** [25] ont étudié l'oxydation thermique à 110 et 120 °C de films de polyéthylène (PE) stabilisés à 0,1, 0,2 et 0,5% d'une oligomère de triméthylquinoléine (TMQ). Certaines caractéristiques de la cinétique de consommation de stabilisant et de la dépendance du taux d'oxydation maximum avec la concentration initiale en stabilisant ont été comparées successivement aux résultats expérimentaux obtenus pour la stabilisation par les phénols encombrés (Irganox 1010) et ensuite aux données de la littérature scientifique concernant les stabilisants sacrificiels (par exemple les phénols encombrés) et régénérant (stabilisants de l'amine encombrée) les antioxydants. Ces comparaisons ont permis de classer le TMQ dans la catégorie des stabilisants aux amines encombrées (HAS), ce qui a été confirmé par une analyse cinétique.
- Dans le travail de **Djouani. F. al.** [26], le comportement à l'oxydation thermique de films de polyéthylène stabilisés par divers rapports pondéraux d'organophosphites (Irgafos 168) a été étudié à des températures choisies. Un modèle cinétique, comprenant des décomposeurs

d'hydroperoxydes volatils et partiellement soluble sa été développé afin de simuler les résultats.

- Dans la thèse de **Mkacher, I** [27], le vieillissement thermique de deux types de gaine de câbles électriques synthétiques du réseau électrique souterrain a été étudié entre 80 et 160°C dans l'air. Un modèle cinétique de vieillissement thermique des gaines a été dérivé de l'ensemble de ces mécanismes physiques et chimiques. Ce modèle permet de prédire la durée de vie des gaines (par perte d'étanchéité) tant que la diffusion des additifs moléculaires (antioxydants et plastifiants) est négligeable.
- Dans une étude d'**Okamba-Diogo, O et al.** [28], la cinétique d'oxydation d'un film mince de polyamide 11 non stabilisés sous des pressions d'oxygène atteignant 2,0 MPa a été étudiée au moyen d'une méthode aux ions ferreux pour le titrage d'hydroperoxydes. Les paramètres cinétiques de ce modèle ont été estimés à partir de la littérature pour l'initiation et la propagation, et à partir d'expériences sélectives telles que le vieillissement sous plusieurs pressions d'oxygène pour l'estimation des constantes de vitesse de terminaison, ou des expositions sous atmosphère inerte à étudier les effets de la polymérisation à l'état solide et vérifier provisoirement les conditions limites du modèle. Le modèle cinétique simule de manière satisfaisante les résultats expérimentaux globaux en utilisant le nombre minimal de paramètres ajustables (à l'exception de certaines réactions difficiles à isoler et à étudier expérimentalement).
- **Okamba-Diogo, O et al.** [29] ont étudié l'oxydation thermique de films de 11 polyamides non stabilisés à plusieurs températures (90-165 °C) sous pression atmosphérique et sous diverses pressions d'oxygène (jusqu'à 1,6 MPa) à 110 °C. Les modifications de la structure chimique sont contrôlées par spectroscopie IR (groupes carbonyle) et spectrophotométrie UV (jaunissement). Les changements de masse molaire sont déterminés par chromatographie d'exclusion de taille. En examinant l'influence de la pression d'oxygène, il est clairement démontré que les réactions impliquant des radicaux $P^{\bullet}$ autres que l'addition d'O_2 ne peuvent être négligées sous la pression atmosphérique. Dans les conditions de cette étude limitée à des niveaux d'oxydation relativement bas, les mesures IR et UV indiquent que les groupes carbonyles et les chromophores responsables du jaunissement ont le même rendement relatif quelles que soient la température et la pression en oxygène. Le rapport des groupes carbonyles sur les coupures de chaînes est d'environ 7,5 à une faible conversion et d'environ 2,5 à une forte conversion, ce qui montre que les radicaux aminoalcoxy sont principalement transformés en imides sans scission de la chaîne.

II.3.2. Travaux réalisés sur la modélisation de vieillissement photochimique

En termes de modélisation du vieillissement photochimique, il existe très peu de travaux dans la littérature.

- **Lu, T. et ses collaborateurs** [30] ont proposé un nouveau modèle de dommages ultraviolets (UV) pour les polymères et les composites à matrice polymère. Les surfaces de polymères plates et sinusoïdales ont été simulées numériquement pour leur endommagement par les UV en fonction de leur intensité, de la topographie de surface et du temps d'exposition. Les taux de dégradation UV déterminés expérimentalement pour un composite verre / époxy unidirectionnel ont été utilisés pour prédire numériquement les taux locaux de dégradation du matériau sur des surfaces époxy sinusoïdales soumises aux UV. Cela leur a permis de montrer que les dommages causés par les rayons UV sur des surfaces de polymère inégales réduisent leur rugosité de surface en les rendant planes et que les taux de dégradation sont les plus élevés au sommet des hauteurs locales des surfaces. Ceci a ensuite été vérifié expérimentalement en exposant des échantillons d'époxy purs aux UV dans l'air à 80 °C pendant 1000 h et en contrôlant avec précision la topographie de leur surface en fonction du temps. Il a été constaté que la rugosité de la surface de l'époxy était réduite d'environ 12,5% et que les rayons UV affectaient davantage les pics locaux à la surface des éprouvettes que les creux.

II.3.3. Travaux réalisés sur la modélisation de photo-thermo vieillissement

- **François-Heude. A et al**. [31] ont proposé un modèle cinétique général pour l'oxydation photo-thermique du polypropylène qui a été dérivé du schéma mécaniste d'auto-oxydation de base dans lequel les sources principales de radicaux sont la thermolyse et la photolyse des espèces les plus instables, à savoir les hydroperoxydes. La thermolyse est une réaction uni- ou bi-moléculaire dont la constante de vitesse obéit à la loi d'Arrhenius. En revanche, la photolyse est exclusivement une réaction unimoléculaire et sa constante de vitesse est indépendante de la température. Selon la théorie quantique, cette dernière est proportionnelle à l'énergie absorbée par les espèces photosensibles et rend donc compte de l'impact de l'intensité de la lumière UV et de la longueur d'onde sur la cinétique d'oxydation globale. La validité de ce modèle a été vérifiée sur des films iPP oxydés de manière homogène dans l'air sur une large plage de températures et de sources de lumière UV. Il donne accès aux changements de concentration de : (i) primaire (hydroperoxydes) et produits secondaires d'oxydation (carbonyles), (ii) des doubles liaisons, (iii) des scissions de chaînes et des nœuds

de réticulation, mais également aux modifications ultérieures des masses moléculaires. Cependant, le modèle ne semble être valable que pour des énergies de rayons ultraviolets équivalant à environ 10 soleils en tant que limite supérieure, probablement en raison d'excitations multiphotoniques ou de photosensibilisation des chromophores (c'est-à-dire des réactions photophysiques termoléculaires), toutes deux amplifiées à des irradiations élevées.

II.4. Revue des travaux de prédiction des propriétés des polymères par les modèles QSPR

Dans cette partie, il sera question de la littérature scientifique consacrée à l'utilisation des relations quantitatives structure-propriétés (QSPR) en vue de la prédiction des propriétés du polymère. Quelques modèles de QSPR ont été appliqués avec succès à la corrélation de nombreuses propriétés physicochimiques de divers polymères.

- Par exemple, **Xu et al**. [32] ont mis au point un modèle QSPR, conçu pour prédire les indices de réfraction des polymères linéaires en appliquant quatre descripteurs moléculaires. Comparé aux modèles QSPR existants, le modèle proposé ne nécessite que quatre descripteurs, qui peuvent être obtenus par simple calcul et permettent de prédire plus facilement les indices de réfraction des polymères.
- L'étude QSPR élaborée par **Xu et al**. [33] a été réalisée entre des indices topologiques représentant les structures moléculaires et une température de solution critique inférieure (TSCI) avec une base de données de 169 points. Une erreur relative moyenne (ERM) satisfaisante a été obtenue et les auteurs ont conclu que le modèle serait très utile pour obtenir des estimations fiables de la TSCI dans des solutions de polymères.
- **Liu et al**. [34] ont développé un modèle QSPR pour les unités structurelles de 35 polyméthacrylates. Le modèle QSPR utilisant des descripteurs et propriétés chimiques quantiques, tels que les volumes molaires à la température ambiante, les indices de réfraction et la température de transition vitreuse, a été obtenu par la méthode de régression stepwise et par réseau neuronal artificiel (ANN). Les résultats calculés par la méthode ANN correspondent mieux aux données expérimentales que ceux obtenus par la méthode stepwise.
- Un modèle QSPR permettant de prédire la viscosité intrinsèque des solutions de polymères a été élaboré par **Gharagheizi** [35] avec cinq descripteurs pertinents et 65 solutions de polymères. Un réseau de neurone à fonction radiale (RNFR) avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9100$ a été construit.

- Récemment, **Toropova et al**. [36] ont suggéré une relation structure-propriété quantitative pour la décomposition thermique des polymères. Les données sur l'architecture des monomères sont utilisées pour représenter les polymères. La qualité statistique moyenne du QSPR suggéré pour la prédiction de la décomposition thermique molaire est la suivante : RMSE= 4.71 ± 0.1 et R^2= 0.97 ± 0.01.
- Plus récemment, **Duchowicz et al**. [37] ont développé un QSPR prédictif pour les indices de réfraction de 234 polymères structurellement divers. Les équations établies ont été validées et testées à l'aide de diverses techniques bien connues, telles que l'utilisation d'un ensemble de tests externes de composés, la méthode de validation croisée, la randomisation Y et le domaine d'applicabilité.

Plusieurs articles ont été publiés dans le domaine de la modélisation des propriétés des polymères par les modèles QSPR dans différentes revues scientifiques. La Figure II.5 montre le nombre d'articles publiés en fonctions des années. Sur la Figure II.5, on constate que le nombre d'articles publiés a augmenté au cours des années. Cela démontre l'importance et l'actualité du sujet traité.

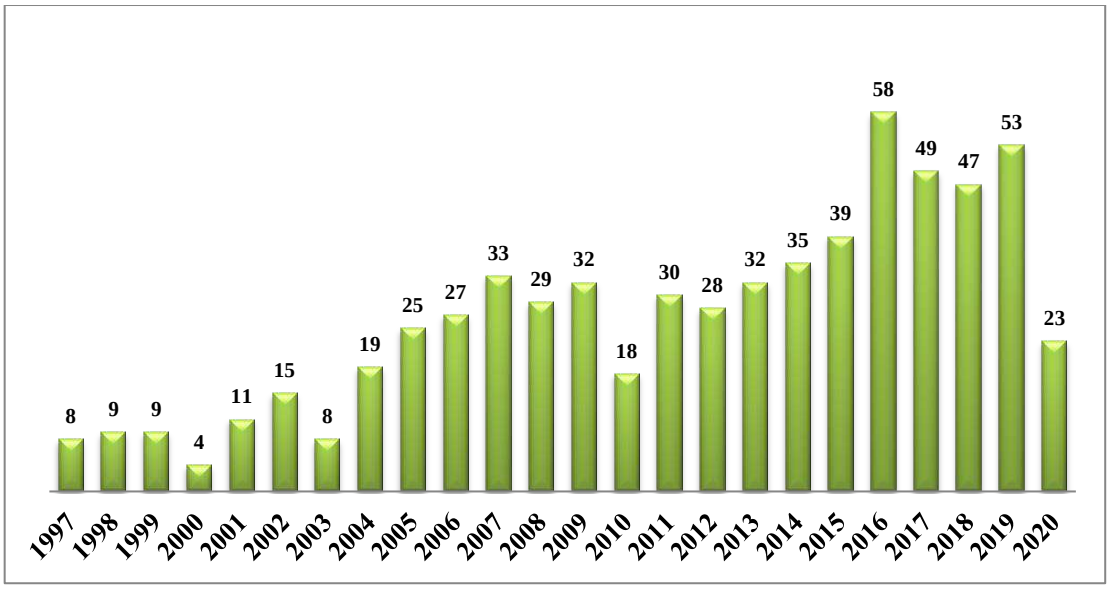


Figure II.7. Nombre de publications traitant la prédiction des propriétés physicochimiques des divers polymères par la méthode QSPR **(**Science Direct consulté le 13/02/2020).

II.5. Conclusion

La littérature consultée met en évidence le fait que la modélisation peut permettre de valider les hypothèses simplificatrices émises lors de la formulation mathématique des phénomènes de vieillissement photo-thermique et photostabilisation des polymères. Plusieurs études ont appliqué les modèles cinétiques dans la modélisation des propriétés physicochimiques de différents polymères lors du photo-thermo vieillissement. Il y a beaucoup de travaux consacrés aux relations quantitatives structure-propriétés (QSPR) pour modéliser les propriétés physicochimiques de divers polymères.

A la suite de cette revue bibliographique, on a constaté qu'aucune étude n'a été consacrée à la modélisation par RNA des groupes carbonyle au cours du vieillissement photo-thermique et thermique des polymères (PP, LDPE, PVC, PS, PE et EPDM) en tenant compte des additifs (antioxydants, stabilisants et pigments…), du poids moléculaire et de la masse moléculaire moyenne en nombre de polypropylène pendant la photo-thermo oxydation. Il en est de même pour la méthode QSPR à des fins de prédiction des paramètres suivants : indice de carbonyle, indice d'hydroxyle, indice de polyène et poids moléculaire moyen viscosimétrique produits pendant la photostabilisation de poly (chlorure de vinyle), polystyrène et poly (méthacrylate de méthyle).

En guise de conclusion, cette revue bibliographique nous a servi pour fixer un objectif à ce présent travail et qui consiste en la prédiction du photo-thermo vieillissement et de la photostabilisation des polymères par utilisation des réseaux de neurones artificiels et de la régression linéaire. Toutefois, nous avons fait en sorte de combler toutes les lacunes relevées dans les publications antérieures et ce en :

- Choisissant une base de donnée de photo-thermo vieillissement et vieillissement thermique du groupe carbonyle des polymères la plus large possible ;
- Etablissant une base de données de poids moléculaire et de masse moléculaire moyenne en nombre de polypropylène lors de la photo-thermo oxydation ;
- Recueillant quatre base de données pour l'indice de carbonyle, l'indice d'hydroxyle, l'indice de polyéne et poids moléculaire moyen viscosimétrique produits pendant la photostabilisation de poly (chlorure de vinyle), polystyrène et poly (méthacrylate de méthyle) ;
- Utilisant une large base de descripteurs et en déterminant les plus pertinents pour les quatre bases de photostabilisation des polymères ;

- Procédant à une optimisation pour le choix du nombre de neurones optimal dans la couche cachée et pour le choix des fonctions de transfert ;

Références Bibliographiques

[1] Chtita, S. (2017). Modélisation de molécules organiques hétérocycliques biologiquement actives par des méthodes QSAR/QSPR. Recherche de nouveaux médicaments. Thèse de doctorat. Université de Moulay Ismail. Maroc.
[2] Todeschini, R., & Consonni, V. (2009). Molecular descriptors for chemoinformatics: volume I: alphabetical listing/volume II: appendices, references (Vol. 41). John Wiley & Sons.
[3] Dudek, A. Z., Arodz, T., &Gálvez, J. (2006). Computational methods in developing quantitative structure-activity relationships (QSAR): a review. *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, 9(3), 213-228.
[4] Wiener, H. (1947). Structural determination of paraffin boiling points. *Journal of the American Chemical Society*, 69(1), 17-20.
[5] Randic, M. (1975). Characterization of molecular branching. *Journal of the American Chemical Society*, 97(23), 6609-6615.
[6] Kier, L. B., Hall, L. H., Murray, W. J., & Randi, M. (1975). Molecular connectivity I: Relationship to non specific local anesthesia. *Journal of pharmaceutical sciences*, 64(12), 1971-1974.
[7] Balaban, A. T. (1982). Highly discriminating distance-based topological index. *Chemical Physics Letters*, 89(5), 399-404.
[8] Bellifa, K. (2015). Etude des relations quantitatives structure–toxicité des composés chimiques à l'aide des descripteurs moléculaires. Modélisation QSAR. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. Algérie.
[9] Hamadache, M. (2014). Modélisation en vue de la prédiction ou de la corrélation de l'activité toxicologique à partir de la structure moléculaire. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.
[10] Todeschini, R., Consonni, V., & Gramatica, P. (2009). Chemometrics in QSAR.
[11] Bitam, S. (2019). Modélisation de l'activité thérapeutique à partir de la structure moléculaire. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.
[12] Karakoç, M. B., Demirboğa, R., Türkmen, İ., & Can, İ. (2012). Effect of expanded perlite aggregate on cyclic thermal loading of HSC and artificial neural network modeling. *Scientia Iranica*, 19(1), 41-50.
[13] Laidi, M. (2013). Etude et modélisation d'un réfrigérateur solaire. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.
[14] Khaouane L. (2013). Etude et Modélisation de la Biosynthèse des Antibiotiques à partir de Différentes Souches Productrices – Cas de Pleuromutiline. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.
[15] Ammi, Y. (2016). Modélisation des phénomènes de transport lors d'osmose inverse. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.
[16] Sediri, M. (2017) Contribution à la modélisation de l'adsorption dynamique : étude comparative. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.
[17] Hagan, M. T., Demuth, H. B., & Beale, M. (1997). Neural network design. PWS Publishing Co.
[18] Nerrand, O., Roussel-Ragot, P., Personnaz, L., Dreyfus, G., & Marcos, S. (1993). Neural networks and nonlinear adaptive filtering: unifying concepts and new algorithms. *Neural computation*, 5(2), 165-199.
[19] Ammar, M. Y. (2007). Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France.
[20] Ben Rahmoune, M. (2017). Diagnostic des défaillances d'une turbine à gaz à base des réseaux de neurones artificiels pour l'amélioration de leur système de détection des vibrations. Thèse de doctorat. Université de Ziane Achour de Djelfa. Algérie.

[21] Courvoisier, E. (2017). Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau. Thèse de doctorat. Institut des sciences et technologies de Paris. France.
[22] Richaud, E., Monchy-Leroy, C., Colin, X., Audouin, L., &Verdu, J. (2009). Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(11), 2004-2014.
[23] Richaud, E. (2014). Comparison of stabilization by Vitamin E and 2, 6-di-tert-butylphenols during polyethylene radio-thermal-oxidation. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 158-166.
[24] Richaud, E. (2013). Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *European Polymer Journal*, 49(8), 2223-2232.
[25] Richaud, E., Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., & Verdu, J. (2009). Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3), 410-420.
[26] Djouani, F., Richaud, E., Fayolle, B., & Verdu, J. (2011). Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 96(7), 1349-1360.
[27] Mkacher, I. (2012). Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat. Université d' Arts et Métiers Paris Tech. France.
[28] Okamba-Diogo, O., Richaud, E., Verdu, J., Fernagut, F., Guilment, J., & Fayolle, B. (2014). Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polymer degradation and stability*, 108, 123-132.
[29] Okamba-Diogo, O., Richaud, E., Verdu, J., Fernagut, F., Guilment, J., & Fayolle, B. (2015). Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation–Kinetic modeling. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 76-87.
[30] Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y., &Kumosa, M. (2018). UV degradation model for polymers and polymer matrix composites.*Polymerdegradation and stability*, 154, 203-210.
[31] François-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E., & Colin, X. (2015). A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 296, 48-65.
[32] Xu, J., Chen, B., Zhang, Q., & Guo, B. (2004). Prediction of refractive indices of linear polymers by a four-descriptor QSPR model. *Polymer*, 45(26), 8651-8659.
[33] Xu, J., Liu, L., Xu, W., Zhao, S., & Zuo, D. (2007). A general QSPR model for the prediction of θ (lower critical solution temperature) in polymer solutions with topological indices. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 26(1), 352-359.
[34] Liu, W., Yi, P., & Tang, Z. (2006). QSPR models for various properties of polymethacrylates based on quantum chemical descriptors. *QSAR & combinatorial science*, 25(10), 936-943.
[35] Gharagheizi, F. (2007). QSPR analysis for intrinsic viscosity of polymer solutions by means of GA-MLR and RBFNN. *Computational materials science*, 40(1), 159-167.
[36] Toropova, A. P., Toropov, A. A., Kudyshkin, V. O., Leszczynska, D., & Leszczynski, J. (2014). Optimal descriptors as a tool to predict the thermal decomposition of polymers. *Journal of Mathematical Chemistry*, 52(5), 1171-1181.
[37] Duchowicz, P. R., Fioressi, S. E., Bacelo, D. E., Saavedra, L. M., Toropova, A. P., & Toropov, A. A. (2015). QSPR studies on refractive indices of structurally heterogeneous polymers. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 140, 86-91.

CHAPITRE III.

Modélisation de vieillissement photo-thermique des polymères par les réseaux de neurones

III.1. Introduction

Les réseaux de neurones artificiels (RN) ont acquis une grande popularité durant la dernière décennie en raison de leur parallélisme élevé, de leur robustesse [1] et de leur capacité inhérente à extraire à partir des données expérimentales, les relations fortement non-linéaires et complexes entre les variables du problème [2] sans aucune connaissance détaillée du système [3].

Dans cette contribution, on cherche à proposer une méthodologie d'optimisation pour atteindre le meilleur réseau MLP et ce sur la base de presque tous les aspects de la modélisation RNA tels que la fonction d'activation, les données d'apprentissage, les algorithmes d'apprentissage, pré et post-traitement, le nombre de couches cachées et la taille du réseau [4]. Cette contribution comprend deux parties :

- Modélisation neuronale de la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre au cours de l'oxydation photo-thermique de polypropylène. Les résultats de la modélisation neuronale de cette partie ont été publiés dans la revue intitulée "Moroccan Journal of Chemistry" (Maouz *et al*. 2019).
- Modélisation des groupes carbonyle lors de vieillissement photo-thermique et vieillissement thermique des polymères (PE, PEBD, PP, PVC, PS et EPDM) par le réseau de neurone artificiel. Les résultats de la modélisation neuronale de cette partie ont été publiés dans la revue " Algerian Journal of Environmental Science and Technology" (Maouz *et al*. 2020).

Première Partie

III.2. Modélisation neuronale de la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre au cours de l'oxydation photo-thermique de polypropylène

III.2.1. Méthodologie de modélisation

III.2.1.1. Collecte et analyse de la base des données

Les données expérimentales du phénomène de l'oxydation photo-thermique du polypropylène (PP) ont été collectées à l'aide des données disponibles dans la littérature [5, 6]. Afin de modéliser la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_n$) et la masse moléculaire moyenne en nombre ($\bar{M}_w$) par un modèle RNA, trois variables ont été sélectionnées comme entrées : le temps (h), irradiation UV (w/m^2) et la température (°C). Le choix des variables d'entrée et de sortie est basé sur l'effet des conditions de vieillissement (irradiation et température) sur la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre des films de PP en fonction du temps d'oxydation. Polypropylène sous enquête a été fourni sous forme de pellets par Aldrich (sous la référence 427888). Les principales propriétés du polypropylène sont présentées dans le tableau III.1. Des films de 80 à 135 µm d'épaisseur ont été traités par moulage par compression dans une presse de laboratoire Gibitre pendant 1 min à 200 °C sous 20 MPa, puis purifiés de leurs stabilisants par extraction Soxhlet pendant 48 h en utilisant du dichlorométhane comme solvant avant les expériences de vieillissement. [5].

Tableau III.1. Propriétés du polypropylène [5].

Masse moléculaire moyenne en poids (kg/mol)	250
Masse moléculaire moyenne en nombre (kg/mol)	67
Epaisseur de film (µm)	80-135

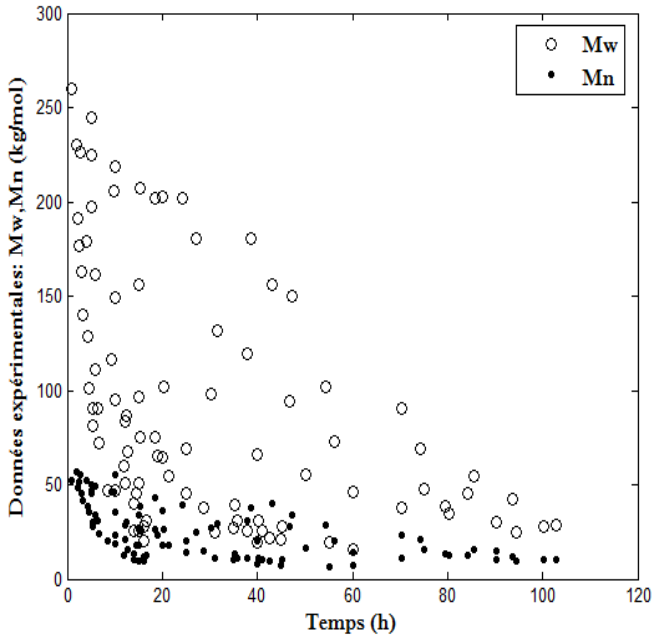
Les valeurs des écarts-types (STD), la moyenne (moyenne), le minimum (Min) et le maximum (Max) de la base de données utilisée sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres statistiques des entrées et des sorties.

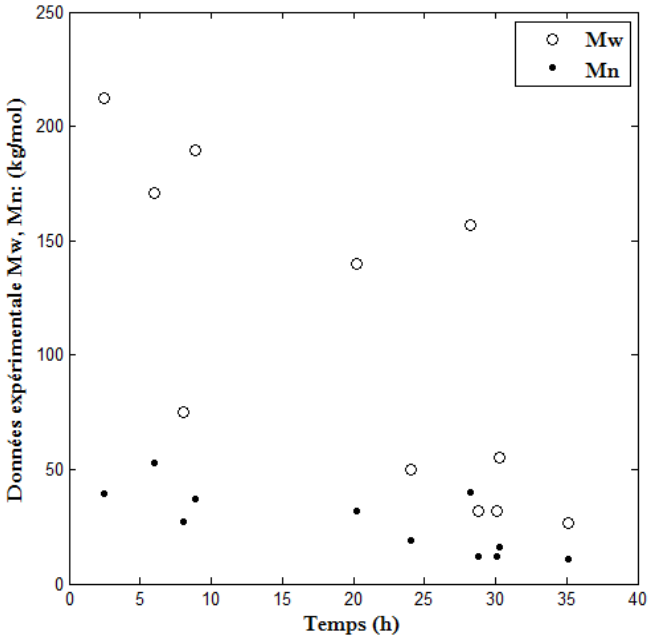
Catégorie de variable	Paramètres	Symbole	Unité	STD	Moyenne	Min	Max
Entrées	Temps	t	h	26.3481	30.0085	1	102.8040
	Irradiation (UV)	I	w/m^2	86.0061	118.8621	38	265
	Température	T	°C	12.0061	64.1121	45	80
Sorties	Masse moléculaire moyenne en poids	$\bar{M}_w$	Kg/mol	67.8679	93.1194	15.4401	259.8000
	Masse moléculaires moyenne en nombre	$\bar{M}_n$	Kg/mol	14.2288	25.1256	6.6265	67.1721

III.2.1.2. Développement du modèle RNA

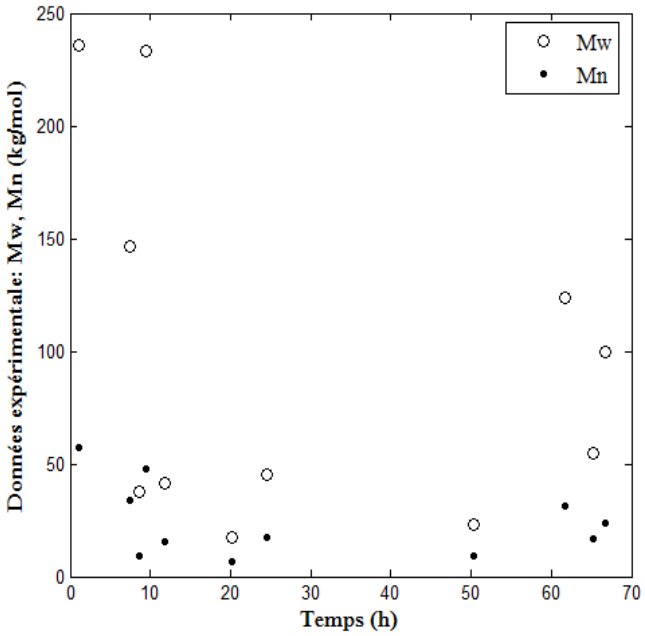
Les points de données expérimentales ont été divisés aléatoirement (par défaut) en trois sous-ensembles : 80% pour l'apprentissage (94 points de données), 10% pour la validation (11 points de données) et 10% pour l'ensemble de tests (11 points de données). La phase de validation est utilisée en parallèle avec la phase d'apprentissage. La Figure III.1 représente les données de la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre en fonction du temps d'oxydation pour les trois phases (apprentissage, validation et test).



(a)



(b)



(c)

Figure III.1. Données de la masse moléculaires moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre en fonction du temps : **(a)** apprentissage, **(b)** validation et **(c)** test.

L'algorithme d'apprentissage BFGS quasi-Newton (trainbfg) a été appliqué dans ce travail. Le modèle RNA adopté contient trois couches de neurones : une couche d'entrée avec trois neurones, une couche cachée avec un nombre de neurones optimisé pendant la phase

d'apprentissage et une couche de sortie avec deux neurones générant la valeur estimée de la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre. Le nombre de neurones dans la couche cachée varie de 3 à 35 ; dans la couche cachée, la sélection des neurones doit généralement être effectuée par essais et erreurs. La tangente hyperbolique (tnasig), logarithmique sigmoïde (logsig), la fonction linéaire (purelin), l'exponentielle et sin (sine) sont les fonctions de transfert utilisées pour la couche cachée et la couche de sortie. La modélisation RNA de la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) et en nombre ($\bar{M}_n$) au cours de l'oxydation photo-thermique du polypropylène a été réalisée à l'aide du logiciel STATISTICA. L'architecture du réseau de neurones optimal est illustrée à la Figure III.2.

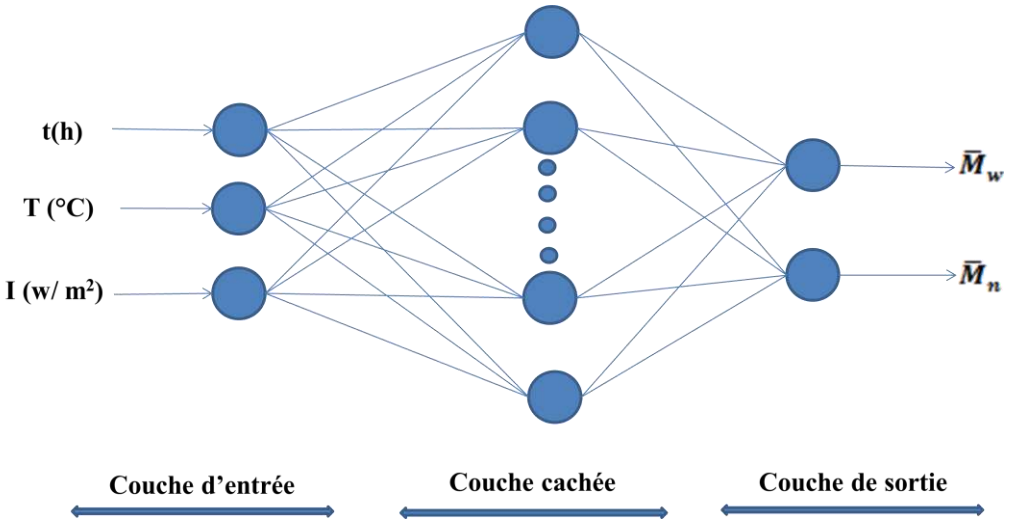


Figure III.2. Architecture RNA utilisée pour l'estimation de l'oxydation photo-thermique de $\bar{M}_w$ et $\bar{M}_n$.

III.2.1.3. Analyse de la sensibilité par la méthode des "poids"

La contribution des variables d'entrée sur les sorties a été déterminée par une analyse de sensibilité utilisant la méthode des "poids" pour les modèles de réseau neuronal. Cette méthode, proposée d'abord par Garson [7] et reprise par Goh [8], donne une quantification de l'importance relative (IR) des différentes entrées sur la sortie du RN [9]. Elle est basée sur le partitionnement des poids de connexion entre [10] : **(1)** la couche cachée-entrée (W_{ji}^{I}) et **(2)** la couche cachée-sortie (W_{1j}^{H}).

Le processus de calcul, composé de quatre étapes, est schématisé sur l'organigramme ci-dessous [10].

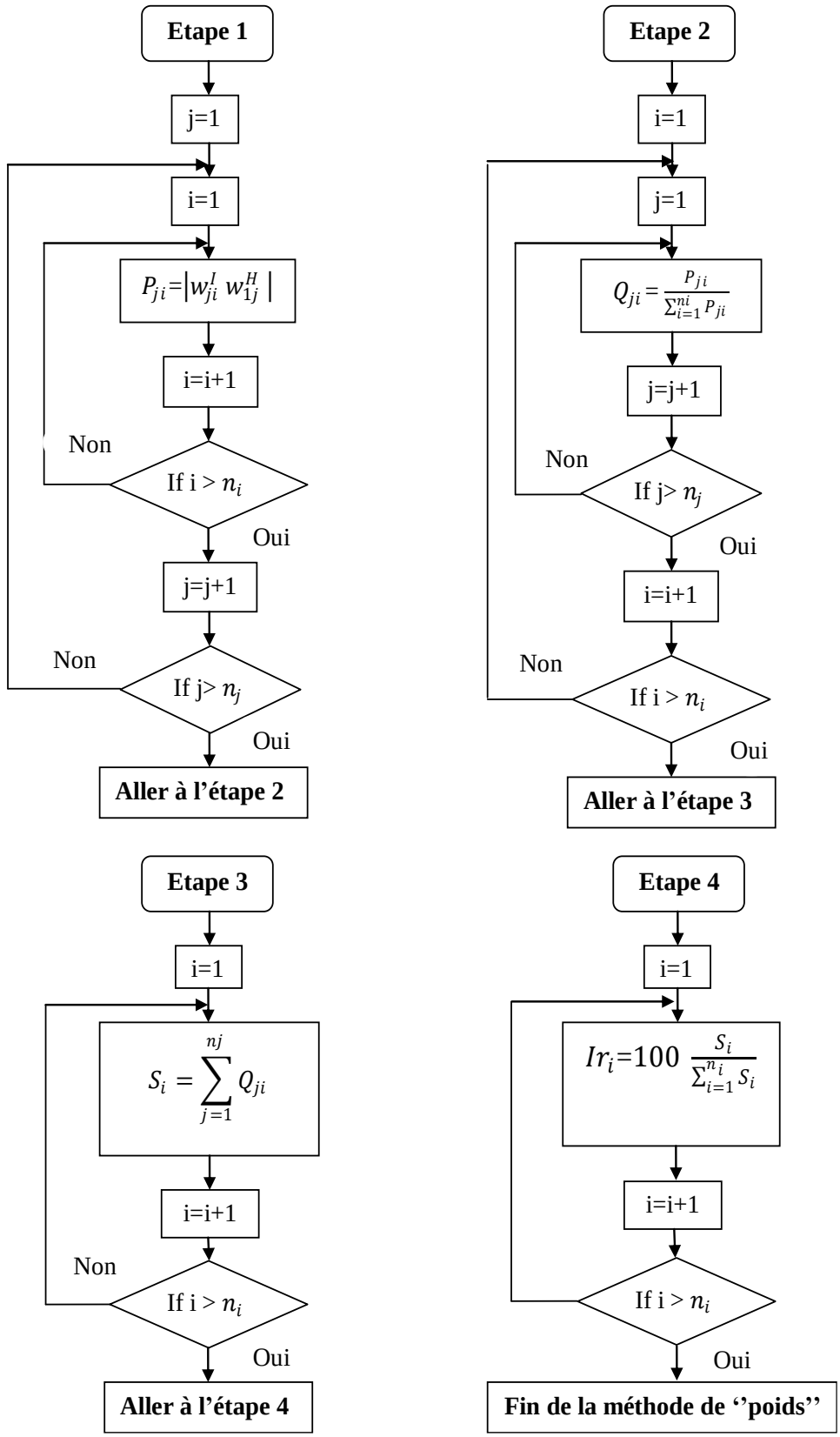


Figure III.3. Processus de calcul de l'analyse de sensibilité par la méthode de "poids" [10].

III.2.2. Résultats et discussion

III.2.2.1. Réseau RNA développé

Le modèle de réseau de neurones artificiels (RNA) a été développé dans le but de prédire la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre. Le meilleur algorithme RNA obtenu dans cette étude était un réseau de feed-forward multicouches back propagation constitué d'une topologie 3-23-2. Les paramètres et les résultats du modèle RNA optimisé sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Architecture du modèle RNA optimisé.

Type de réseau	**Algorithme d'apprentissage**	**Couche d'entrée**	**Couche cachée**		**Couche de sortie**	
		Nombre de neurone	**Nombre de neurone**	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurone**	**Fonction d'activation**
FFNN	BFGS quasi-Newton	3	23	Tangent Sigmoid (Tansig)	2	Logarithmic sigmoid (Logsig)

Les matrices des poids et les vecteurs de biais du modèle RNA sont répertoriés dans le tableau III.4, où W^I (23, 3) est la matrice de poids de connexion de la couche entrante et cachée (23 lignes x 3 colonnes) ; W^H (23, 2) est la matrice de poids de connexion de la couche cachée et de sortie (23 lignes x 2 colonnes).

Pour évaluer la capacité prédictive de model neuronal, celui-ci doit être testé pour des données qui ont été exclues de la base d'apprentissage. Par conséquent le vecteur de régression linéaire des sorties calculées par le RNA optimisé et les sorties cibles (expérimentales) avec le tracé de cette régression ont été utilisés comme critère d'évaluation de la capacité prédictive du RNA optimisé. Ceux-ci sont obtenus facilement à l'aide de la fonction ***postreg*** de MATLAB. La Figure III.4 montre le graphique de concordance de validation pour la masse moléculaire moyenne en poids avec un vecteur de concordance approchant de l'idéal [α, β, R] = [0.9939, 0.4256, 0.9864] pour la base de données totale. La Figure III.5 illustre le même graphe pour la masse moléculaire moyennes en nombre avec un vecteur d'accord égal à [α, β, R] = [0.9880, -0.0103, 0.9688] pour la base de données totale. Les Figure III.4 et III.5 visualisent les mêmes calculs des deux sorties mais pour toute la base de données et des vecteurs de régressions linéaires bien évidemment meilleurs.

Tableau III.4. Poids et biais du modèle optimisé RNA.

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée				**Connexions Couche cachée-Couche de sortie**		
W^I			b_j^H	W^H		b_2^O
Temps	**Température**	**Irradiation**		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	
-5.5112	0.6179	-0.4026	1.0269	2.0759	1.4945	-1.6022 2.0201
-1.0504	3.0068	0.2039	1.3613	0.7969	0.0267	
-0.7416	-0.3928	0.8104	-0.1371	-0.4782	5.4625	
2.6046	0.3201	2.3095	2.2433	1.6319	1.0158	
0.7756	-1.8113	-0.6004	-2.0049	0.0059	4.3386	
-3.2889	-0.3499	0.7985	-0.9087	1.6343	-0.3949	
0.3268	7.3411	-1.0126	1.3579	-2.7346	-0.7201	
1.2068	0.6597	-0.0288	1.1708	-0.2522	-0.1758	
-0.1095	1.7289	-1.4762	0.4525	2.2709	-1.0502	
3.0592	-0.2892	2.5271	-2.5832	2.4144	-0.1654	
-1.4234	0.0881	0.6343	-0.1215	0.5508	3.0880	
0.1915	-0.5518	0.1244	-0.8818	-0.1221	1.5330	
0.2826	1.7115	-0.8296	-1.7558	2.7590	1.2542	
-0.5582	0.7321	-0.7178	-2.4488	-0.7486	-0.7011	
-0.5193	8.5218	0.0557	-0.9225	4.8837	0.1061	
-10.8696	-0.0739	1.1974	-2.3305	1.7362	-2.1150	
-0.1516	-1.4260	0.2667	-0.0863	3.1831	1.1049	
0.8609	0.6407	-0.5354	-0.4362	0.8222	-2.2032	
2.0526	-0.1711	1.0151	1.6126	0.6275	-0.2804	
-0.5103	-0.2241	-4.5831	-1 .1075	0.3299	1.3456	
-1.7512	-0.1707	-0.1530	-1.1978	-1.5208	1.5554	
0.2877	0.1203	-1.1638	0.6641	-0.4543	0.7822	
-2.1086	-2.5140	-0.2384	-1.2331	2.8076	-0.7624	

Les performances du modèle RNA ont été évaluées statistiquement par les termes du coefficient de corrélation (R) et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM). REQM est défini ci-dessous [11-14] :

$$REQM = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(Y_{exp} - Y_{cal})^2}{n}} \qquad \textbf{(III.1)}$$

où n est le nombre total de points de données, Y_{exp} est la valeur expérimentale et Y_{cal} représente la valeur calculée à partir du modèle de réseau neuronal.

Le tableau III.5 présente le vecteur d'accord de validation calculé pour les ensembles de données d'apprentissage, de validation, de test et total. Ce-ci montre que les paramètres de la régression les moins favorables sont ceux obtenus dans la masse moléculaire moyenne en nombre. Il est clair que l'approche neuronale proposée donne des résultats satisfaisants avec des valeurs de vecteur de régression proches de la valeur idéale [α= 1 (pente), β= 0 (ordonnée à l'origine), R= 1

(coefficient de corrélation)] pour l'ajustement des profils de masse moléculaire moyenne en poids et en nombre.

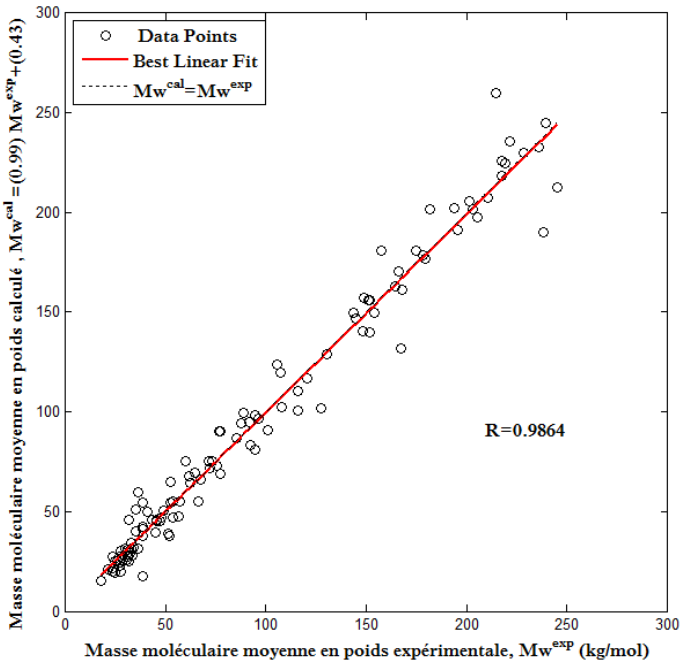


Figure III.4. Graphique d'analyse de régression pour le modèle entre la masse moléculaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) expérimental et calculé.

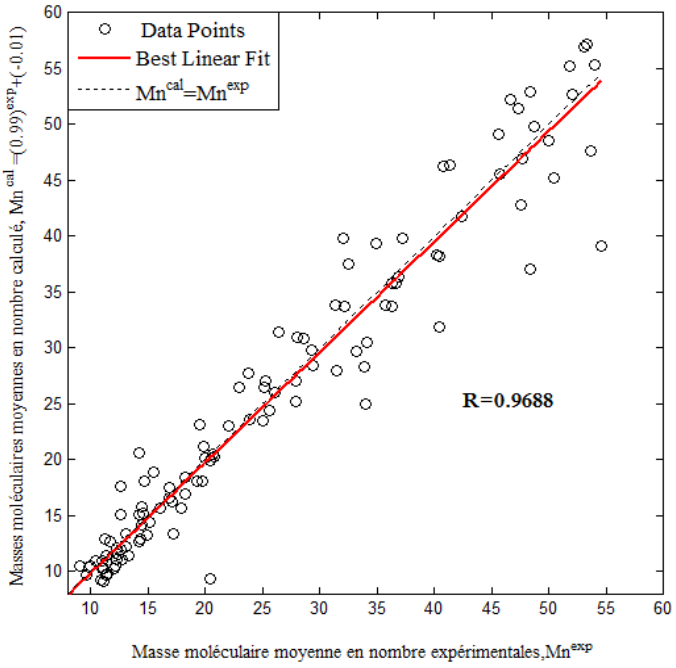


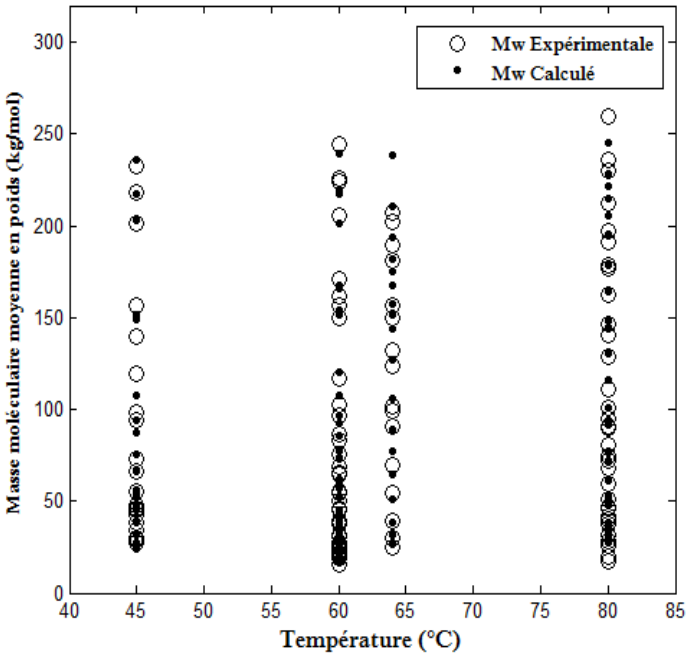
Figure III.5. Graphique d'analyse de régression pour le modèle entre la masse moléculaire moyenne en nombre expérimentales ($\overline{M}_n$) et calculées.

Tableau III.5. Vecteurs de régression linéaire [équation linéaire : $Y_{cal} = \alpha Y_{exp} + \beta$, avec α (pente), β(ordonnée à l'origine), R(coefficient de corrélation)] et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM).

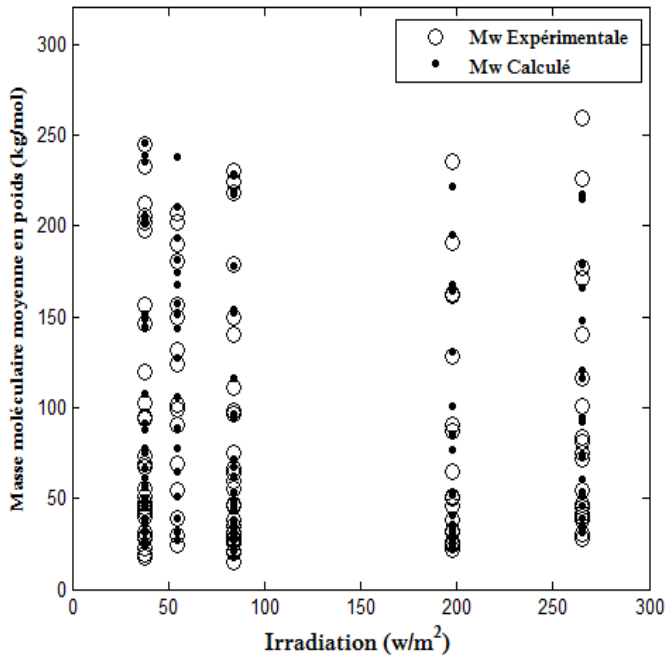
		α	β	R	$REQM$
$\bar{M}_w$	Phase d'apprentissage	1.0132	-0.5325	0.9890	9.8665
	Phase de validation	0.8416	10.8252	0.9844	18.5106
	Phase de test	1.0716	-7.4954	0.9909	11.4291
	Totale	0.9939	0.4256	0.9864	11.1250
$\bar{M}_n$	Phase d'apprentissage	1.0224	-0.4829	0.9806	2.7719
	Phase de validation	0.7799	4.1707	0.9238	6.6389
	Phase de test	1.0330	-2.5383	0.9617	4.6427
	Totale	0.9880	-0.0103	0.9688	3.5284

III.2.2.2. Comparaison entre la masse moléculaire en poids expérimentale et calculé en fonction de la température et de l'irradiation

La Figure III.6 montre une comparaison entre les données expérimentales (indiquées par des cercles vides) et les résultats de la prévision (indiquées par des cercles pleins) de la masse moléculaire moyenne en poids en fonction de la température et de l'irradiation. On remarque un accord acceptable entre les données expérimentales de la littérature et les résultats des prédictions du modèle neuronal pour les deux paramètres testés, ce qui montre la fiabilité et la robustesse du modèle développé.



(a)



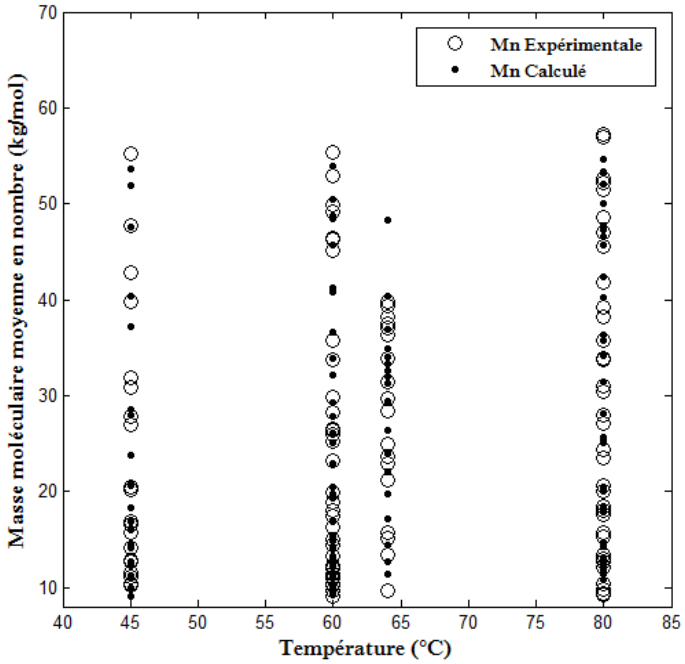
(b)

Figure III.6. Comparaison de la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) expérimental et calculé par le RNA en fonction de **(a)** la température et **(b)** de l'irradiation.

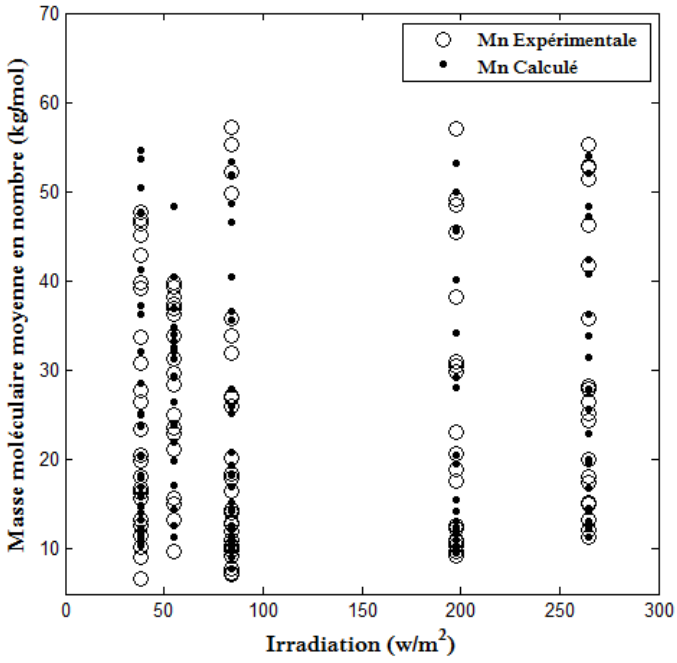
III.2.2.3. Comparaison entre la masse moléculaire moyenne en nombre expérimentale et calculée en fonction de la température et l'irradiation

La comparaison entre les données expérimentales et les résultats de prédictions du modèle neuronal en fonction de la température et de l'irradiation est présentée sur la Figure III.7. Sur cette dernière, on observe une concordance acceptable entre les données expérimentales de masse moléculaire moyenne en nombre (indiquées par des cercles vides) et les résultats de prédictions du modèle neuronal (indiqués par des cercles pleins). Ceci suggère de bonnes capacités prédictives du modèle neuronal et cela pour les températures et les irradiations solaires situées dans l'intervalle de la température (45°C ≤ Température ≤ 80°C) et l'intervalle d'irradiation (38 w/m^2≤ irradiation ≤ 265 w/m^2).

En général, une bonne relation peut être observée entre la masse moléculaire moyenne en nombre calculé et expérimental au cours de l'oxydation photo-thermique du polypropylène pour les deux paramètres testés.



(a)



(b)

Figure III.7. Comparaison de masse moléculaire moyenne en nombre expérimentale et calculée par le RNA en fonction de **(a)** la température et **(b)** l'irradiation.

III.2.2.4. Détermination des équations du RNA optimisé

La formule mathématique de la masse moléculaire moyenne en poids prédit ($\bar{M}_w$) et la masse moléculaire moyenne en nombre ($\bar{M}_n$) est donnée par l'équation (III.4) :

Pour $\bar{M}_w$, les sorties d'instance (Z_j) de la couche cachée sont calculées comme suit :

$$Z_j = f\left[\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right] = \frac{exp\left(\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) - exp\left(-\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)}{exp\left(\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) + exp\left(-\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)} \quad \textbf{(III.2)}$$

Alors que les sorties ($\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$) des réseaux est donnée par :

$$\bar{M}_w, \bar{M}_n = f_O\left[\sum_{j=1}^{23} W_{2j}^{H} Z_j + b_2^{O}\right] = \frac{1}{1 + exp\left(-\sum_{j=1}^{23} W_{2j}^{H} Z_j + b_2^{O}\right)} \quad \textbf{(III.3)}$$

$$\bar{M}_w, \bar{M}_n = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_{j=1}^{23} W_{2j}^{H}\left[\frac{exp\left(\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) - exp\left(-\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)}{exp\left(\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) + exp\left(-\sum_{i=1}^{3} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)}\right] + b_2^{O}\right)} \quad \textbf{(III.4)}$$

x_i représentent les entrées

W_j^I représentent les poids qui relient les entrées aux "j" neurones de la couche cachée

b_j^H sont les biais des poids reliant les entrées aux "j" neurones de la couche cachée

Z_j sont les sorties des "j" neurones de la couche cachée

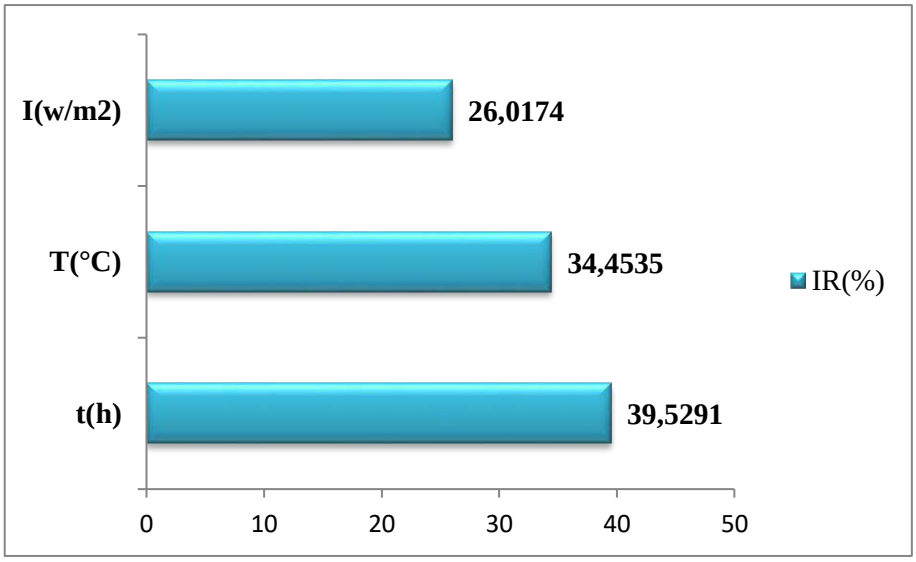
W_j^H représentent les poids des "j" neurones de la couche cachée allant vers la sortie

b_1^O est le biais des poids de la couche cachée allant vers la sortie

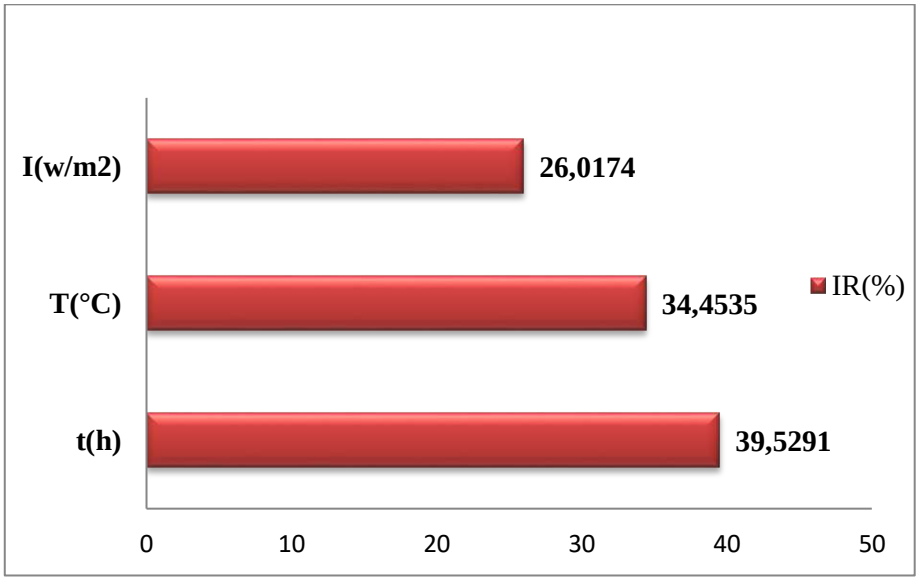
Cette équation mathématique permettant de prédire la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre ne contient que le degré de complexité requis. Comprendre les caractéristiques pertinentes importantes que sont les conditions d'oxydation (température et irradiation) et le temps de l'oxydation sur les propriétés du polypropylène servira grandement l'industrie afin d'améliorer la représentativité des tests de vieillissement accéléré et pour prédire la durée de vie du polypropylène dans les conditions d'utilisation.

III.2.2.5. Analyse de sensibilité

Les contributions des entrées pertinentes sur le modèles RNA ont été établies et décrites dans la Figure III.8. Selon les résultats de l'analyse de sensibilité, toutes les variables d'entrées : temps d'oxydation IR= 39,5291% et les conditions d'oxydation du polypropylène (température IR = 34.4535% et irradiation IR= 26,0174%) ont une influence sur les deux sorties (masse moléculaire moyenne en poids et en nombre).



(a)



(b)

Figure III.8. Importance relative (IR%) des variables d'entrée t (h), T (°C) et I (w/m^2) sur les sorties **(a)** : $\overline{M}_w$ et **(b)** : $\overline{M}_n$ du modèle réseau de neurone.

Deuxième Partie

III.3. Modélisation neuronal des groupes carbonyle lors de vieillissement photo-thermique et vieillissement thermique des polymères (PE, PEBD, PP, PVC, PS et EPDM)

III.3.1. Méthodologie de modélisation

III.3.1.1. Collecte des données, prétraitement et analyse

Cette étape a pour objectif de collecter les données expérimentales pour construire un RNA. La base de données totale collectée de la littérature [15-27] a été divisée en deux parties basées sur l'effet du rayonnement et / ou de la température sur les différents systèmes de polymères : **(1)** La première base de données "BD1" est utilisée pour prédire l'évolution de l'indice de carbonyle (I_{CO}) lors du vieillissement photo-thermique des systèmes polymères (PP, PEBD, PVC, PS et PE). Les entrées considérées pour cette base de données sont : le temps de vieillissement (h), les conditions de vieillissement (La puissance de la source de rayonnement (kw) et la température (°C)), les concentrations en pourcentage de polymères et les additifs (X_1(% w/w), X_2(% w/w), X_3(% w/w), X_4 (% w/w)), pseudo masse volumique des polymères (g/cm^3) et épaisseur de film (µm)). **(2)** La deuxième base de données "BD2" est utilisée pour suivre l'évolution de la concentration de carbonyle [CO] au cours du vieillissement thermique des polymères (PE et EPDM). Les entrées de cette base de données sont le temps de vieillissement (h), la condition de vieillissement (température (°C)), les concentrations en pourcentage de polymères et d'additifs (X_1(% w/w), X_2(% w/w), X_3(% w/w), X_4(% w/w)) et le pseudo masse moléculaires (kg/mol) de polymères et d'additifs.

Le choix des variables d'entrée et de sortie est basé sur l'effet des conditions de vieillissement (rayonnement l'irradiation UV et/ou température) sur les groupes carbonyle en fonction du temps de vieillissement. Il est nécessaire de décrire les différents systèmes polymères (polymères pure et polymères avec additifs) et de différencier les données des groupes carbonyle de plusieurs systèmes polymères. Les groupes carbonyle ont été utilisés pour évaluer/mesurer le degré de dégradation des polymères lors du rayonnement ultraviolet et de la chaleur en présence d'oxygène au cours du temps. La croissance des groupes carbonyle indique l'étendue de la dégradation du polymère [28, 29].

Le pseudo masse volumique des polymères (g /cm^3) a été calculé comme suit :

$$\rho_p = \sum_{i=1}^{n} \rho_i X_i \quad \textbf{(III.5)}$$

où ρ_i est la masse volumique des polymères purs (g/cm^3) présentés dans le tableau III.6 et où X_i représente la concentration en pourcentage de polymères et d'additifs. On peut constater que les concentrations en pourcentage d'additifs sont faibles et ne dépassent pas 2%, et que la masse volumique de ces additifs est négligeable. Pour cela, Le pseudo masse volumique des polymères est prise comme paramètre de différenciation entre les différents systèmes de polymères.

Donc : $\rho_p = \rho_1 X_1$ **(III.6)**

$$\rho_1 98\% < \rho_p < \rho_1 100\%$$

Le pseudo masse moléculaire (kg/mol) est défini par la relation suivante :

$$M_{wp} = \sum_{i=1}^{n} M_{wi} X_i \quad \textbf{(III.7)}$$

Où M_{wi} est la masse moléculaire des polymères et des additifs (Kg/mol), présentés dans le tableau III.6. Alors que n= 1 pour les systèmes purs, n= 2 pour les systèmes binaires, n= 3 pour les systèmes ternaires et n= 4 pour les systèmes quaternaires.

Le pseudo masse moléculaire permet de distinguer les polymères et les additifs (EPDM, PE, Irganox 1010, Chimassorb 944 et Peroxyde de dicumyle).

Tableau III.6. Masse volumique et la masse moléculaire utilisés pour calculer le pseudo masse volumique et le pseudo masse moléculaire des systèmes polymères.

BD1			**BD2**		
Polymères	**Masse volumique ρ (g/cm^3)**	**Référence**	**Polymère et additif**	**Masse moléculaires M_w (Kg/mol)**	**Référence**
PE	0.932	[30]	EPDM	150	[26]
PEBD	0.92	[31]	PE	220	[27]
PVC	1.4	[27]	Irganox 1010	1.178	[26]
PP	0.905	[32]	Chimassorb 944	2-3.1	
PS	1.06	[33]	Dicumyl peroxide	0.27037	

Les Figures III.9 et III.10 indiquent le nombre de systèmes de polymères utilisés dans les ensembles de données (BD1 et BD2) et explique la méthode de calcul de la concentration en pourcentage de différents polymères et additifs.

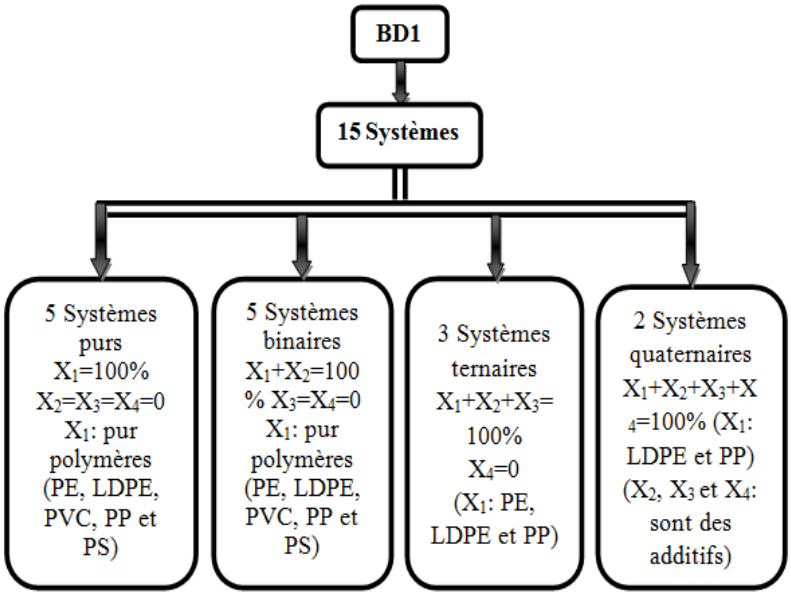


Figure III.9. Schéma montrant les différents systèmes de polymères utilisés dans BD1 (vieillissement photo-thermique).

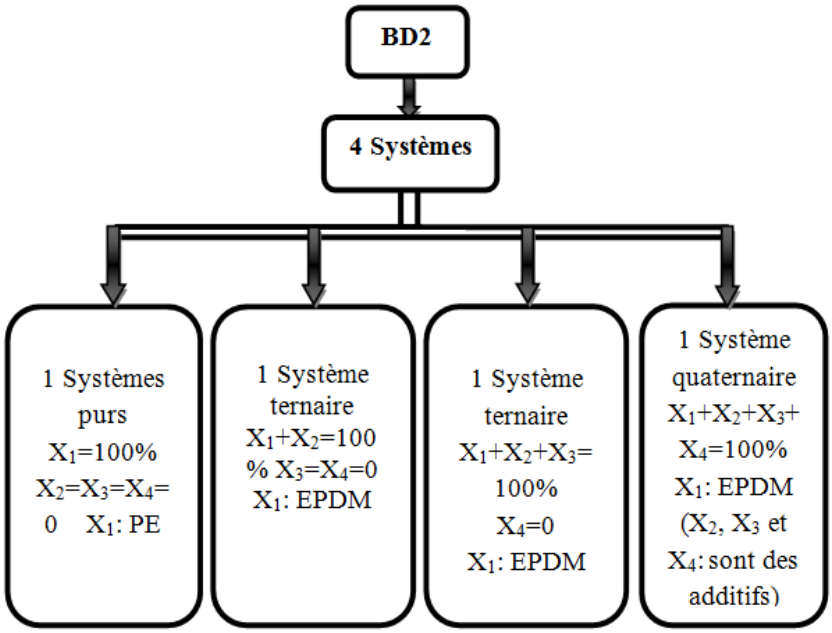


Figure III.10. Schéma montrant les différents systèmes de polymères utilisés dans BD2 (vieillissement thermique).

X_1 : représente la concentration en pourcentage des polymères purs (PVC, PS, PP, PEBD, PE et EPDM) ; X_2, X_3 et X_4 : sont les concentrations en pourcentage d'additifs, quel que soit le type d'additif.

Le tableau III.7 résumé les conditions de fonctionnement du test (vieillissement photo-thermique).

Tableau III.7. Les conditions de vieillissement photo-thermique (température et la puissance des lampes) des polymères.

N° de lampes	Type de lampes	Puissance de lampes (Kw)	Température (°C)	Références
1	Lampe au mercure basse pression 254 nm	16	Température ambiante(25)	[20,34]
1	Fluide fluorescent haute pression / tungstène	500	50	[20]
2	Lampes au mercure haut pression non fluorescentes	400	70	[18]
2	Haute pression Hg / W	500	40	[19]
1	Haute pression Hg / tungstène	500	Température ambiante(25)	[17]
1	Fluorescent Hg W haute pression	500	50	[15]
1	Mercure moyenne pression (SEPAP 30.24)	400	55	[15]
4	Fluorescent Hg W haute pression	500	50,60,70,80 et 90	[16]

La source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiqués dans les tableaux III.8 et III.9.

Tableau III.8. Source et domaine des données utilisées entrées-sorties pour (BD1) de chaque système de polymère.

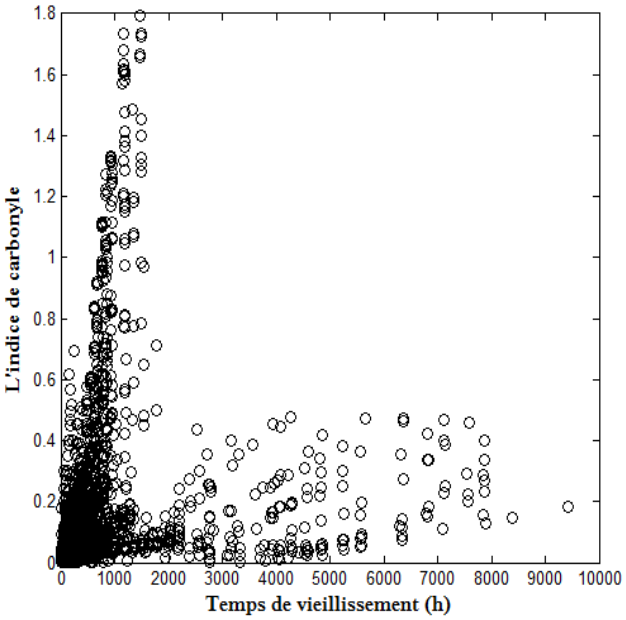
Polymères	Systèmes	t(h)	T (°C)	p (kw)	X_1(%w/w)	X_2 (%w/w)	X_3 (%w/w)	X_4 (%w/w)	D (µm)	ρ_p (g/cm^3)	I_{CO}	Référence
PP	**Pur**	0-629.6376	25-55	0.4-0.5	100	0	0	0	100-200	90.5	0.0122-0.4005	[15, 17]
	Binaire	0-2789.04	25-55	0.4-0.5	99-99.9	0.1-1	0	0	100-200	89.595-90.4095	0.0058-0.5787	
	Ternaire	0-2977.872	25-55	0.4-0.5	98.9-99.9	0.00912-0.1	0.06915-1	0	100-200	89.5045-90.4095	0.0017-0.9699	
	Quaternaire	0-1536.3576	25-55	0.4-0.5	98.8-99.8	0.00912-0.1	0.00912-0.1	0.001-1	100-200	89.414-90.319	0.0013-1.243	
PEBD	**Pur**	0-1187.53	40-70	0.8-2	100	0	0	0	50-100	92	0.0141-1.6371	[16, 18, 19]
	Binaire	0-9418.89	40-90	0.8-2	99.2-99.95	0.05-0.8	0	0	50-100	91.264-91.954	0.0023-1.7945	
	Ternaire	159.569-8355.03	40-70	0.8-1	99.55-99.85	0.083-0.4	0.05-0.083	0	50	91.586-91.862	0.0013-1.735	
	Quaternaire	591.483-7882.07	40	1	99.751	0.083	0.083	0.083	50	91.7709	0.0011-0.4954	
PVC	**Pur**	0-250	40	0.12	100	0	0	0	30	140	0.0337-0.223	[21, 22, 24]
	Binaire	0-250	40	0.12	99.5	0.5	0	0	30	139.3	0.0098-0.1644	
PS	**Pur**	0-250	40	0.12	100	0	0	0	40	106	0.0247-0.2536	[25]
	Binaire	0-250	40	0.12	99.5	0.5	0	0	40	105.47	0.0123-0.216	
PE	**Pur**	0-879.182	50	0.016-0.5	100	0	0	0	150	93.2	0.0076-0.2823	[20]
	Binaire	0-977.463	50	0.016-0.5	99.9-99.95	0.05-0.1	0	0	150	93.1068-93.1534	0.001-0.2764	
	Ternaire	0-1292.11	50	0.016	0.5	97.95-99.45	0.5-2	0.05-0.1	150	91.2894-92.6874	0.0013-0.6434	

Tableau III.9. Source et domaine des données utilisées entrées-sorties pour (BD2) de chaque système de polymère.

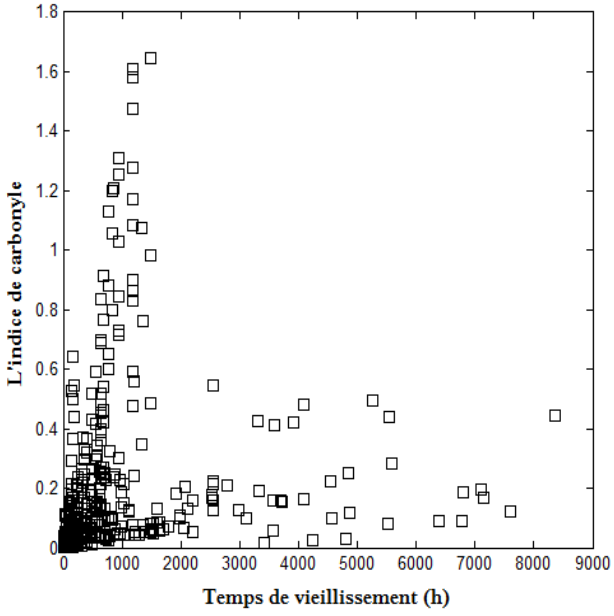
Polymères	Systèmes	t (h)	T(°C)	X_1 (%w/w)	X_2 (%w/w)	X_3 (%w/w)	X_4 (%w/w)	M_{WP}(Kg/mol)	[CO] (mol/l)	Référence
EPDM	**Binaire**	0.5077-17.5765	140-160	97	3	0	0	14550.8111	0.0038-0.5644	[26]
	Ternaire	0-63.9848	140-160	96.6-97	2.9	0.097-0.48	0	1455.09-15714.7841	0.0007-1.2236	
	Quaternaire	0.5887-116.733	140-160	96.8	2.9	0.097-0.19	0.097-0.19	14768.3579-15005.3983	0.0007-0.1741	
PE	**Pur**	2.7146-535.308	80-120	100	0	0	0	22000	0.0001-0.777	[27]

III.3.1.2. Développement d'un modèle

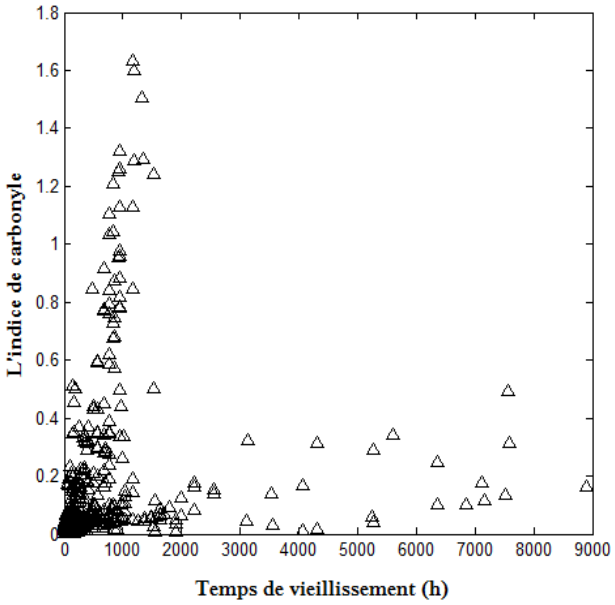
La première base de données a été divisée de manière aléatoire en trois sous-ensembles : 1716 points de données (70%) pour la phase d'apprentissage, 367 points (15%) pour la phase de validation et 367 points de données (15%) pour tester le modèle (RNA1). La Figure III.11 représente les données expérimentales de l'indice de carbonyle en fonction du temps de vieillissement.



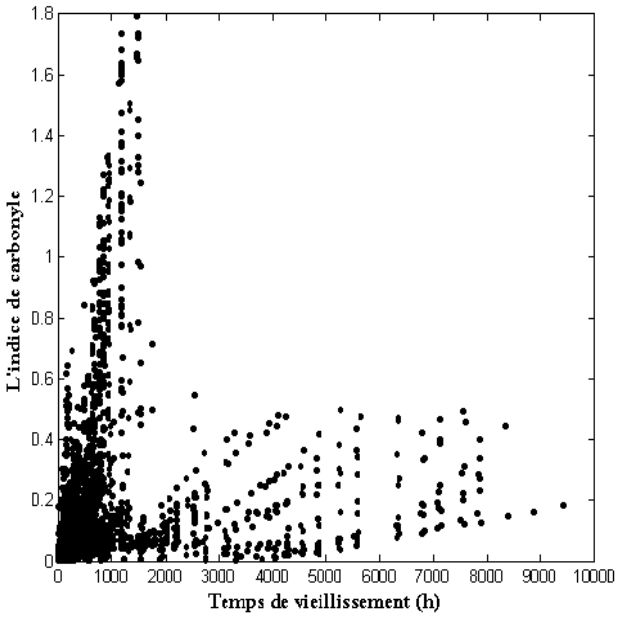
(a)



(b)



(c)

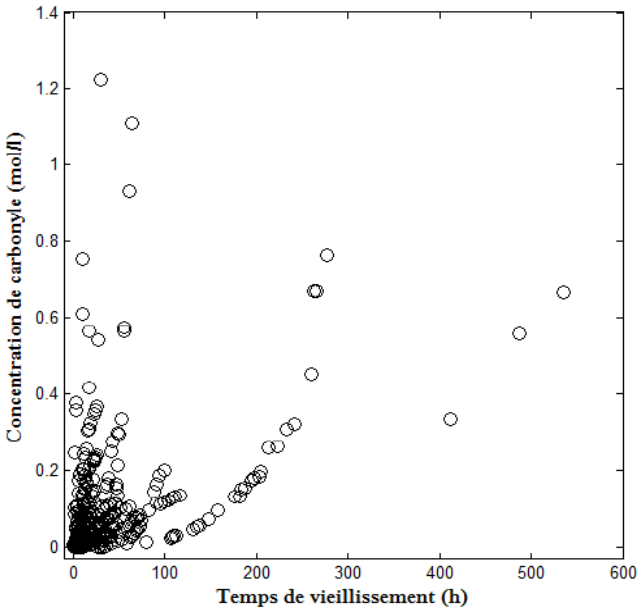


(d)

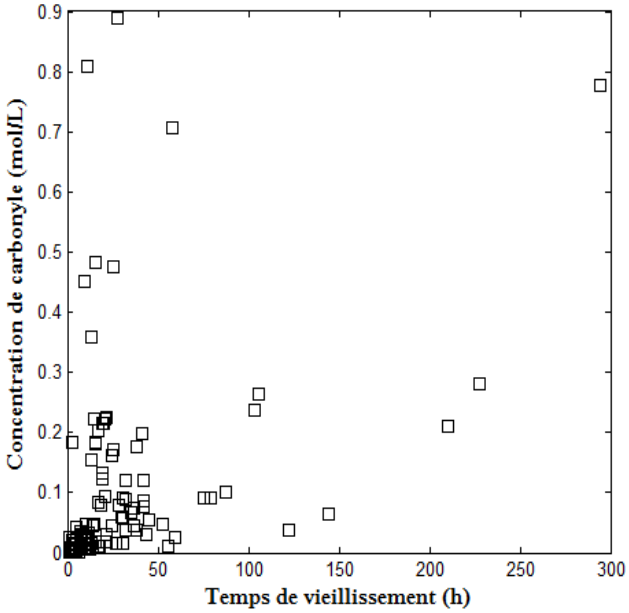
Figure III.11. Données de l'indice de carbonyle en fonction du temps de vieillissement : **(a)** apprentissage, **(b)** validation, **(c)** test et **(d)** totale.

De même, le deuxième ensemble de données est divisé de manière aléatoire en trois sous-ensembles : 347 points de données (60%) pour la phase d'apprentissage, 115 points (20%) pour la phase de validation et 115 points de données (20%) pour la phase de test du modèle (RNA2). L'ensemble de validation est utilisé en parallèle avec l'ensemble d'apprentissage. La Figure III.12

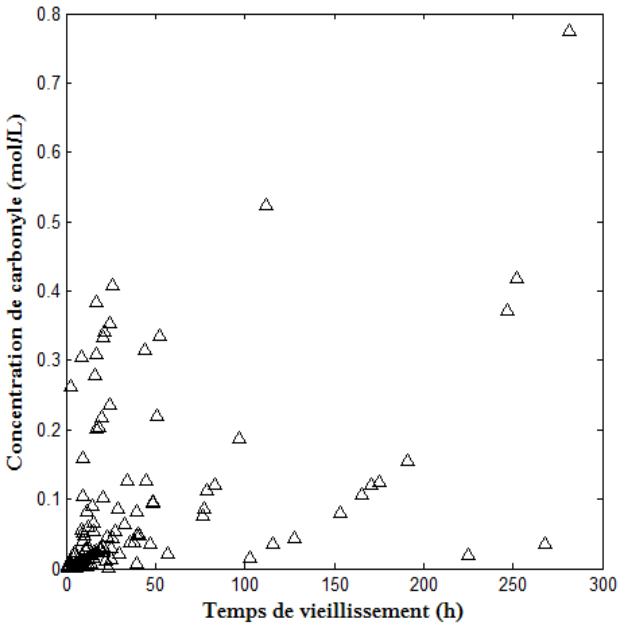
illustre graphiquement les données expérimentales de la concentration de carbonyle en fonction du temps de vieillissement.



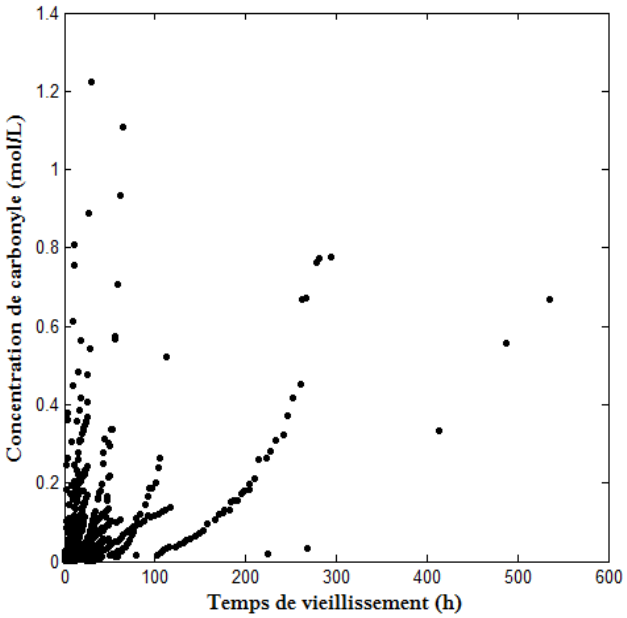
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.12. Données de concentration de carbonyle en fonction du temps de vieillissement : **(a)** apprentissage, **(b)** validation, **(c)** test et **(d)** totale.

Les RNAs possèdent trois couches de neurones la couche d'entrée avec neuf neurones pour le RN1 et sept neurones pour le RN2, une couche cachée avec un nombre de neurones actifs optimisé pendant l'apprentissage et une couche de sortie avec une unité générant la valeur d'I_{CO} pour RN1 et de [CO] pour RN2. Le nombre de neurones dans la couche cachée varie en fonction

des performances du réseau pendant la phase d'apprentissage. Principalement, le nombre de neurones dans la couche cachée a été sélectionné dans une plage de 3 à 35 neurones. Les fonctions de transfert, logarithmique, exponentielle, purelin et sinus ont été utilisées pour la couche cachée et la couche de sortie. L'algorithme d'apprentissage utilisé dans ce travail est l'algorithme quasi-Newton BFGS (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno). Pour chaque RNA, les neurones cachés optimaux et la fonction de transfert ont été sélectionnés par des processus d'essais et d'erreur.

III.3.2. Résultats et discussion

III.3.2.1. Performances des modèles RNA

Selon la discussion précédente, deux modèles de réseau neuronal ont été développés dans le but de prédire l'indice de carbonyle (I_{CO}) et la concentration de carbonyle [CO]. Le tableau III.10 présente la structure des modèles RNA optimisés.

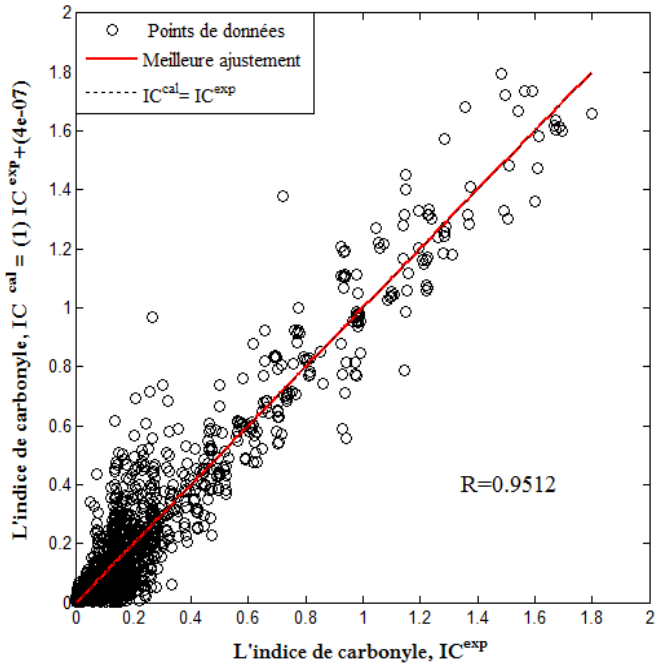
Tableau III.10. Structures des modèles RNA optimisés.

RNA Modèles	Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
		Nombre de neurone	Nombre de neurone	Fonction d'activation	Nombre de neurone	Fonction d'activation
RNA1	BFGS quasi-Newton (*trainbfg*)	09	21	Tansig	01	Sine
RNA2		07	11	Exponential	01	Logsig

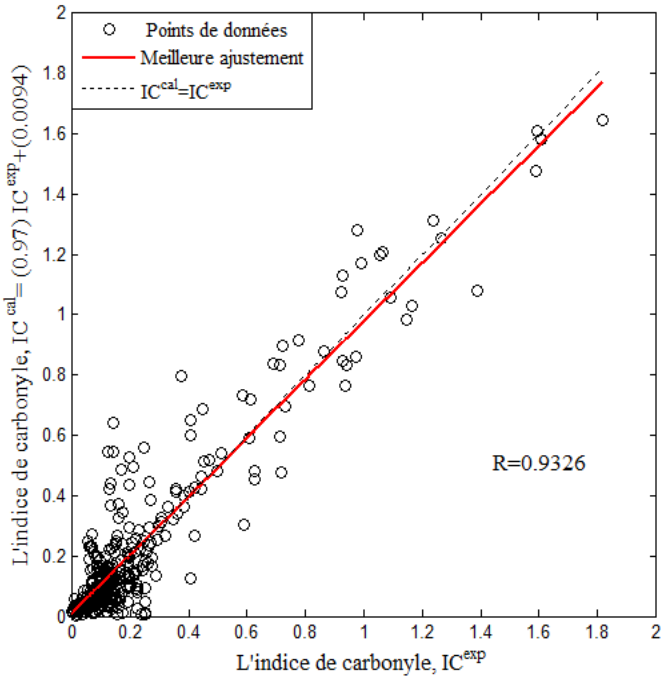
Le graphique et les paramètres de la régression linéaire ont été obtenus directement à l'aide de la fonction "***Postreg***" de MATLAB. Le pouvoir de prédiction d'un tel modèle peut être estimé par le coefficient de corrélation (R). Une valeur de R supérieure à 0.5 est généralement considérée comme satisfaisante, une valeur supérieure à 0.9 est excellente [35].

La Figure III.13 montre une concordance totale entre l'indice de carbonyle calculé par le premier modèle neuronal "RN1" optimisé et celui obtenu expérimentalement avec des vecteurs de régression approchant de l'idéal ([α, β, R] = [1.0012, 3.9710 e-07, 0.9512] "phase d'apprentissage" ; [α, β, R] = [0.9705, 0.0094, 0.9326] "phase de validation", [α, β, R] = [1.0212, -0.0029, 0.9427] "phase de test" et [α, β, R] = [0.9994, 9.9025e-4, 0.9471] "phase totale". Les coefficients de corrélations sont généralement considérés comme excellents ($0.90 \leq R \leq 1.00$) pour la phase d'apprentissage, la phase de validation, la phase de test et la phase totale, ce qui montre une bonne

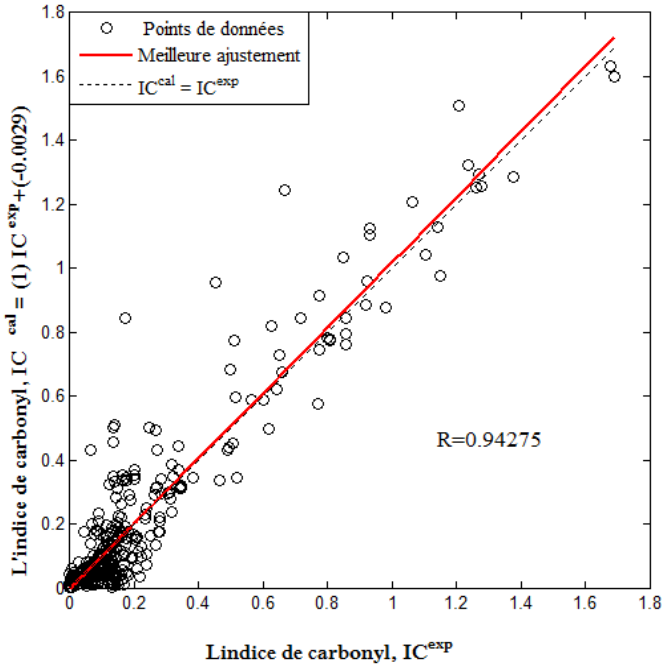
robustesse du premier modèle neuronal "RN1" établi et la possibilité de prédiction des différents paramètres qui caractérisent l'indice de carbonyle lors de la photo-thermo vieillissement des polymères (Polypropylène (PP), Polyéthylène basse densité (PEBD), chlorure de polyvinyle (PVC), Polystyrène (PS) et polyéthylène (PE)).



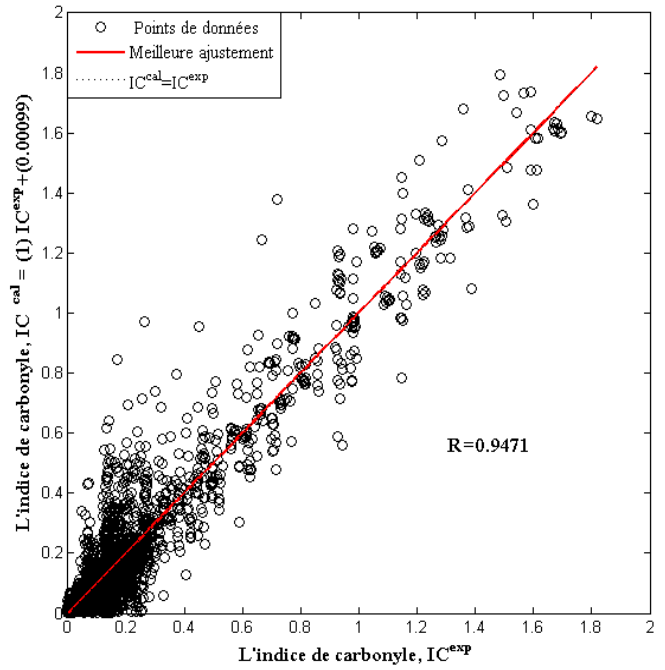
(a)



(b)



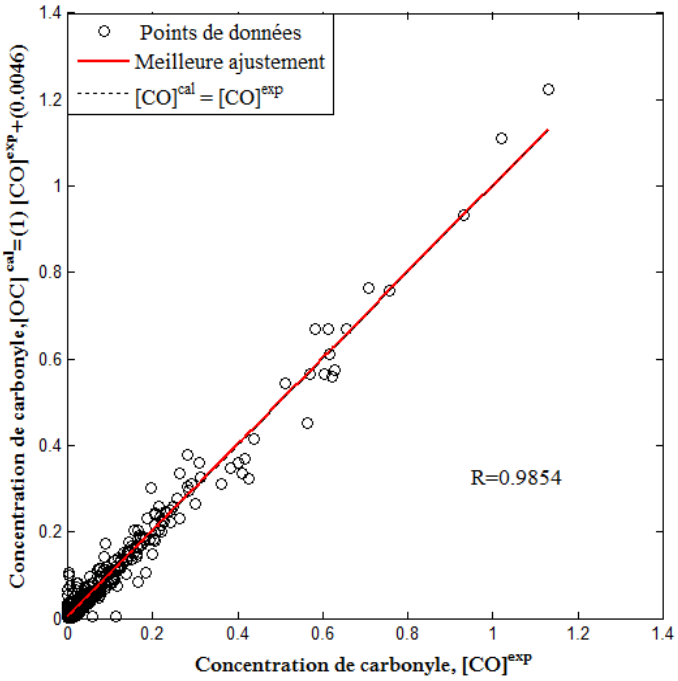
(c)



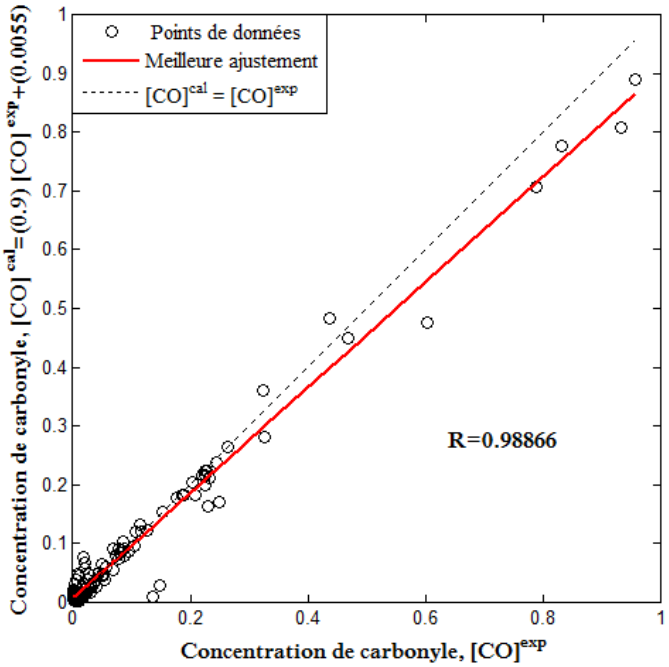
(d)

Figure III.13. Graphique d'analyse de régression pour le modèle optimal entre l'indice de carbonyle expérimental et calculé lors du vieillissement photo-thermique de PP, PEBD, PVC, PS et PE : **(a)** la phase d'apprentissage, **(b)** la phase de validation, **(c)** la phase de test et **(d)** la phase totale.

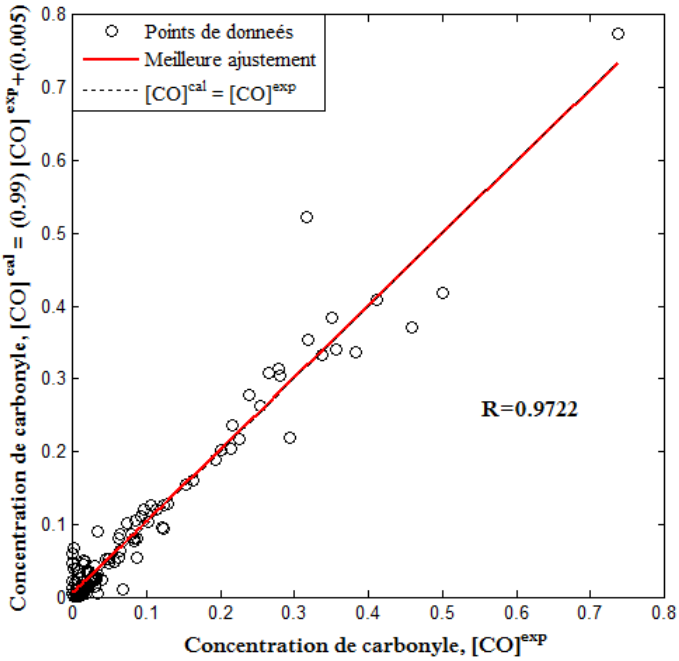
Pour évaluer la performance du deuxième modèle neuronal "RN2" obtenu, la représentation graphique des valeurs prédites de la concentration de carbonyle [CO] en fonction des valeurs expérimentales pour les ensembles d'apprentissage, de validation, de test et totale obtenues est donnée sur la Figure IV.14. Cette dernière présente des vecteurs de régression qui se rapproche de l'idéal ([α, β, R] = [0.9977, 0.0046, 0.9854] "phase d'apprentissage" ; [α, β, R] = [0.9886, 0.0055, 0.9887] "phase de validation", [α, β, R] = [0.9901, 0.0050, 0.9722] "phase de test" et [α, β, R] = [0.9700, 0.0054, 0.9830] "phase totale". Les coefficients de corrélations sont généralement considérés comme excellents ($0.90 \leq R \leq 1.00$) pour la phase d'apprentissage, la phase de validation, la phase de test et la phase total, ce qu'implique une bonne robustesse du deuxième modèle neuronal "RN2" établi et la possibilité de prédiction de la concentration de carbonyle au cours du vieillissement thermique du polyéthylène (PE) et de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM).



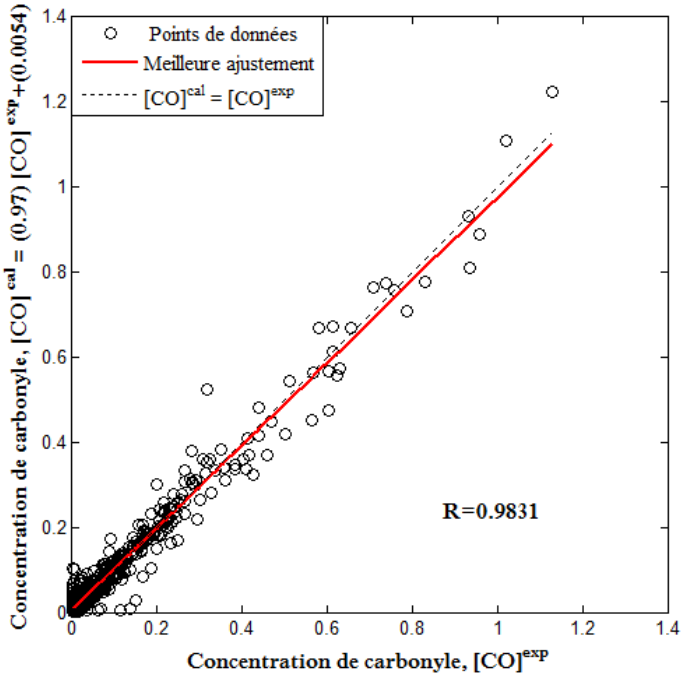
(a)


Points de données
Meilleure ajustement
[CO]cal = [CO]exp
R=0.98866
Concentration de carbonyle, [CO]cal=(0.9) [CO] exp+(0.0055)
Concentration de carbonyle, [CO]exp

(b)


Points de donneés
Meilleure ajustement
[CO]cal = [CO]exp
R=0.9722
Concentration de carbonyle, [CO]cal = (0.99) [CO] exp+(0.005)
Concentration de carbonyle, [CO]exp

(c)



(d)

Figure III.14. Graphique d'analyse de régression pour le modèle optimal entre la concentration de carbonyle expérimentale et calculée au cours du vieillissement thermique de PE et EPDM : **(a)** la phase d'apprentissage, **(b)** la phase de validation, **(c)** la phase de test et **(d)** la phase totale.

Sur le tableau III.11 sont reportés les vecteurs de régression linéaire pour les modèles neuronaux (RNA1 et RNA2). Il est clair que l'approche neuronale proposée donne des résultats satisfaisants avec des valeurs de vecteur de régression proches de la valeur idéale [α= 1 (pente), β= 0 (ordonnée à l'origine), R= 1 (coefficient de corrélation)] pour l'ajustement des profils d'RNA1et RNA2. Les performances de chaque modèle ont été évaluées en termes de coefficient de corrélation (R) et de racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM). Ce dernier a été utilisé pour déterminer l'erreur de modélisation entre les valeurs de réponse calculées et expérimentales des modèles (RNA1 et RNA2).

Tableau III.11. Vecteurs de régression linéaire issue de l'équation linéaire.

		α	β	R	$REQM$
RNA1	Phase d'apprentissage	1.0012	3.9710e-07	0.9512	0.0951
	Phase de validation	0.9705	0.0094	0.9326	0.1098
	Phase de test	1.0212	-0.0029	0.9427	0.1058
	Totale	0.9994	9.9025e-4	0.9471	0.0958
RNA2	Phase d'apprentissage	0.9977	0.0046	0.9854	0.0022
	Phase de validation	0.9886	0.0055	0.9887	0.0018
	Phase de test	0.9901	0.0050	0.9722	0.0309
	Totale	0.9700	0.0054	0.9830	0.0291

III.3.2.2. Expressions mathématiques des modèles neuronaux optimisés

À partir des RNA1 et RNA2 optimisés, représentés respectivement sur les Figures III.15 et III.16, nous pouvons exprimer l'indice de carbonyle et la concentration de carbonyle par un modèle mathématique intégrant tous les entrées x_i (temps, puissance de la source de rayonnement, température, X_1, X_2, X_3, X_4 , épaisseur de film et pseudo masse volumique) pour RNA1 et (temps, température, X_1, X_2, X_3, X_4 et pseudo masse moléculaire) pour RNA2 comme suit :

Les sorties Z_j de la couche cachée :

$$Z_j = f\left[\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right] = \frac{exp\left(\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) - exp\left(-\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)}{exp\left(\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) + ex\,p\left(-\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)} \quad \textbf{(III.8)}$$

j=1, 2, 3,…21

La sortie de l'indice de carbonyle "I_{CO}" :

$$I_{CO} = f_O\left[\sum_{j=1}^{21} W_{1j}^{H} Z_j + b_1^{O}\right] = sin\left(\sum_{j=1}^{21} W_{1j}^{H} Z_j + b_1^{O}\right) \quad \textbf{(III.9)}$$

La combinaison des équations III.8 et III.9 conduit à la formule mathématique de l'indice carbonyle prenant en compte toutes les entrées x_i (temps, puissance de la source de rayonnement, température, X_1, X_2, X_3, X_4, épaisseur de film et pseudo masse volumique :

$$I_{CO} = sin\left(\sum_{j=1}^{21} W_{1j}^{H}\left[\frac{exp\left(\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) - exp\left(-\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)}{exp\left(\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right) + exp\left(-\sum_{i=1}^{9} W_{ij}^{I} x_i + b_j^{H}\right)}\right] + b_1^{O}\right) \quad \textbf{(III.10)}$$

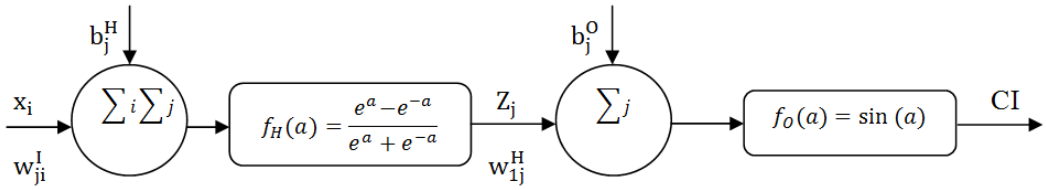


Figure III.15. Représentation schématique du RN1 optimisé.

L'instance renvoie Z_j de la couche cachée (RNA2)

$$Z_j = f\left[\sum_{i=1}^{7} W_{ij}^I x_i + b_j^H\right] = exp\left(-\sum_{i=1}^{7} W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) \quad \textbf{(III.11)}$$

j=1, 2, 3,… 11

La sortie concentration de carbonyle "[CO]"

$$[CO] = f_O\left[\sum_{j=1}^{11} W_{1j}^H Z_j + b_1^O\right] = \frac{1}{1+exp\left(-\sum_{j=1}^{11} W_{1j}^H z_j + b_1^O\right)} \quad \textbf{(III.12)}$$

La combinaison des équations III.11 et III.12 conduit à la formule mathématique de la concentration de carbonyle prenant en compte toutes les entrées x_i (temps, température, X_1, X_2, X_3, X_4 et pseudo masse moléculaire) :

$$[\mathrm{CO}] = \frac{1}{1+exp\left(-\sum_{j=1}^{11} W_{1j}^H \exp\left(-\sum_{i=1}^{7} W_{ji}^I x_i + b_j^H\right) + b_1^O\right)} \quad \textbf{(III.13)}$$

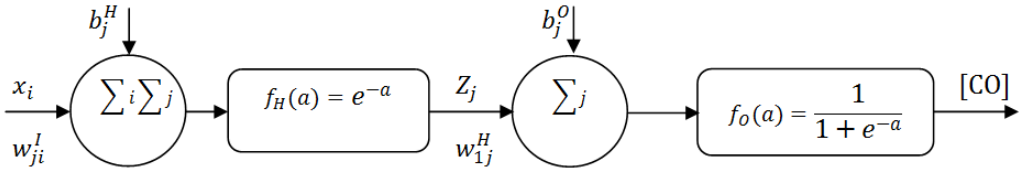


Figure III.16. Représentation schématique du RN2 optimisés.

Ces formules mathématiques pour le calcule de l'indice de carbonyle et la concentration de carbonyle ne contiennent que le degré de complexité requis, et peuvent donc facilement être appliquées dans l'industrie des polymères afin d'améliorer la représentativité des méthodes de test de vieillissement accéléré et de prédire la durée de vie des matières polymères.

Les matrices de poids et les vecteurs de biais des modèles RN optimisés sont présentés dans les tableaux III.12 et III.13, où W^I est la matrice de poids de connexion de couche entrée-cachée (21 lignes x 9 colonnes) pour RNA1 et (11 lignes x 7 colonnes) pou le RNA2, W^H est la matrice de

poids de connexion de couche cachée-sortie (21 lignes x 1 colonnes) pour RNA1 et (11 lignes x 1 colonnes) pour RNA2, b^H représente les biais des neurones cachés (21 lignes) pour RNA1, (11 lignes) pour RNA2 et b^O représente les biais du neurone de la couche de sortie (1 lignes) pour RNA1 et (1 lignes) pour RNA2.

Tableau III.12. Poids et biais du modèle optimisé RNA1.

Connexions Couche d'entrée-cachée										**Connexions Couche cachée- sortie**	
Poids									**Biais**	**Poids**	**Biais**
W_{1j}^{I}	W_{2j}^{I}	W_{3j}^{I}	W_{4j}^{I}	W_{5j}^{I}	W_{6j}^{I}	W_{7j}^{I}	W_{8j}^{I}	W_{9j}^{I}	b_j^H	w_{1j}^{H}	b_1^O
0,0489	-0,4837	-4,4532	2,5747	0,6542	-0,0624	-2,7299	2,8977	-1,8450	-1,5273	0,9661	-0.0704
0,1894	0,2129	1,1331	2,0766	-0,6785	-0,1690	0,1820	-3,1159	-0,7708	0,4924	0,2258	
-0,0981	0,4349	-1,1673	-1,7822	0,3270	0,1413	0,7498	0,8529	0,5167	-1,8529	-1,0590	
-1,2481	-0,1786	3,7687	-0,5519	-1,2428	-1,9634	-0,6961	-2,3622	-6,3613	-0,8256	-0,5159	
1,0186	-3,3406	-1,8158	1,9716	-0,1902	-4,7207	0,0312	-0,2044	-14,0842	-0,6754	-0,5874	
0,2111	0,3982	4,0708	-0,6190	-1,0644	3,1907	0,8237	-2,4953	4,9238	0,1707	0,4790	
-0,0911	-1,2299	-0,3251	-1,1245	-1,0606	-1,2331	0,0137	0,7230	-1,7666	0,3354	-1,0811	
-0,4145	-2,7926	-0,6861	-2,7660	-3,3539	1,3835	-1,9207	1,0466	2,8470	0,7286	-0,1757	
0,0350	0,9828	0,5871	0,7170	0,2122	3,0141	0,4395	2,2457	4,1300	-2,7980	1,1403	
2,1854	1,6713	0,8135	0,4631	-1,8580	-0,8861	-3,8722	-0,1785	0,5546	-1,4316	2,6066	
-1,4998	-2,7638	-0,7092	0,8505	2,4076	0,4218	-4,4976	-0,6181	3,0370	4,5127	-1,3232	
1,1084	0,9166	0,2791	-0,2156	2,4995	0,6012	1,3747	0,6982	0,4104	2,0580	0,8529	
-0,4758	0,5678	-0,9109	-1,1836	0,3758	-1,9916	-0,5681	0,3546	-0,6506	3,1139	-0,5306	
-0,2755	1,3566	0,6931	0,8477	2,3783	1,6289	2,2166	-4,1213	1,8686	2,2145	-1,0048	
-0,3392	-2,1704	-0,3098	0,2728	-0,0551	-0,5797	-3,4543	-0,6807	-1,2539	-1,1901	-0,4768	
2,7626	-2,8011	-1,5448	-0,1361	0,1121	-0,9873	2,3333	4,1049	0,1484	1,9302	0,6426	
-1,0714	0,3952	0,5416	0,2095	-0,0630	2,1827	0,8722	-1,5011	1,1281	-1,7318	-1,4887	
0,4669	-0,9617	1,4044	-0,0658	0,4350	0,7489	-0,8897	-0,9342	-1,5700	-1,8383	0,9968	
1,1654	0,8831	1,6796	-1,3120	1,0393	-0,8174	-4,5235	0,1061	-0,4295	0,9850	-2,0418	
0,4421	0,5763	1,5118	1,1101	-0,3470	-2,7594	-0,8450	1,3898	-1,9941	9,7350	0,7340	
0,8049	1,3446	-0,7565	0,9373	0,0451	1,0558	0,3135	0,1317	-1,4340	-0,2606	0,9661	

Tableau III.13. Poids et biais du modèle optimisé RNA2.

Connexions de couche d'entrée-cachée								**Connexions de couche cachée-sortie**	
Poids							**Biais**	**Poids**	**Biais**
W_{1j}^{I}	W_{2j}^{I}	W_{3j}^{I}	W_{4j}^{I}	W_{5j}^{I}	W_{6j}^{I}	W_{7j}^{I}	b_j^H	w_{1j}^{H}	b_1^O
-0.1911	0.4532	1.3457	-2.0938	-0.9428	1.1841	1.1713	-3.3176	0.4859	
0.1063	-1.6584	-0.5753	1.0681	1.5632	-1.9830	0.2293	-2.1503	-0.4039	
-1.1558	5.8372	0.8207	-0.2016	-4.3829	1.7381	-0.2999	-0.1522	0.5990	
-0.9250	0.0386	1.5630	-0.1869	-1.8252	-1.5158	-0.6283	1.1503	0.5867	
0.3974	1.2757	-0.5738	0.7010	1.6799	0.5673	-0.3508	1.5912	-0.5329	
-0.4138	-0.5729	1.1012	-0.2621	2.8509	1.1341	0.1705	-0.3192	0.5913	-5.0372
-0.8366	0.4958	-5.9979	-0.7565	2.5415	-2.0115	-1.0744	-0.2692	-0.4500	
3.4473	0.3615	1.6897	-0.0187	-0.4664	4.3449	0.0816	-0.4955	1.1884	
2.2574	-1.2354	-0.0345	0.3411	0.5846	0.8066	2.2447	-0.6163	1.1918	
-2.4925	-0.6725	0.6577	-5.9825	-3.7866	-1.5938	-0.2092	0.4569	0.7284	
1.5377	2.2368	1.4017	1.5114	-1.2541	-0.6367	4.0608	-0.2989	-1.0947	

III.3.2.3. Comparaison entre les deux modèles neuronaux

Les deux modèles RNA1 et RNA2, ont été comparés en termes d'erreur absolue moyenne (EAM) et de REQM. EAM se calcule comme suit [14, 36] :

$$EAM = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|(Y_{exp} - Y_{cal})\right| \quad \textbf{(III.14)}$$

Le tableau III.14 montre une comparaison entre les modèles RNs. La performance de chaque modèle évaluée en termes d'EAM et d'REQM, montre clairement que le modèle RNA2 développé pour la prédiction de la concentration de carbonyle lors de vieillissement thermique des polymères (PE et EPDM) a généré des erreurs moins importantes que le modèle RNA1 développé pour prédire l'indice de carbonyle au cour de la photo-thermo vieillissement des polymères (PP, PEBD, PVC, PS et PE). Ces résultats s'expliquent par le fait que le modèle RNA2 prend en compte la différence entre additifs et polymères, contrairement au modèle RNA1 qui ne différencie pas entre les polymères et les additifs. Par conséquent, le RNA2 fournit plus de précision que le modèle RNA1 dans l'estimation de l'indice de carbonyle et de la concentration de carbonyle dans les matériaux polymères.

La comparaison entre le premier et le deuxième modèle montre l'importance des propriétés communes des polymères et de leurs additifs pour les distinguer.

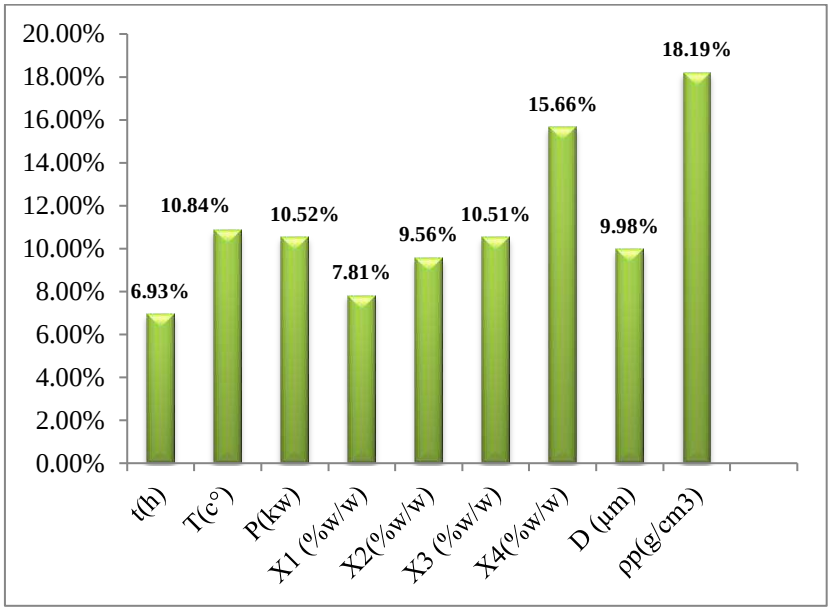
Tableau III.14. Comparaison entre les modèles RNA1 et RNA2.

		RNA1 (L'indice de carbonyle)	**RNA2 (concentration de carbonyle)**
EAM	Min	4.8143e-06	8.8636e-05
	Moyenne	0.0623	0.0177
	Max	0.7066	0.2056
REQM	Min	4.8143e-06	8.8636e-05
	Moyenne	0.0958	0.0291
	Max	0.7066	0.2056

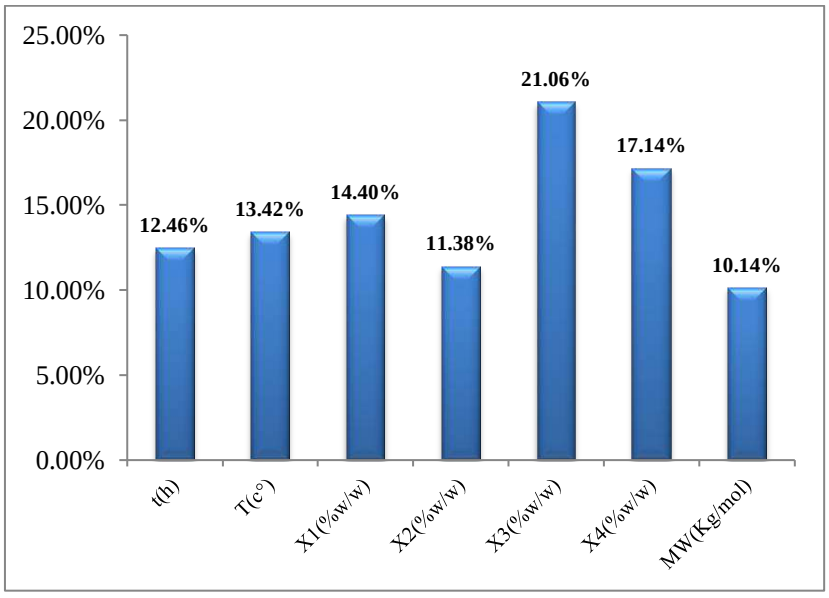
III.3.2.4. Analyse de sensibilité

Les contributions des variables d'entrée obtenues par la méthode du "poids" pour chaque RNA sont reportées sur la Figure III.17. Les variables les plus importantes susceptibles d'influencer l'indice carbonyle et la concentration de carbonyle sont : (ρ_p(g/cm^3) = 18.19 %, X_4 (% w/w) = 15.66 %, T (°C) = 10.84 %, p (kw) = 10.52 %, X_3 (% w/w) = 10.51 %, D (µm) = 9.98 %, X_2 (% w/w) = 9.56 %, X_1 (% w/w) = 7.81 % et t (h) = 6.93 %) pour le premier réseau "RNA1" et (X_3 (% w/w) = 21.06 %, X_4 (% w/w) = 17.14 %, X_1 (% w/w) =

14.40 %, T (°C) = 13.42 %, t (h) = 12.46 %, X_2 (% w/w) = 11.38 % et M_{wp} (kg/mol) = 10.14%) pour le second réseau RNA2. Il est évident que les contributions des variables d'entrée obtenues par la méthode du "poids" sont supérieures à 6% pour RNA1 et supérieures à 10% pour RNA2. Par conséquent, toutes les entrées possèdent des contributions importantes pour les deux modèles RNA.



(a)



(b)

Figure III.17. Présentation des pourcentages de l'importance relative (IR) de chaque variable d'entrée sur la rétention : **(a)** RN1 et **(b)** RN2.

III.4. Conclusion

L'objectif de cette contribution vise à développer des méthodologies basées sur les réseaux de neurones artificiels (RNAs) pour décrire le vieillissement photo-thermique des polymères. Cette contribution est scindée en deux volets :

Le premier porte sur l'utilisation du réseau de neurones pour la modélisation du phénomène de photo-thermo oxydation du polypropylène afin de prédire l'évolution des paramètres difficilement mesurables on line (masse moléculaire moyenne en poids et en nombre). Pour cela, un modèle neuronal de type feed forward a été élaboré. Une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle neuronal a été obtenue (un coefficient de corrélation égal à 0,9864 et 0,9688 et une erreur quadratique moyenne égale à 11,1250 kg/mol et à 3,5284 kg/mol pour la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre respectivement). L'analyse de sensibilité par la méthode des "poids" a révélé que toutes les variables d'entrée ont un effet sur la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre. Nous avons aussi constaté que le temps d'oxydation avait le plus grand effet par rapport à la température et à l'irradiation. Pour la deuxième partie, deux réseaux de neurones artificiels (RNAs) ont été développés pour modéliser l'effet de vieillissement photo-thermique sur l'indice de carbonyle des polymères (PP, PEBD, PVC, PS et PE) et de vieillissement thermique sur la concentration de carbonyle des polymères (PE et EPDM). Les valeurs expérimentales de photo-thermo vieillissement et de thermo vieillissement des polymères récoltées de la littérature ont été utilisées comme base de données pour l'apprentissage et la validation des réseaux de neurones de type feed forward. Les deux bases étaient des bases adimensionnelles utilisées pour éviter les problèmes d'unités. Les résultats obtenus ont montré une bonne concordance entre les valeurs prédites et expérimentales pour ces deux modèles neuronaux (les REQM pour la base total étaient respectivement de 0.0958 et 0.0291 mol/l pour I_{CO} "RNA1" et [CO] "RNA2"). L'analyse de sensibilité par la méthode des "poids" montre l'importance des variables d'entrée choisies pour les deux modèles RNA1 et RNA2.

Enfin, nous tenons à souligner que les modèles développés peuvent être appliqués dans l'industrie pour déterminer les propriétés des polymères (masse moléculaire moyenne en poids et en nombre, l'indice de carbonyle et la concentration de carbonyle) sous l'effet de vieillissement photo-thermique.

Références bibliographiques

[1] Basheer, I. A., & Hajmeer, M. (2000). Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. *Journal of microbiological methods*, 43(1), 3-31.

[2] Si-Moussa C. (2010). Modélisation des équilibres de phases a pressions élevées par les réseaux de neurones artificiels. Thèse de doctorat. École nationale supérieure polytechnique. Alger. Algérie.

[3] Bryjak, J., Ciesielski, K., & Zbiciński, I. (2004). Modelling of glucoamylase thermal inactivation in the presence of starch by artificial neural network. *Journal of biotechnology*, 114(1-2), 177-185.

[4] Sediri, M. (2017). Contribution a la modélisation de l'adsorption dynamique : étude comparative. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.

[5] François-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E., & Colin, X. (2015). A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 296, 48-65.

[6] Francois-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E., & Colin, X. (2014). Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation. *Polymer degradation and stability*, 100, 10-20.

[7] Garson, G. D. (1991). Interpreting neural-network connection weights. AI expert, 6(4), 46-51.

[8] Goh, A. T. (1995). Back-propagation neural networks for modeling complex systems. *Artificial Intelligence in Engineering*, 9(3), 143-151.

[9] Gevrey, M., Dimopoulos, I., & Lek, S. (2003). Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. *Ecological modelling*, 160(3), 249-264.

[10] Khaouane, L. (2013). Etude et modélisation de la biosynthèse des antibiotiques à partir de différentes souches productrices-cas de pleuromutiline. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.

[11] Ammi, Y., Khaouane, L., & Hanini, S. (2015). Prediction of the rejection of organic compounds (neutral and ionic) by nanofiltration and reverse osmosis membranes using neural networks. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(11), 2300-2310.

[12] Sediri, M., Hanini, S., Laidi, M., Abbas Turki, S., Cherifi, H., & Hamadache, M. (2017). Artificial Neural Networks Modeling of Dynamic Adsorption From Aqueous Solution. *Moroccan Journal of Chemistry*, 5(2), 236-243.

[13] Khaouane, L., Ammi, Y., & Hanini, S. (2017). Modeling the retention of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes using bootstrap aggregated neural networks. Arabian *Journal for Science and Engineering*, 42(4), 1443-1453.

[14] Ammi, Y., Khaouane, L., & Hanini, S. (2018, November). Neural network for modeling the retention of organic molecules by membranes taking to consideration the sodium chloride salt rejection. *In 2018 International Conference on Applied Smart Systems (ICASS)* (pp. 1-4). IEEE.

[15] Allen, N. S., Gardette, J. L., & Lemaire, J. (1982). Interaction between titanium dioxide pigments and hindered piperidine/anti-oxidant combinations in the photostabilisation of polypropylene. *Dyes and Pigments*, 3(4), 295-305.

[16] Allen, N. S., Khatami, H., & Thompson, F. (1992). Influence of titanium dioxide pigments on the thermal and photochemical oxidation of low density polyethylene film. *European polymer journal*, 28(7), 817-822.

[17] Allen, N. S., Edge, M., Corrales, T., Childs, A., Liauw, C., Catalina, F., ... & Minihan, A. (1997). Entrapment of stabilisers in silica: I. Controlled release of additives during polypropylene degradation. *Polymer degradation and stability*, 56(2), 125-139.

[18] Pena, J. M., Allen, N. S., Edge, M., Liauw, C. M., Roberts, I., & Valange, B. (2000). Triplet quenching and antioxidant effect of several carbon black grades in the photodegradation of LDPE doped with benzophenone as a photosensitiser. *Polymer degradation and stability*, 70(3), 437-454.

[19] Peña, J. M., Allen, N. S., Edge, M., Liauw, C. M., & Valange, B. (2001). Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation. *Polymer degradation and stability*, 72(2), 259-270.

[20] Allen, N. S., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liauw, C. M., Verran, J., ... & McIntyre, R. B. (2004). Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer degradation and stability*, 85(3), 927-946.

[21] Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2015). New photostabilizers for PVC based on some diorganotin (IV) complexes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(2), 133-141.

[22] Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2012). New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1, 3, 4-thiadiazole compounds. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 299-306.

[23] Yousif, E., Salimon, J., Salih, N., Jawad, A., & Win, Y. F. (2016). New stabilizers for PVC based on some diorganotin (IV) complexes with benzamidoleucine. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1394-S1401.

[24] Yousif, E., Ahmed, A., Abood, R., Jaber, N., Noaman, R., & Yusop, R. (2015). Poly (vinyl chloride) derivatives as stabilizers against photodegradation. *Journal of Taibah University for Science*, 9(2), 203-212.

[25] Yousif, E. (2013). Triorganotin (IV) complexes photo-stabilizers for rigid PVC against photodegradation. *Journal of Taibah University for Science*, 7(2), 79-87.

[26] Bannouf, W. (2014). Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM. France.

[27] Mkacher, I. (2012). Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat. Université d'Arts et Métiers Paris Tech. France.

[28] Yousif, E., Yusop, R. M., Ahmed, A., Salimon, J., & Salih, N. (2015). Photostabilizing efficiency of PVC based on epoxidized oleic acid. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(1), 213-221.

[29] Yousif, E., Salimon, J., Salih, N., & Yousif, E. (2011). Improvement of the photostabilization of PVC films in the presence of thioacetic acid benzothiazole complexes. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 15, 81-92.

[30] Pons, C. (2012). Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. Thèse de doctorat. Paris Est. France.

[31] Xia, L., Wu, H., Guo, S., Sun, X., & Liang, W. (2016). Enhanced sound insulation and mechanical properties of LDPE/mica composites through multilayered distribution and orientation of the mica. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81, 225-233.

[32] Mnif, N. (2008). Elaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage. Thèse de doctorat. Lyon, INSA. France.

[33] Chebil, M. S. (2013). Etude de films ultraminces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO2. Thèse de doctorat. Le Mans. France.

[34] Oliveira, S., & Pijoan, C. (2004). Haemophilus parasuis: new trends on diagnosis, epidemiology and control. *Veterinary microbiology*, 99(1), 1-12.

[35] Ammi. Y. (2016). Modelisation des phenomenes de transport lors d'osmose inverse. Thèse de doctorat. Université de Médéa. Algérie.

[36] Si-Moussa, CH., Hanini, S., Derriche, R., Bouhedda, M., & Bouzidi, A. (2008). Prediciton of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 183-199.

CHAPITRE IV.

Modélisation des propriétés de photostabilisation des polymères

IV.1. Introduction

Les recherches sur la stabilisation des polymères contre les effets nocifs sur l'environnement sont extrêmement importantes. Elles ont tendance à réduire ou à prévenir toutes sortes de dommages aux polymères. Les polymères sont généralement protégés contre la dégradation par l'addition d'antioxydants et de stabilisants à la lumière et à la chaleur [1]. Les propriétés de photostabilité des polymères dépendent des structures moléculaires des polymères au cours de la photodégradation. De plus, l'utilisation de méthodes prédictives in silico, basées sur des outils informatiques, offre une alternative rapide et économique à l'expérimentation. Ces méthodes incluent les modèles de relations quantitatives structure-propriété (QSPR). Cette méthodologie consiste à modéliser les propriétés du matériau en fonction de la structure moléculaire à l'aide des QSPR [2].

Dans ce chapitre, nous présenterons une méthodologie QSPR, basée sur une régression linéaire multiple (RLM) et un réseau de neurones artificiels (RNA). Cette technique est utilisée pour prédire les propriétés des polymères (l'indice de carbonyle, l'indice d'hydroxyle, l'indice de polyéné et le poids moléculaire moyen viscosimétrique) pendant la photostabilisation. Cette deuxième contribution a fait l'objet d'une publication scientifique dans la revue "Kemija u industriji" (Maouz *et al*. 2020).

Pour ce faire, nous allons scinder ce chapitre en deux parties :

- La première partie organisée en deux axes principaux traite la méthodologie de la modélisation utilisée pour accéder à une bonne modélisation. Dans le premier axe, on décrira les diverses étapes de l'élaboration de la base de données nécessaire au fonctionnement des méthodes d'apprentissage statistiques qu'on utilisera. Cette base de données doit rassembler à la fois les valeurs de la sortie escomptée ainsi que les variables pertinentes (correspondantes) pouvant être corrélées avec elle. Le second axe sera, quant à lui, consacré aux techniques les plus courantes pour établir des modèles QSPR : la régression linéaire multiple (RLM) et les réseaux de neurones artificiels (RNA).
- Dans la seconde partie, les résultats obtenus seront discutés selon trois axes : Dans le premier, on présentera les performances des modèles QSPR-RLM et la discussion sur ces modèles. Pour le second axe, nous présenterons les architectures optimales des modèles QSPR-RNA ainsi que leurs performances de prédiction. Ensuite, il sera question d'une analyse de

sensibilité et de l'extraction de formules mathématiques à partir de ces modèles. Cet axe se termine par le domaine d'application du modèles RNA à l'aide d'un graphique de Williams. Une étude comparative des modèles QSPR-RLM avec QSPR- RNA concernera le troisième axe est consacré à

IV.2. Méthodologie de modélisation

Pour générer des modèles QSPR, nous avons adopté une méthodologie (voir Figure IV.1) basée sur plusieurs étapes : Collecte des données expérimentale de l'indice de carbonyle (I_{CO}), l'indice d'hydroxyle (I_{OH}), l'indice de polyène (I_{PO}) et le poids moléculaire moyen viscosimétrique ($\bar{M}_v$), obtention des descripteurs moléculaires, prétraitement de la base de données , développement des modèles QSPR (RLM et RNA) et estimation de la performance des modèles (validation des modèles, domaine d'application et analyse de sensibilité).

IV.2.1. Collecte des données expérimentales de l'I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$

Les activités de photostabilisation des composés polymères ont été déterminées en contrôlant les indices carbonyle, polyène et hydroxyle, ainsi que les variations du poids moléculaire moyen viscosimétrique avec la durée d'exposition. Les groupes carbonyle, polyène et hydroxyle sont utilisés pour évaluer/mesurer la quantité de dégradation des polymères pendant le rayonnement ultraviolet en présence d'oxygène au fil du temps. La croissance des groupes carbonyle indique l'étendue de la dégradation du polymère.

Les polymères de la base de données comprennent deux familles : 3 polymères (PVC, PS et PMMA) et 20 mélanges de polymères (polymères avec stabilisants). Les valeurs expérimentales de l'indice de carbonyle (111 polymères), l'indice d'hydroxyle (141 polymères), l'indice de polyène (81 polymères) et le poids moléculaire moyen viscosimétrique (118 polymères) figurent dans l'annexe. Ces valeurs expérimentales ont été recueillies de la littérature [3-7].

Les valeurs de photostabilisation utilisées dans ce travail sont obtenues sous l'influence d'une technique de test accéléré : Weatherometer accéléré Q.U.V. testeur (panneau Q., entreprise, États-Unis).

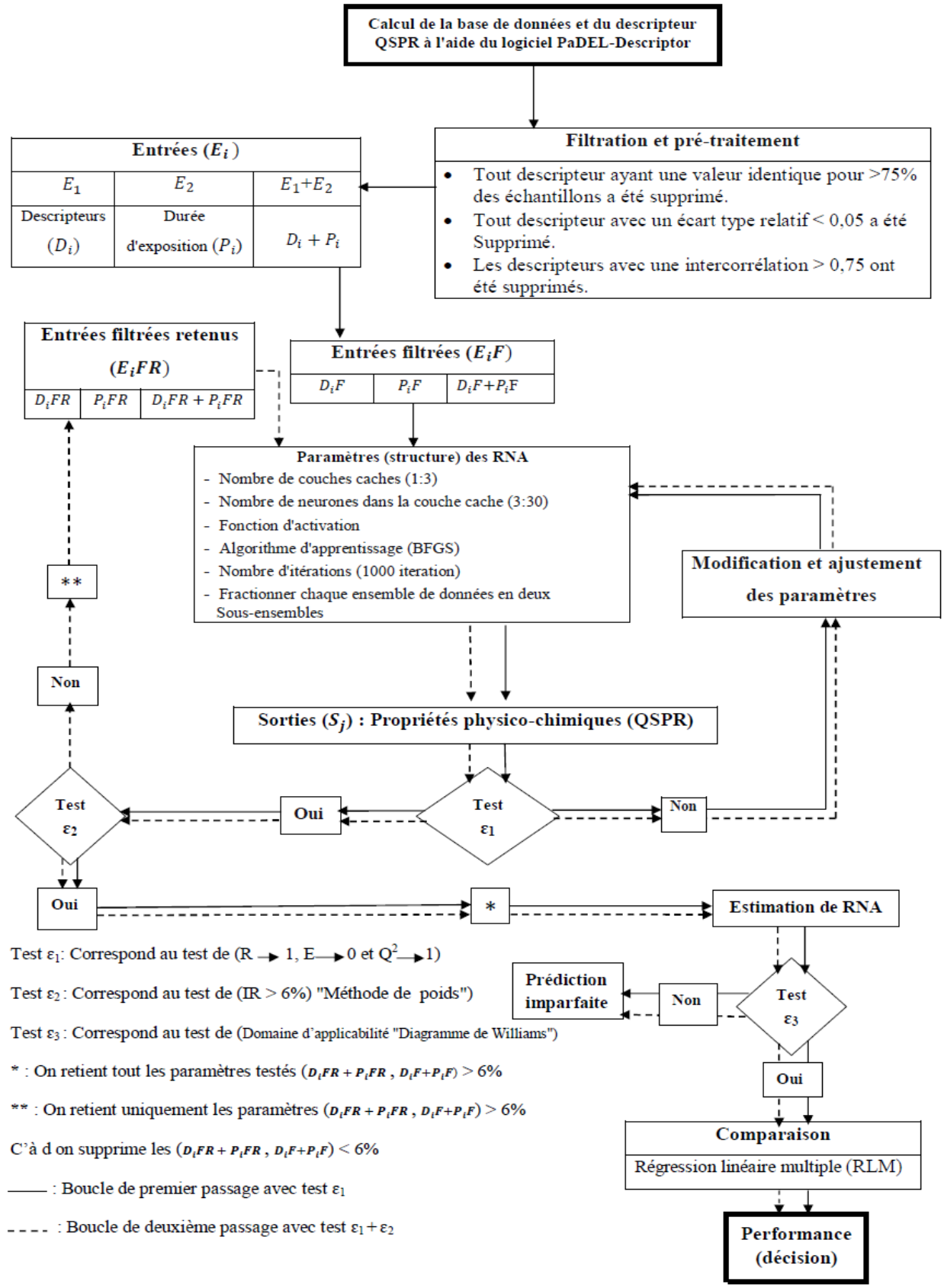


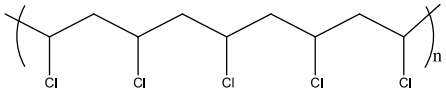
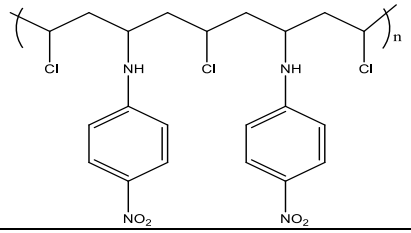
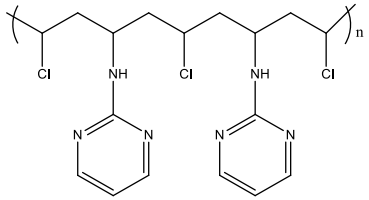
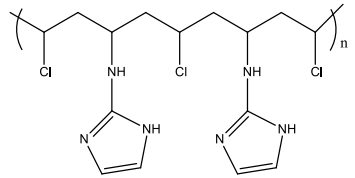
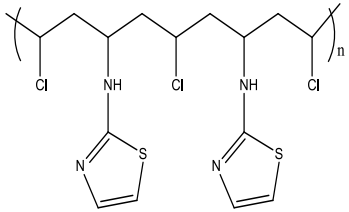
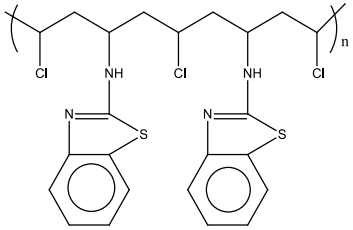
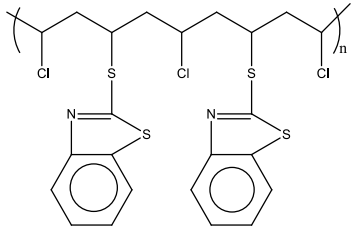
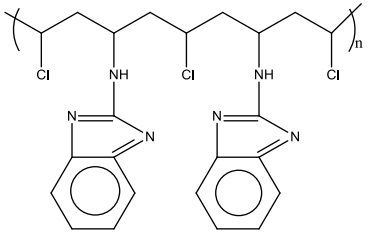
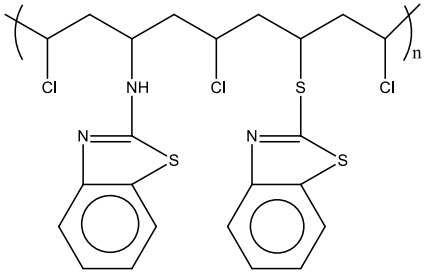
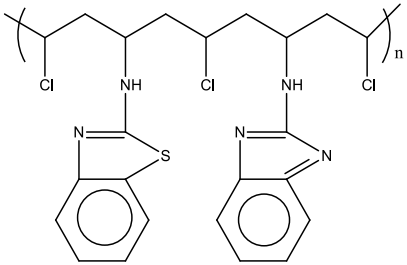
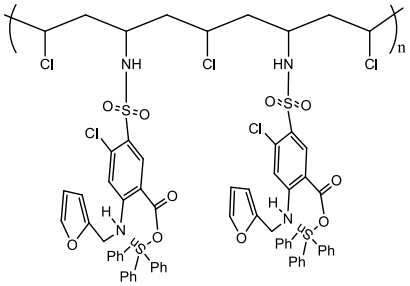
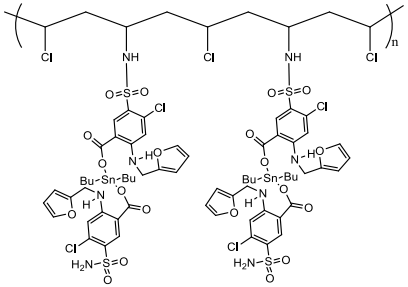
Figure IV.1. Méthodologie de généralisation des modèles QSPR.

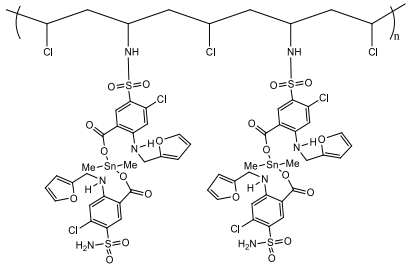
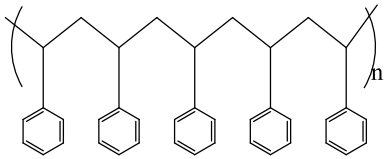
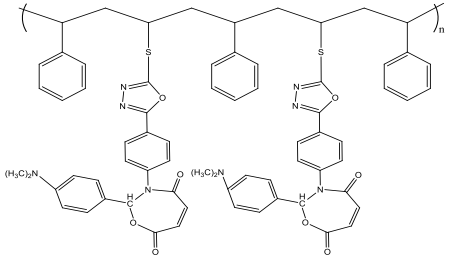
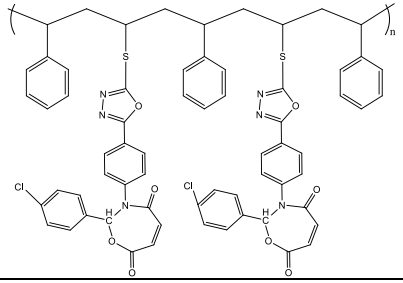
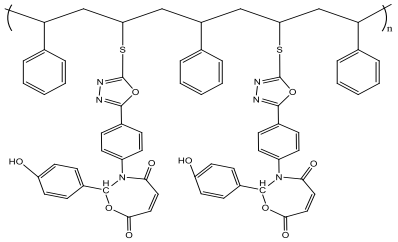
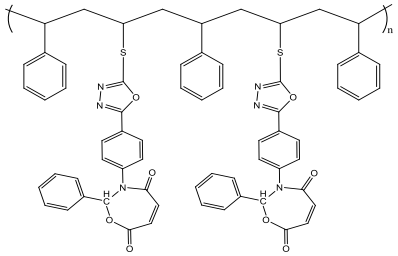
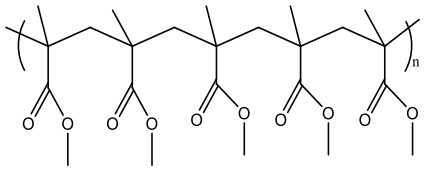
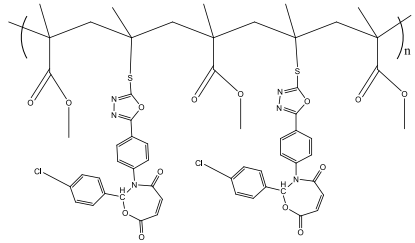
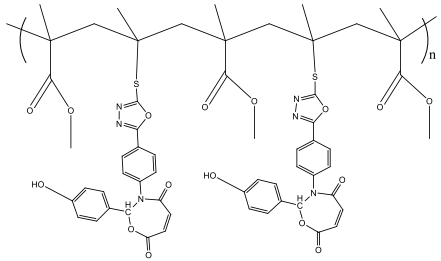
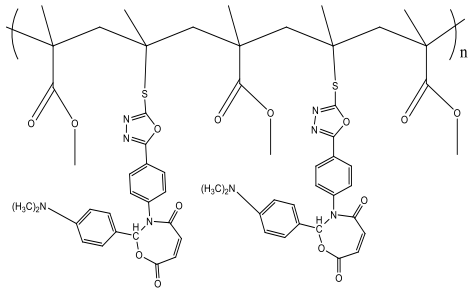
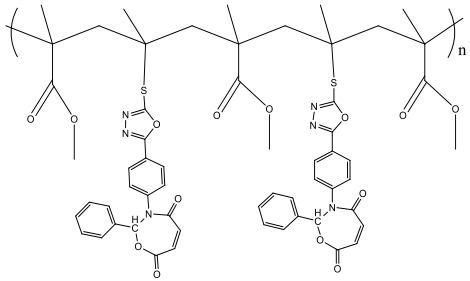
IV.2.2. Obtention des descripteurs moléculaires

Le calcul direct d'un descripteur moléculaire pour l'ensemble de la structure n'est pas possible en raison du poids moléculaire élevé du composé polymère. Pour remédier à cet inconvénient, un petit nombre d'unités répétitives (U) est utilisé [8]. De plus, les descripteurs moléculaires calculés à partir de leurs structures unitaires répétitives coiffées aux extrémités de deux atomes d'hydrogène peuvent être utilisés dans les études QSPR pour les systèmes polymère [9,10]. Dans cette contribution, nous avons choisi des unités polymères pour représenter correctement l'interaction entre les polymères et les stabilisants autour de la photodégradation. L'unité de polymères choisie (UUUUU) est basée sur les modèles existants dans la littérature [3, 5]. La liste des unités de polymères utilisés dans le développement du modèle QSPR est donnée dans le tableau IV.1.

La représentation numérique des caractéristiques structurelles des molécules, appelées descripteurs moléculaires, est une étape importante dans l'obtention des modèles QSAR (relations quantitatives structure-activité) et QSPR. Actuellement, il existe des milliers de descripteurs moléculaires qui peuvent être utilisés pour résoudre différents problèmes pour différentes spécialités [11]. Tous les descripteurs ont été obtenus via le programme en ligne PaDEL-Descriptor (http://www.scbdd.com/padel_desc/index/). PaDEL-Descriptor est l'un des logiciels les plus utilisés dans les études QSPR et aussi pour les analyses QSAR [12]. Les notations SMILES de polymères ont été obtenues à partir du logiciel ChemBio Ultra. Dans le cas spécifique de cette étude, pour chaque polymère, 1875 descripteurs moléculaires ont été calculés. Ces descripteurs appartiennent aux classes suivantes : Descripteurs d'autocorrélation (346), Descripteurs de Basak (42), Descripteurs BCUT (6), Descripteurs de charge (96), Descripteurs de connectivité (56), Descripteurs constitutionnels (120), Descripteurs d'état électronique (489), Descripteurs Kappa (3), Descripteur de propriété moléculaire (15), Descripteur chimique quantique (6), Descripteurs topologiques (265), Descripteurs CPSA (29), Descripteurs RDF (210), Descripteurs géométriques (21), Descripteurs WHIM (91) et descripteurs d'autocorrélation 3D (80).

Tableau IV.1. Liste de la structure des unités polymères (UUUUU) utilisés dans le développement de modèles QSPR.

PVC (100% w/w) [3, 5, 6] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [5] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [5] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [5] 
PVC avec (0.5%w/w) d'additif [5] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [3] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [3] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [3] 
PVC avec (0.5% w/w) d'additif [3] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [3] 	**PVC** avec (0.5%w/w) d'additif [6] 	**PVC** avec (0.5% w/w) d'additif [6] 

PVC avec (0.5% w/w) d'additif [6] 	**PS** (100% w/w) [4] 	**PS** avec (0.5% w/w) d'additif [4] 	**PS** avec (0.5% w/w) d'additif [4] 
PS avec (0.5% w/w) d'additif [4] 	**PS** avec (0.5% w/w) d'additif [4] 	**PMMA** (100% w/w)) [7] 	**PMMA** avec (0.5% w/w) d'additif [7] 
PMMA avec (0.5% w/w) d'additif [7] 	**PMMA** avec (0.5% w/w) d'additif [7] 	**PMMA** avec (0.5% w/w) d'additif [7] 	

IV.2.3. Prétraitement de la base de données

Le prétraitement de la base de données vise à éliminer les descripteurs non pertinents afin d'éviter le phénomène de sur-adaptation. Par conséquent, nous devons réduire les variables (descripteurs) qui n'ont pas ou peu d'influence sur les sorties du réseau (indice de carbonyle, indice d'hydroxyle, indice de polyène et le poids moléculaire moyen viscosimétrique). Pour simplifier la base de données, plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature ; par exemple, l'analyse en composantes principales (ACP), analyse curviligne ou la méthode d'orthogonalisation de Graam-schmidt. Dans la présente étude, la méthode utilisée pour sélectionner les descripteurs les plus significatifs a été décrite par certains auteurs [13–15].

1. On calcule le minimum et le maximum pour chaque descripteur à l'aide d'un programme STATISTICA, puis on enlève les descripteurs qui présentent une égalité entre le maximum et le minimum.
2. On élimine le descripteur qui possède la même valeur pour plus de 75% des échantillons.
3. On calcule la déviation standard relative (RSD) pour chaque descripteur et on élimine ceux ayant des valeurs de RSD inférieures à 0.05.
4. On obtient alors une matrice diagonale qui représente la corrélation entre les propriétés physicochimique (l'indice de carbonyle, l'indice hydroxyle, l'indice de polyéne, le poids moléculaire moyen viscosimétrique) et les descripteurs retenus. On classe les descripteurs selon la valeur décroissante du coefficient de détermination. On prend le descripteur ayant la plus grande corrélation et on le compare aux autres descripteurs de la matrice. Ceux dont la valeur du coefficient de détermination est supérieure à 0.75 sont éliminés à leur tour. On répète la même étape avec le descripteur classé juste après le premier et ainsi de suite.
5. On utilise un programme basé sur la méthode stepwise pour la sélection des descripteurs les plus pertinents parmi ceux obtenus à l'étape 4.

IV.2.4. Base de données finale

Pour développer un modèle RNA, la base de données finale a été divisée en deux ensembles (Figure IV.2) : un ensemble d'apprentissage et un ensemble de test comprenant respectivement 77% et 23% des polymères pour I_{CO}, 60% et 40% pour I_{OH}, 80% et 20% pour I_{PO} et $\bar{M}_v$.

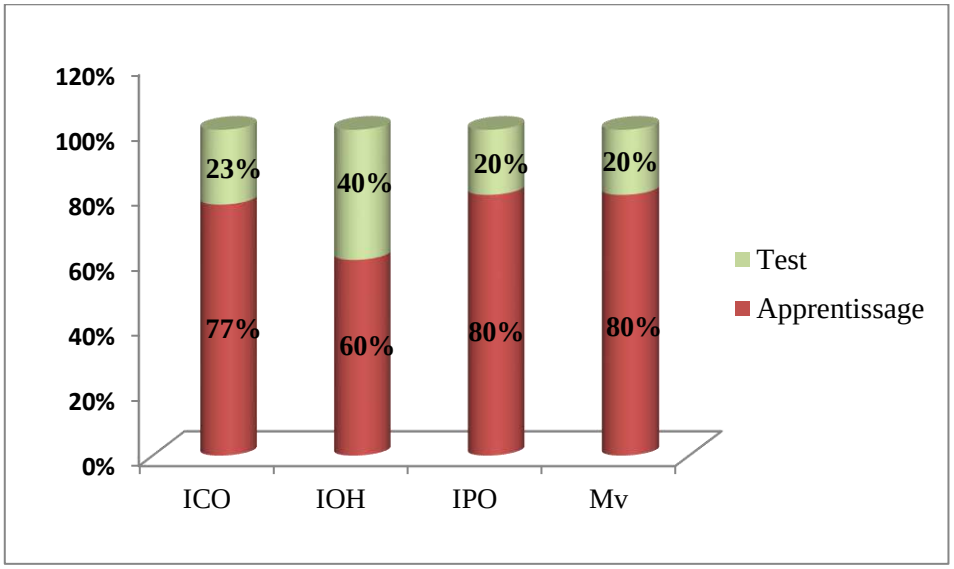


Figure IV.2. Représentation des % de division de la base de données.

IV.2.5. Développement des modèles QSPR

Les descripteurs obtenus après la présélection des caractéristiques ont été utilisés pour développer des modèles prédictifs. De nombreuses approches de développement de modèles sont largement utilisées. Deux approches différentes ont été utilisées pour développer des modèles de prévision QSPR.

IV.2.5.1. Modèles linéaires (RLMs)

Quatre modèles linéaires ont été développés en appliquant la régression linéaire multiple (RLM) qui est à la base d'un certain nombre de méthodes multi-variées [15]. La RLM est une méthode couramment utilisée dans QSPR en raison de sa simplicité, de sa transparence, de sa reproductibilité et de sa facilité d'interprétation. Les RLM consistent en une relation quantitative entre un groupe de variables x_i (descripteurs) et une réponse Y (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$), comme indiqué dans l'équation IV.1 :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i x_i \qquad \textbf{(IV.1)}$$

où Y est la réponse ou la variable dépendante (sorties), x_i représente les descripteurs moléculaires (entrées), et a_0 est une constante (appelée interception). Les calculs de RLM ont été effectués à l'aide du logiciel STATISTICA v. 8.0 (StatSoft, Inc.) et du logiciel XLSTAT.

IV.2.5.2. Modèles non linéaires (RNAs)

Quatre modèles non linéaires sont été ensuite développés en soumettant les descripteurs pertinents à une méthode d'apprentissage statistique. Le RNA convient particulièrement aux modèles QSPR / QSAR en raison de sa capacité à extraire des informations non linéaires de l'ensemble de données [16]. Pour trouver un modèle non linéaire entre les descripteurs moléculaires des polymères et le temps d'exposition des polymères à la lumière, l'utilisation de la méthode RNA est nécessaire, C'est une technique de modélisation importante et largement utilisée pour les études de QSPR non linéaires pour construire des modèles prédictifs.

L'architecture d'un RNA comprend une couche d'entrée, une ou plusieurs couches cachées (intermédiaire) et une couche de sortie. Les couches sont connectées les unes aux autres par les poids correspondant aux neurones dans les couches voisines en amont et en aval. Dans cette étude, la sigmoïde tangent (tansig), le log sigmoïde (logsig) et la fonction de transfert exponentielle ont été utilisés comme fonction de transfert de la couche cachée, tandis que la fonction exponentielle et la fonction linéaire (Purelin) ont été utilisées pour la couche de sortie. Le nombre de neurones dans la couche cachée a été varié de 3 à 30. Un neurone dans la couche de sortie a été utilisé pour représenter les valeurs expérimentales de I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$. Les réseaux ont été formé à l'aide de l'algorithme BFGS quasi-Newton (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno).

IV.2.6. Estimation de la performance des modèles

IV.2.6.1. Validation des modèles

La pertinence des modèles QSPR / QSAR est jugée sur la base des résultats de la validation statistique des modèles qui comprend des validations internes et externes. Des études récentes [17–21] ont montré qu'une validation interne est essentielle pour la validation d'un modèle QSPR / QSAR. Dans notre étude, les principales mesures de validation traditionnelles ont été appliquées : la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM), le coefficient de détermination (R^2), le coefficient de corrélation croisé (Q^2_{LOO}) et les paramètres ($\overline{r_m^2}$; Δr_m^2) introduits par Roy et ces collaborateurs [22]. La validation externe est essentielle pour juger du pouvoir prédictif d'un modèle [23]. Pour cette étude, le pouvoir prédictif du modèle QSPR a été testé sur un ensemble de test non utilisé pour le développement du modèle à l'aide du paramètre Q^2_{pred} et des critères de validation de Golbraikh et Tropsha [24].

Les équations de ces différents paramètres de validation interne et externe et la signification des différents termes sont donnés ci-dessous.

$$REQR = \sqrt{\frac{\sum \left(Y_{\exp} - Y_{cal}\right)^2}{n}} \quad \textbf{(IV.2)}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum \left(Y_{\exp} - Y_{cal}\right)^2}{\sum (Y_{\exp} - \bar{Y}_{cal})^2} \quad \textbf{(IV.3)}$$

$$Q^2_{LOO} = 1 - \frac{\sum \left(Y_{\exp\ (app)} - Y_{cal\,(app)}\right)^2}{\sum (Y_{\exp\ (app)} - \bar{Y}_{\exp(app)})^2} \quad \textbf{(IV.4)}$$

$$Q^2_{pred} = 1 - \frac{\sum \left(Y_{\exp\ (test)} - Y_{cal\,(test)}\right)^2}{\sum (Y_{\exp\ (test)} - \bar{Y}_{\exp(app)})^2} \quad \textbf{(IV.5)}$$

$$\bar{r}^{\,2}_{m} = \frac{\left(r^2_m + r'^2_m\right)}{2} \quad \textbf{(IV.6)}$$

$$\Delta r^2_m = \left| r^2_m - r'^2_m \right| \quad \textbf{(IV.7)}$$

$$k = \frac{\sum Y_{\exp} Y_{cal}}{\sum \left(Y_{cal}\right)^2} \quad \textbf{(IV.8)}$$

$$k' = \frac{\sum Y_{\exp} Y_{cal}}{\sum \left(Y_{\exp}\right)^2} \quad \textbf{(IV.9)}$$

Avec : $0.85 \leq k \leq 1.15$ et $0.85 \leq k' \leq 1.15$

Où

Y_{exp} : Valeurs expérimentales de la propriété étudiée pour les ensembles d'apprentissage et de test.

Y_{cal} : Valeurs calculées de la propriété étudiée de l'ensemble d'apprentissage et de test.

n : Nombre de l'ensemble de données (apprentissage ou test).

$\bar{Y}_{exp}$: Valeur moyenne de la propriété dans l'ensemble d'apprentissage ou de test et dans le cas expérimental ou prédit.

r^2 : Coefficient de détermination au carré entre la valeur expérimentale et calculée des polymères avec interception.

k : Constante de la droite (à l'origine) de corrélation (valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales).

k' : Constante de la droite (à l'origine) de corrélation (valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites).

Dans toute analyse de régression linéaire multiple, il faut s'assurer qu'il n'y a pas de multi-colinéarité entre les variables indépendantes utilisées (variables d'entrée). Le facteur d'inflation de la variance (VIF) est utilisé pour vérifier cette multi-colinéarité. Si VIF se situe entre 1 et 5, les variables ne sont pas corrélées entre elles et le modèle associé est acceptable. L'avantage du VIF par rapport à la matrice de corrélation, est qu'il prend en compte des corrélations multiples.

Le facteur d'inflation de la variance VIF est défini par [25-28] :

$$VIF = \frac{1}{1-r_i^2} \qquad \textbf{(IV.10)}$$

Avec : r_i^2 est le coefficient de détermination de la régression de la variable x_i sur les autres variables. Plus est linéairement proche des autres variables, plus est proche de 1 et le VIF est grand.

IV. 2.6.2. Domaine d'applicabilité

Tout modèle QSPR/QSAR doit avoir une plage de précision satisfaisante pour son application. Cette plage est définie par le domaine d'applicabilité. En dehors de ce domaine, l'application du modèle peut conduire à des prédictions erronées [23]. Il convient de noter qu'il existe plusieurs approches pour déterminer les domaines d'application. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'approche par levier (diagramme de Williams). L'influence d'un échantillon sur le modèle est mesurée par l'effet de levier (h_i). L'effet de levier d'un composé dans l'espace variable d'origine est défini comme suit [23] :

$$H = X(X^T X)^{-1} X^T \qquad \textbf{(IV.11)}$$

Où X est la matrice de modèle dérivée des valeurs de descripteur de l'ensemble d'apprentissage et les valeurs de levier de l'ensemble d'apprentissage sont des éléments diagonaux de la matrice de chapeau ou d'influence (h_i= diag (H)). Les valeurs de levier sont toujours comprises entre 0 et 1. Le levier d'avertissement h^*est généralement fixé à $3(p+1)/n$, où n représente le nombre total d'échantillons de l'ensemble d'apprentissage et p le nombre de descripteurs impliqués dans la corrélation [23].

IV.2.7. Analyse de sensibilité

Pour apprécier la contribution de chaque variable d'entrée (descripteurs avec exposition de durée) sur les sorties (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$), une analyse de sensibilité a été réalisée à l'aide de la

méthode des "Poids". Cette dernière a été menée de la même manière que celle expliquée dans le chapitre III.

IV.2.8. Outils informatiques utilisés

Plusieurs logiciels ont été utilisés (Figure IV.3 ci-dessous) :

- ChemBioDraw
- STATISTICA (STATISTICA 7.0, Tulsa, StatSoft Inc., OK, États-Unis)
- MATLAB R2013b
- XLSTAT 2012



Figure IV.3. Captures d'écran des logiciels MATLAB, STATISTICA et ChemBioDraw.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Sélection des descripteurs

Le nombre de descripteurs obtenus après la sélection des étapes (1, 2, 3 et 4) décrites dans la méthodologie était de 107 pour I_{CO}, de 102 pour I_{OH}, de 67 pour I_{PO} et de 107 pour $\bar{M}_v$. Pour la

sélection des descripteurs pertinents, la régression multiple pas à pas (Stepwise RLM) a ensuite été utilisée [29]. Dans cette procédure, une variable qui est utilisée dans le modèle dans les premières étapes de sélection peut être supprimée dans la suite des étapes. L'addition graduelle d'autres descripteurs se poursuit pour trouver les meilleurs modèles de régression multi-paramètres avec les valeurs optimales des critères statistiques (valeurs les plus élevées du coefficient de détermination).

Aussi, le nombre de descripteurs obtenus lors de cette sélection est de : 5 pour I_{CO}, 5 pour I_{OH}, 3 pour I_{PO} et 4 pour $\bar{M}_v$. Les descripteurs pertinents ainsi que la durée d'exposition (évaluée en heures) ont été utilisés pour développer le modèle de prédiction QSPR.

Tableau IV.2. Nombre de descripteurs pertinents après chaque partie de sélection pour I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$.

		I_{CO}		I_{OH}		I_{PO}		$\bar{M}_v$(g/mol)	
Descripteurs	**Navp**	**Napp**	**Nobt**	**Navp**	**Napp**	**Nobt**	**Navp**	**Napp**	**Nobt**
Descripteurs d'autocorrélation	346	53	3	39	1	32	0	42	2
Descripteurs de Basak	42	2	0	3	0	3	0	3	0
Descripteurs BCUT	6	1	0	2	0	1	0	2	0
Descripteurs de charge	96	1	0	3	0	2	1	2	0
Descripteurs de connectivité	56	0	0	12	0	0	0	0	0
Descripteurs constitutionnels	120	3	0	0	0	0	0	1	0
Descripteurs d'état électronique	489	12	1	0	1	5	0	17	1
Descripteurs Kappa	3	4	0	0	0		0	0	0
Descripteur de propriété moléculaire	15	3	0	0	0	1	0	1	0
Descripteur chimique quantique	6	1	0	2	0	0	0	0	0
Descripteurs topologiques	265	12	1	19	0	9	2	16	0
Descripteurs CPSA	29	1	0	2	0	1	0	2	1
Descripteurs RDF 3D	210	1	0	0	0	1	0	1	0
Descripteurs géométriques	21	2	0	3	1	3	0	4	0
Descripteurs WHIM	91	7	0	9	1	4	0	8	0
descripteurs d'autocorrélation 3D	80	4	0	7	1	4	0	7	0
Durée d'exposition	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Total	**1876**	**107**	**6**	**102**	**6**	**67**	**4**	**107**	**5**

Navp : *Nombre de descripteurs avant prétraitement*
Napp : *Nombre de descripteurs après prétraitement*
Nobt. : *Nombre de descripteurs obtenu après stepwise RLM*

IV.3.2. Développement des modèles QSPR

Les descripteurs sélectionnés ont été utilisés pour développer des modèles prédictifs. Quatre modèle "RLM" et quatre modèle "RNA" ont été développés dans le but de prédire les indices de carbonyle, d'hydroxyle, de polyéne et le poids moléculaire moyen viscosimétrique pendant la photostabilisation de polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS) et polyméthyl méthacrylate (PMMA).

IV.3.2.1. Modèle prédictif RLM (modèle linéaire)

Les modèles linéaires obtenus pour la prédiction des I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et de $\bar{M}_v$ de différents polymères sont représentés par les équations suivantes (IV.12 à IV.15) avec les paramètres statistiques :

$\mathbf{I_{CO}}$ = 0.084 + 5.075 e –04 **t(h)** – 0.473 **MATS2m** – 0,118 **minHBd** – 9.849 e –02 **MATS2s** + 2.904 e –04 **VE3_Dzm** + 0.181 **MATS7i** **(IV.12)**

(N =111 ; R^2=0.9284 ; REQM = 0.024 ; F = 106.905 ; p<0.0001)

$\mathbf{I_{OH}}$ = 0.585 + 1.933 e –04 **t(h)** – 5.824 e –04 **TDB5i** – 9.632 e–02 **geomShape** – 3.987 e 02 **minHBd** + 1.850 e –06 **ATSC7m** – 8.135 e –02 **P2i** **(IV.13)**

(N =141 ; R^2=0.8958 ; REQM = 0.011 ; F = 89.907 ; p<0.0001)

$\mathbf{I_{PO}}$= 1.319 + 6.382 e– 04 **t(h)** – 0.546 **SpMin2_Bhv** + 5.742 e –04 **VE3_Dzi** – 9.128 e –04 **VR3_Dzv** (N=81 ; R^2=0.9494 ; REQM= 0.030 ; F= 165.866 ; p<0.0001) **(IV.14)**

$\bar{M}_v$= 547869. 690 – 324.233 **t** (h) + 1594.286 **RDF25p** – 804.937 **TDB4i** + 5277.705 **minHBint8** + 1293.069 **ATSC3c** **(IV.15)**

(N=118 ; R^2=0.9390 ; REQM= 0.2021; F= 181.371 ; p<0.0001)

L'indice de carbonyle, l'indice d'hydroxyle, l'indice de polyène et le poids moléculaire moyen viscosimétrique prédits selon le modèle RLM sont répertoriés dans l'annexe (tableaux S(a), S(b), S(c) et S(d)). Comme on peut le constater, les valeurs prédites sont en bon accord avec les valeurs observées. Le ratio F (106.905 ; 89.907 ; 165.866 ; 181.371) indique que les équations (IV. 12), (IV. 13), (IV. 14) et (IV. 15) sont efficaces pour prédire I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$.

Pour chaque couple de descripteurs, la valeur du coefficient de détermination (tableaux IV.3–IV.6) des quatre paramètres étudiés était < 0,717, ce qui conduit à l'interdépendance des descripteurs sélectionnés.

Tableau IV.3. Matrice de corrélation des descripteurs sélectionnés pour l'indice de carbonyle

	t(h)	**MATS2m**	**minHBd**	**MATS2s**	**VE3_Dzm**	**MATS7i**
t(h)	**1**	– 0.0561	– 0.0154	0.053	0.041	– 0.038
MATS2m	– 0.0561	**1**	0.0143	– 0.447	0.176	– 0.200
minHBd	– 0.0158	0.0145	**1**	0.254	– 0.029	0.297
MATS2s	0.0532	– 0.4476	0.2549	**1**	0.072	0.187
VE3_Dzm	0.0418	0.1760	– 0.0298	0.072	**1**	– 0.441
MATS7i	– 0.0389	– 0.2000	0.2971	0.187	– 0.441	**1**

Tableau IV.4. Matrice de corrélation des descripteurs sélectionnés pour l'indice d'hydroxyle

	t(h)	**TDB5i**	**geomShape**	**minHBd**	**ATSC7m**	**P2i**
t(h)	**1**	0.062	0.034	– 0.016	0.080	0.015
TDB5i	0.062	**1**	– 0.198	0.093	0.396	0.063
geomShape	0.034	– 0.198	**1**	– 0.091	0.205	-0.333
minHBd	– 0.016	0.093	– 0.091	**1**	– 0.108	0.039
ATSC7m	0.080	0.396	0.205	– 0.108	**1**	0.213
P2i	0.015	0.063	– 0.333	0.039	0.213	**1**

Tableau IV.5. Matrice corrélation des descripteurs sélectionnés pour l'indice de polyène

	t(h)	**SpMin2_Bhv**	**VE3_Dzi**	**VR3_Dzv**
t(h)	**1**	0.097	0.061	0.109
SpMin2_Bhv	0.097	**1**	0.306	0.717
VE3_Dzi	0.061	0.306	**1**	0.263
VR3_Dzv	0.109	0.717	0.263	**1**

Tableau IV.6. Matrice de corrélation des descripteurs sélectionnés pour le poids moléculaire moyen viscisimétrique

	t(h)	**RDF25p**	**TDB4i**	**minHBint8**	**ATSC3c**
t(h)	**1**	– 0.007	0.009	– 0.005	0.000
RDF25p	– 0.007	**1**	0.069	0.313	– 0.016
TDB4i	0.009	0.069	**1**	– 0.063	– 0.119
minHBint8	– 0.005	0.313	– 0.063	**1**	0.004
ATSC3c	0.000	– 0.016	– 0.119	0.004	**1**

Par ailleurs, la multi-colinéarité des descripteurs utilisés dans le modèle RLM peut être évaluée en calculant leurs facteurs de variation de l'inflation (VIF). Si le calcul de VIF donne une valeur comprise entre 1 et 5, le modèle associé est acceptable, [30]. Comme le montre le tableau 2, toutes les variables ont une valeur VIF < 2.13, ce qui montre que le modèle résultant a une signification statistique.

Les signes des coefficients de régression suggèrent la direction de l'influence des descripteurs dans un modèle donné. Comme la montre le tableau IV.7, la valeur du t-Test du temps d'exposition (t) de l'indice de carbonyle (I_{CO}) est de 19.97 h. cette dernière valeur est supérieure à celles des autres descripteurs et correspond donc à une durée d'exposition significative. Les coefficients de régression négatifs pour les descripteurs MATS2m, minHBd et MATS2 ont un impact négatif sur I_{CO}. Par contre, une influence positive sur les descripteurs VE3_Dzm et MATS7i, en raison des signes positifs des coefficients de régression, ce qui favorisera l'amélioration de l'indice de carbonyle. Nous maintenons le même raisonnement, pour les autres paramètres (I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$), certains descripteurs présentent des signes positifs (bon impact), d'autres des signes négatifs (impact obsolète).

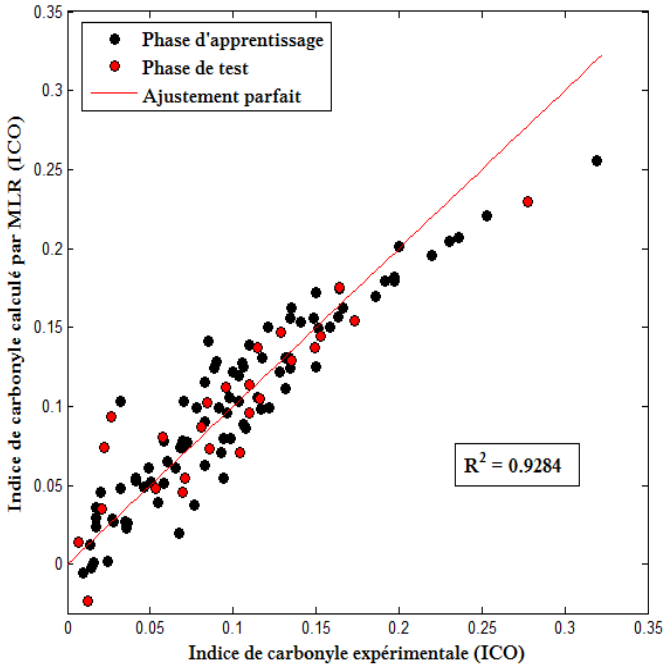
Tableau IV.7. Liste des descripteurs obtenus après sélection par étapes et durée d'exposition

Paramètres prédit	**Descripteur**	**Catégorie**	**Description**	**VIF**	**t-Test**
I_{CO}	**MATS2m**	Descripteurs d'autocorrélation	Autocorrélation de Moran - décalage 2 / pondéré en masse	1.37	– 11.96
	minHBd	Descripteurs d'état électronique	Minimum E-States for (strong) Hydrogen Bond donors	1.20	– 5.62
	MATS2s	Descripteurs d'autocorrélation	Autocorrélation de Moran - décalage 2 / pondéré par l'état I	1.44	– 4.72
	VE3_Dzm	Descripteurs topologiques	Somme des coefficients logarithmiques du dernier vecteur propre de la matrice de Barysz / pondérée en masse	1.34	5.06
	MATS7i	Descripteurs d'autocorrélation	Autocorrélation de Moran - décalage 7 / pondéré par le premier potentiel d'ionisation	1.44	3.65
	t(h)	durée d'exposition	durée d'exposition	1.01	19.97

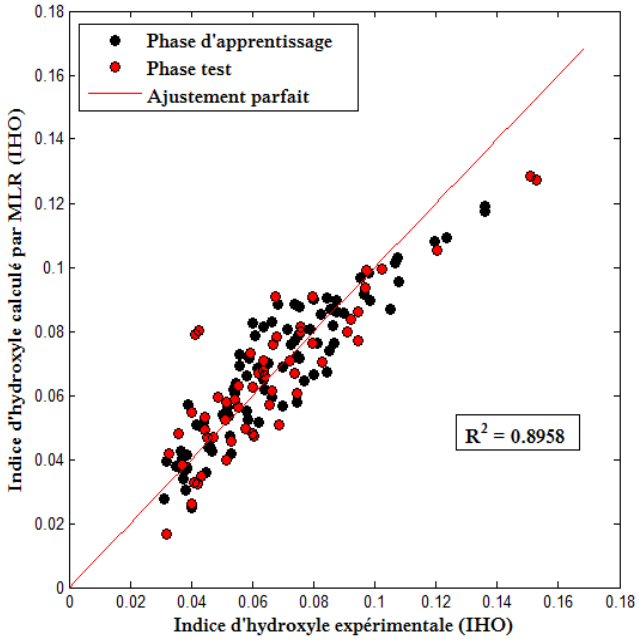
Tableau IV.7. (Suite)

Paramètres prédit	Descripteur	Catégorie	Description	VIF	t-Test
I_{OH}	**TDB5i**	Descripteurs d'autocorrélation 3D	Autocorrélation basée sur la distance topologique 3D - décalage 5 / pondéré par le premier potentiel d'ionisation	1.38	– 12.32
	geomShape	Descripteurs géométriques	Index géométrique de Petitjean	1.41	– 9.69
	minHBd	Descripteurs d'état électronique	E-States minimum pour les donneurs (forts) de liaisons hydrogène	1.04	– 5.82
	ATSC7m	Descripteurs d'autocorrélation	Autocorrélation de Broto-Moreau centrée - décalage 7 / pondérée en masse	1.53	5.18
	P2i	Descripteurs WHIM	Indice WHIM directionnel de la forme du second composant / pondéré par le potentiel relatif de la première ionisation	1.28	– 3.85
	t(h)	durée d'exposition	durée d'exposition	1.01	17.9
I_{PO}	**SpMin2_Bhv**	Descripteurs de charge	Plus petite valeur propre absolue de la matrice modifiée de Burden - n 2 / pondérée par les volumes relatifs de van der Waals	2.13	– 9.33
	VE3_Dzi	Descripteurs topologiques	Somme des coefficients logarithmiques du dernier vecteur propre de la matrice de Barysz / pondérée par le premier potentiel d'ionisation	1.11	6.70
	VR3_Dzv	Descripteurs topologiques	Logarithmique index basé sur les vecteurs propres de type Randic, à partir de la matrice de Barysz / pondéré par les volumes de van der Waals	2.08	– 7.01
	t(h)	durée d'exposition	durée d'exposition	1.02	17.03
$\bar{M}_v$ **(g/mol)**	**RDF25p**	Descripteurs RDF 3D	Fonction de distribution radiale - 025 / pondérée par les polarisabilités relatives	1.12	21.56
	TDB4i	Descripteurs d'autocorrélation	Autocorrélation basée sur la distance topologique 3D - décalage 4 / pondéré par le premier potentiel d'ionisation	1.03	– 4.99
	minHBint8	Descripteurs d'état électronique	Descripteurs minimaux d'état E de résistance pour les liaisons hydrogène potentielles de longueur de trajet 8	1.12	4.71
	ATSC3c	Descripteurs d'autocorrélation	Autocorrélation de Broto-Moreau centrée - décalage 3 / pondéré par les charges	1.01	2.67
	t(h)	Durée d'exposition	durée d'exposition	1.00	– 16.19

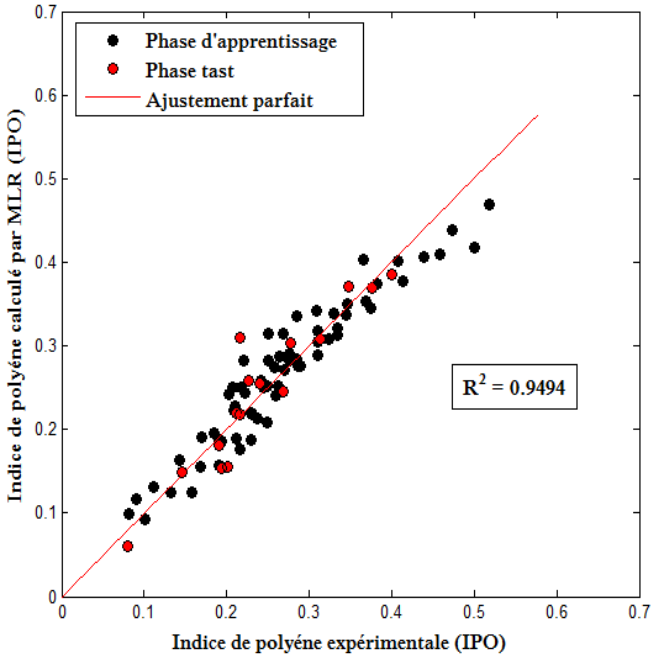
Les valeurs de l'indice de carbonyle, d'hydroxyle, de polyène et du poids moléculaire moyen viscosimétrique prédites par RLM pour les polymères dans les ensembles d'apprentissage et de test ont été tracées par rapport à leurs valeurs expérimentales (Figure IV.4). Une corrélation étroite entre les valeurs prédites par le modèle RLM et les valeurs observées de (a) : I_{CO}, (b) : I_{OH}, (c) : I_{PO} et (d) : $\bar{M}_v$ a été constatée. Par ailleurs, le modèle présente une valeur du coefficient de détermination R^2 de 0.9284 pour I_{CO}, 0.8958 pour I_{OH}, 0.9494 pour I_{PO} et 0.9390 pour $\bar{M}$, ce qui implique une bonne concordance entre les valeurs prédite et expérimentales.



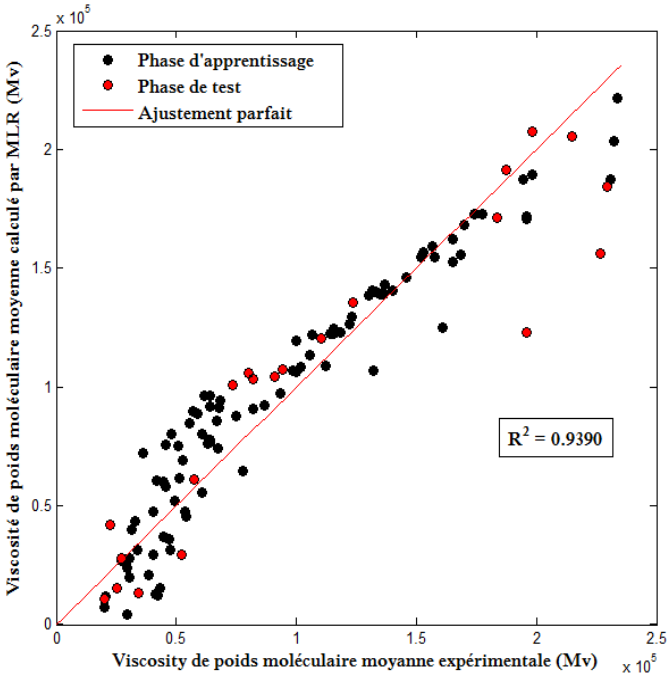
(a)


Phase d'apprentissage
Phase test
Ajustement parfait
R^2 = 0.8958
Indice d'hydroxyle calculé par MLR (IHO)
Indice d'hydroxyle expérimentale (IHO)
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
0.14
0.16
0.18

(b)


Phase d'apprentissage
Phase tast
Ajustement parfait
R^2 = 0.9494
Indice de polyéne calculé par MLR (IPO)
Indice de polyéne expérimentale (IPO)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7

(c)



(d)

Figure IV.4. Graphique des valeurs (a) : I_{CO}, (b) : I_{OH}, (c) : I_{PO} et (d) : $\bar{M}_v$ observées et calculées du modèle RLM.

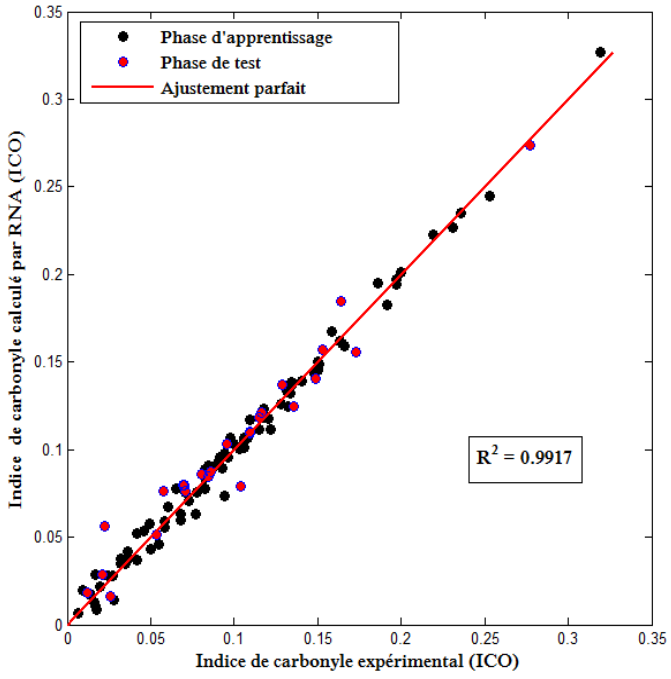
IV.3.2.2. Modèle prédictif RNA (modèle non linéaire)

L'optimisation de l'architecture du réseau de neurones artificiels est essentielle pour obtenir un réseau optimal. En outre, la distribution de la base de données, les fonctions d'activation (pour les neurones cachés et les neurones de sortie), le nombre de neurones dans la couche cachée et les algorithmes d'apprentissage ont été optimisés après plusieurs essais. La performance optimale du modèle est évaluée en termes de REQM [11]. Les résultats de l'optimisation du modèle non linéaire sont présentés dans le tableau IV.8. Ainsi, les architectures de réseaux obtenues sont les suivantes : {6-18-1} pour I_{CO}, {6-23-1} pour I_{OH}, {4-13-1} pour I_{PO}, et {5-24-1} pour $\bar{M}_v$.

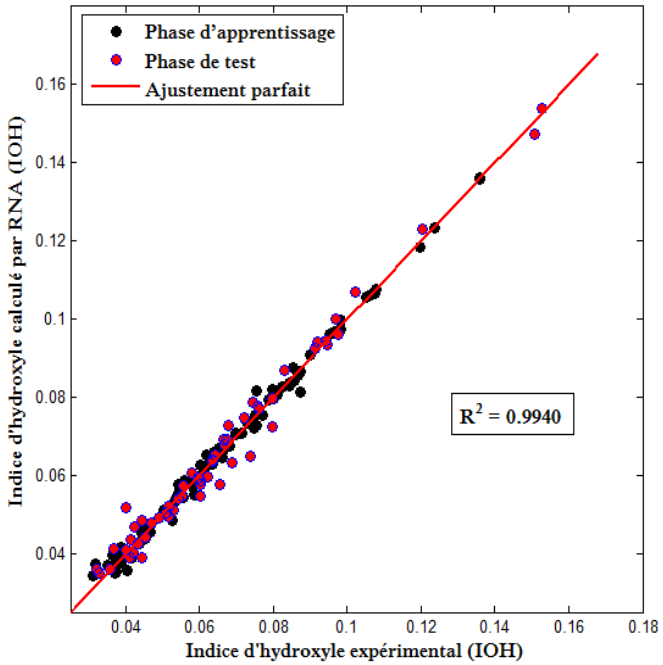
Les résultats prédictifs des modèles RNA pour les différentes bases de données des polymères sont obtenus et présentés dans l'annexe (tableaux S(a), S(b), S(c) et S(d)). Les valeurs prédites d'I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$ dans l'apprentissage et le test ont été tracés en fonction de leurs valeurs observées dans la Figure IV.5. Comme on peut le constater, une corrélation étroite entre les valeurs prédites et observées a été trouvée.

Tableau IV.8. Paramètres sélectionnés du modèle RNA optimal.

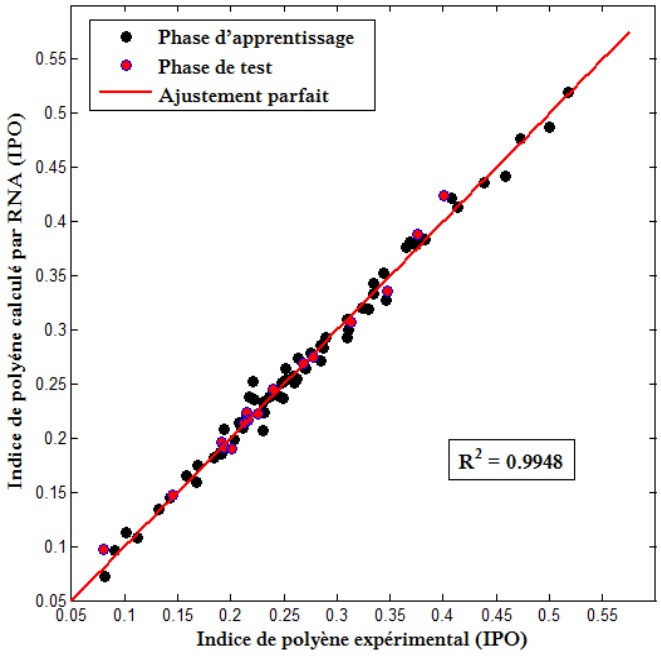
Modèles RNA	**I_{CO}**	**I_{OH}**	**I_{PO}**	**$\bar{M}_v$**
Nombre de couche d'entrée	1	1	1	1
Nombre de couche cachée	1	1	1	1
Nombre de couche de sortie	1	1	1	1
Nombre de neurons d'entrée	6	6	4	5
Nombre de neurons cachés	18	23	13	24
Nombre de neurones de sortie	1	1	1	1
Fonction de transfert dans la couche cachée	Exponential	Tanh	Tanh	Tanh
Fonction de transfert la couche sortie	Identity	Exponential	Identity	Identity
Algorithme d'apprentissage	BFGS	BFGS	BFGS	BFGS
Training set	77% (n=86)	60% (n=85)	80% (n=65)	80% (n=95)
Test set	23% (n=25)	40% (n=56)	20% (n=16)	20% (n=23)
REQM	0.0079	0.0027	0.0095	0.0065



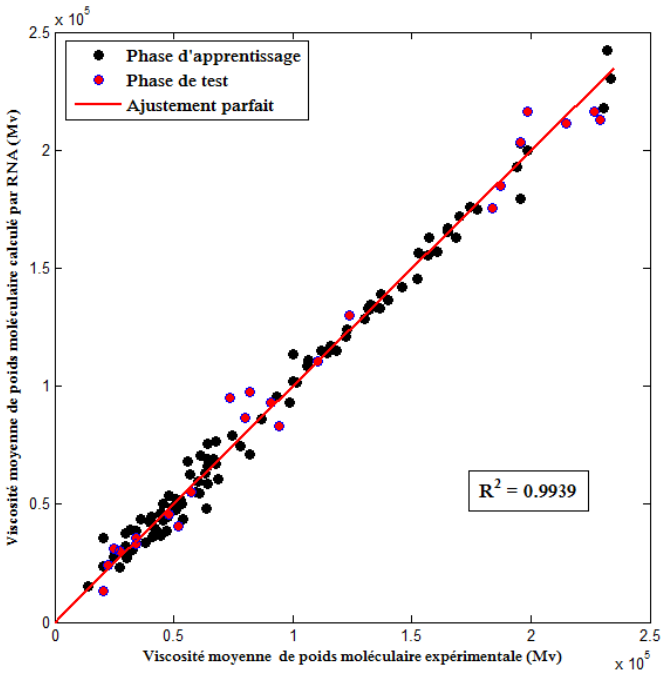
(a)


Phase d'apprentissage
Phase de test
Ajustement parfait
R^2 = 0.9940
Indice d'hydroxyle calculé par RNA (IOH)
Indice d'hydroxyle expérimental (IOH)
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
0.14
0.16
0.18

(b)


Phase d'apprentissage
Phase de test
Ajustement parfait
R^2 = 0.9948
Indice de polyéne calculé par RNA (IPO)
Indice de polyène expérimental (IPO)
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.55

(c)



(d)

Figure IV.5. Graphique des valeurs (a) : I_{CO}, (b) : I_{OH}, (c) : I_{PO}, and (d) : $\bar{M}_v$ observées et calculées du modèle RNA.

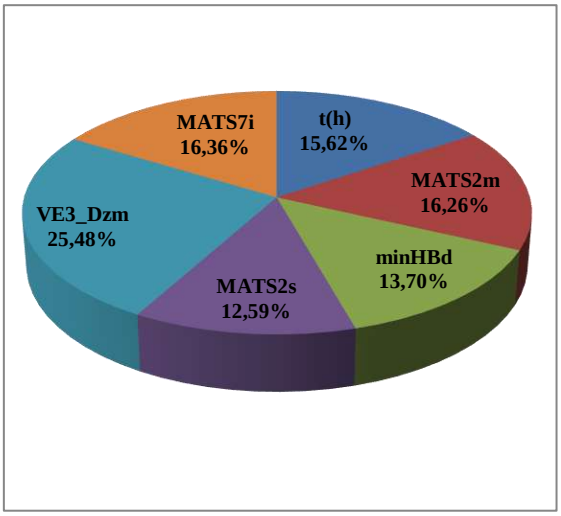
Les principaux paramètres de performance du modèle RNA sont présentés dans le tableau IV.9. Selon ce dernier, on remarque que toutes les valeurs des paramètres statistiques (R^2, Q^2_{LOO} et REQM) de l'ensemble d'apprentissage sont acceptables. Le modèle RNA non linéaire donne également de bons résultats pour l'ensemble de tests. Par conséquent, ces résultats révèlent que le modèle RNA a non seulement une bonne performance dans le développement du modèle, mais possède aussi une excellente prédiction. De plus, tous ces résultats confirment l'existence d'une relation non linéaire entre les descripteurs pertinents du modèle et les propriétés physicochimiques prédites.

Tableau IV.9. Performances du modèle RNA

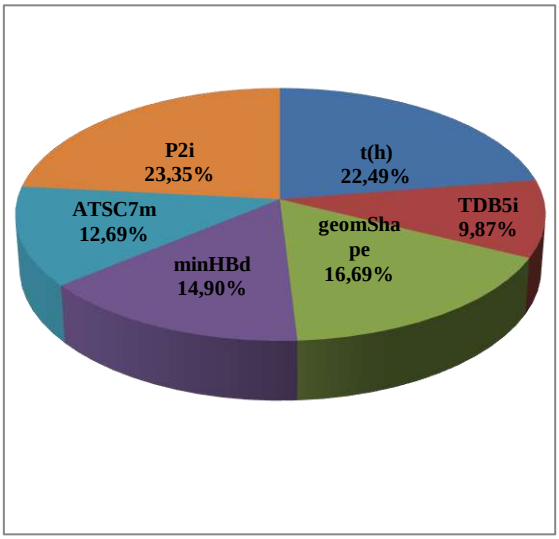
Modèles		Validation interne				Validation externe							
		n	R^2	REQM	Q^2_{LOO}	n	R^2	REQM	Q^2_{pred}	$\overline{r_m^2}$	Δr_m^2	k	k'
RNA	I_{CO}	86	0.99	0.006	0.99	25	0.96	0.012	0.95	0.89	0.04	0.96	1.00
	I_{OH}	85	0.99	0.002	0.99	56	0.98	0.004	0.98	0.97	0.01	0.99	1.00
	I_{PO}	65	0.99	0.009	0.99	16	0.99	0.010	0.99	0.98	0.01	0.99	1.01
	$\bar{M}_v$	95	0.98	5694.35	0.99	23	0.98	9301.02	0.98	0.97	0.01	0.99	1.00

IV.3.2.2.1. Interprétation des descripteurs

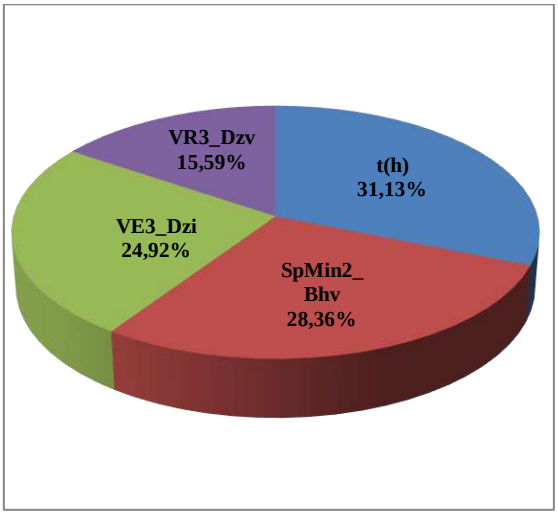
La méthode des poids a été utilisée pour estimer l'importance relative IR (%) des variables (descripteurs + temps de l'exposition) pour le modèle RNA. La Figure IV. 6 donne une représentation graphique de l'importance relative IR (%) de chaque variable sur les propriétés de la photostabilisation (I_{CO}, I_{OH}, I_{OP} et $\bar{M}_v$). On constate que toutes les variables pertinentes ont une contribution significative (IR > 6%) sur les propriétés de photostabilisation. Cette analyse de sensibilité par la méthode des poids a permis de cerner l'importance réelle de toutes les variables utilisées pour la modélisation des propriétés physicochimiques lors de la photostabilisation du PVC, du PS et du PMMA et prouve donc la justesse du choix des variables utilisées dans cette étude.



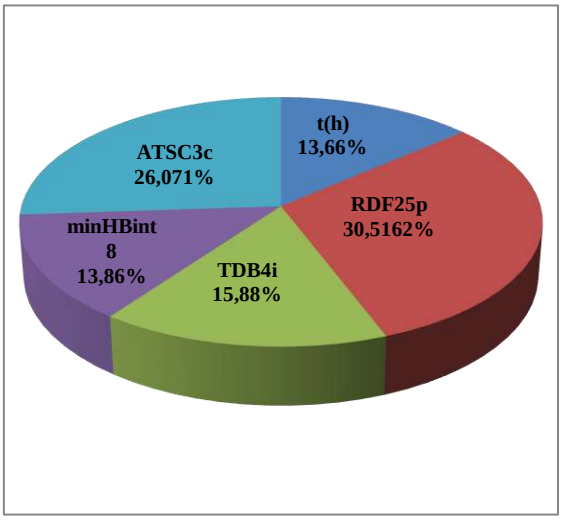
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV.6. Importance relative des descripteurs pour (a) : l'indice de carbonyle, (b) : l'indice d'hydroxyle, (c) : l'indice de polyène et (d) : le poids moléculaire moyen viscosimétrique.

Les poids (W) et les biais (b) générés pour l'architecture RNA sont présentés dans les tableaux IV.10 – IV.13.

IV.3.2.2.2. Expression mathématique du modèles RNA obtenu

L'architecture du réseau RNA optimisé pour l'indice de carbonyle est représentée schématiquement sur la Figure IV.7 ci-dessous.

Tableau IV.10. Poids et biais dans les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour I_{CO}.

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée							**Connexions Couche cachée-Couche de sortie**	
W_{1j}^{I}	W_{2j}^{I}	W_{3j}^{I}	W_{4j}^{I}	W_{5j}^{I}	W_{6j}^{I}	b_j^H	W_{1j}^{H}	b_1^O
0.2821	– 0.6796	– 0.0014	0.0542	0.0934	– 0.4564	0.2714	0.72127	0.2683
– 0.0318	– 0.4064	– 0.3010	0.0672	– 0.1985	0.0266	– 0.0939	0.2866	
1.5059	0.2086	– 1.7917	0.0882	0.0978	– 1.0389	0.4071	0.5095	
0.9206	0.3223	0.6788	0.0318	– 0.0906	0.4819	0.2511	– 0.9003	
0.7915	0.1634	1.5660	0.0597	0.1767	0.6308	– 0.0229	0.2314	
– 0.8977	0.0614	– 0.5808	0.0274	0.0928	0.4806	0.0485	0.5924	
0.1050	– 0.1278	– 0.1480	– 0.1884	0.1619	1.0181	0.5288	– 0.8335	
0.2075	0.2179	– 0.1233	– 0.1168	0.9716	0.9649	0.0556	– 0.0262	
– 0.1581	– 0.1188	0.1339	– 0.0329	1.4091	– 0.6313	0.1875	– 0.040	
0.0020	– 0.1456	0.1003	0.0599	– 0.1135	– 0.0160	0.0377	0.1021	
0.2318	– 0.0178	0.0400	0.0180	0.7379	0.2840	0.1003	– 0.1812	
0.3502	0.2123	– 0.0777	0.0180	0.8612	0.5810	0.6665	– 0.7858	
– 0.2589	– 0.4628	0.0239	0.1880	– 1.8768	0.1390	0.0087	– 0.0257	
0.7629	0.7876	0.1544	0.7938	0.4823	0.0177	– 0.2881	– 0.6435	
0.0471	0.8201	0.0539	0.5629	– 1.0925	0.0714	0.2516	– 0.4437	
0.1149	– 0.6857	0.1361	0.6191	– 0.2729	– 0.0955	0.5053	1.0333	
0.4488	0.0385	0.1579	– 1.2941	0.3701	– 0.0070	– 0.0436	0.1901	
0.1905	– 0.1694	– 0.1527	– 0.8107	1.0949	– 0.0124	0.1629	– 0.1134	

Tableau IV.11. Poids et biais dans les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour I_{OH}.

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée							**Connexions Couche cachée-Couche de sortie**	
W_{1j}^{I}	W_{2j}^{I}	W_{3j}^{I}	W_{4j}^{I}	W_{5j}^{I}	W_{6j}^{I}	b_j^H	W_{1j}^{H}	b_1^O
0.6278	– 0.3917	– 0.2241	– 0.1927	– 3.0230	– 1.2709	0.15043	0.6089	– 1.1386
0.1894	0.8370	0.2554	0.6189	0.0644	– 1.1489	0.9534	– 1.4086	
0.2760	0.0720	– 0.6325	– 0.2622	0.8534	– 1.0680	– 0.1715	– 1.4316	
– 0.6261	0.0046	– 0.8311	– 0.5309	– 0.4244	2.4021	– 0.4761	– 0.0472	
– 0.5933	0.1323	– 0.8467	0.0704	0.0499	1.8025	0.3920	– 0.6253	
0.4633	– 1.8093	– 0.4974	– 0.1401	0.4127	– 0.3786	1.2689	– 0.1599	
– 0.3480	– 0.2205	– 0.4469	0.0404	– 0.2714	0.3357	– 0.1635	0.3689	
2.2338	– 0.3204	– 1.0478	– 0.4468	0.5847	0.1794	0.2323	– 0.0307	
– 2.0232	0.4431	– 0.0875	– 0.6467	– 0.8611	0.2621	– 1.2578	0.3787	
– 2.2073	0.2887	0.3138	– 0.2247	0.0872	– 0.3206	0.2029	0.0160	
0.4342	– 0.2538	– 0.4116	– 0.2203	0.1034	– 0.0344	0.5971	1.0521	
– 0.1023	0.4621	0.6061	– 0.6928	– 1.2039	– 0.5312	– 1.0312	0.5001	
– 0.5087	0.0705	– 0.6914	– 0.6613	0.2368	– 0.6856	– 0.6655	0.2889	
– 0.4287	0.2148	– 0.120	– 0.5502	– 1.3790	– 0.8915	– 0.2824	0.6226	
– 2.5950	– 0.0996	1.2586	– 0.5656	0.2650	– 0.2905	– 0.0513	– 1.5767	
– 0.5386	0.1280	0.5998	– 5.3983	1.6138	– 0.4934	1.0032	2.0627	
2.2982	– 0.2747	0.5812	– 0.0766	– 0.0310	– 1.1549	0.5420	– 0.0750	
3.5241	0.1023	– 1.1365	– 0.2391	0.0478	– 0.4418	0.7175	0.9547	
– 0.0825	0.1694	– 0.2846	– 0.5268	– 0.1781	– 1.1721	– 0.0756	0.2745	
– 0.2660	– 0.3816	– 0.7745	– 0.6964	– 0.1608	0.6989	0.9946	1.2838	
– 0.1278	0.1791	0.4743	0.3899	0.0323	– 1.0195	0.6106	– 0.5756	
– 0.2306	– 0.3750	– 0.8379	0.0369	0.0966	– 0.7395	– 1.0468	0.4101	
– 0.1497	0.1228	– 0.0803	0.9931	0.1502	– 0.7061	0.5695	0.4828	

Tableau IV.12. Poids et biais dans les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour I_{PO}.

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée					**Connexions Couche cachée-Couche de sortie**	
W_{1j}^{I}	W_{2j}^{I}	W_{3j}^{I}	W_{4j}^{I}	b_j^H	W_{1j}^{H}	b_1^O
– 1.3690	0.3225	0.0120	0.64186	1.68377	–1.4747	0.5048
– 0.8154	0.0513	– 0.1815	– 0.4202	– 1.4627	– 1.3251	
– 1.0921	0.2300	1.7280	– 0.2904	– 0.4783	– 0.2377	
1.9168	0.3250	– 0.9812	– 0.0105	0.0186	– 0.0416	
– 0.3659	– 0.2194	– 0.7398	– 0.2025	0.4200	– 0.9379	
1.5179	0.6623	– 0.7326	0.1478	– 1.1519	– 1.6312	
0.8678	0.4319	– 0.2782	– 0.1529	0.5201	0.8219	
– 0.4369	0.9565	0.4043	– 0.0462	0.8161	– 1.7273	
0.2797	– 0.4774	0.2534	0.2238	0.3687	– 0.2320	
– 0.2077	0.6081	– 0.1720	0.4535	– 0.1781	1.3083	
0.0271	– 1.1824	1.5284	0.1856	0.2972	0.4519	
0.1304	– 0.7159	0.4884	0.4873	– 0.0757	0.0907	
0.1041	– 1.0244	– 0.1205	– 0.4293	– 0.5321	0.3523	

Tableau IV.13. Poids et biais dans les couches d'entrée-cachées et cachées-sorties pour $\bar{M}_v$.

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée						**Connexions Couche cachée-Couche de sortie**	
W_{1j}^{I}	W_{2j}^{I}	W_{3j}^{I}	W_{4j}^{I}	W_{5j}^{I}	b_j^H	W_{1j}^{H}	b_1^O
0.28150	0.69907	– 0.2279	– 0.2617	– 1.3733	0.0140	0.1193	0.2924
– 0.8404	0.6638	– 0.4440	0.1129	– 0.3436	– 0.6454	0.7418	
0.6437	5.2104	0.0377	– 0.0044	0.0538	– 0.2015	0.0505	
– 0.4414	– 5.1202	0.4240	– 1.0765	0.0855	– 0.0259	– 0.2595	
0.5897	– 2.3372	0.5876	0.0483	0.3377	– 0.2732	– 0.2381	
– 0.9834	– 0.7803	0.8002	– 1.3416	– 0.2788	– 0.3273	– 0.4031	
– 2.6001	1.1020	0.2503	– 0.4814	– 0.0128	0.2409	0.5647	
1.1802	0.4799	– 0.5058	0.3417	– 0.1849	– 1.7279	– 0.4480	
0.0570	– 1.8497	0.8775	0.0115	– 0.2118	– 0.0857	0.2885	
– 0.1997	– 0.0899	– 0.7667	– 0.6363	– 4.2373	– 0.2320	0.2823	
0.5021	2.1339	0.6891	– 0.6396	– 0.1455	0.5559	0.5382	
– 0.6293	0.8318	– 0.5521	– 0.9852	– 1.4135	1.8471	0.1189	
0.2325	– 4.3049	– 0.7560	– 0.3771	– 1.1701	0.8760	– 1.0802	
– 0.2981	4.4792	– 1.3662	– 0.4862	– 0.8281	0.9389	– 0.1914	
0.3408	0.4882	– 1.5606	0.2453	1.7264	– 0.2452	– 0.2072	
0.1854	3.5844	– 2.0395	– 0.0182	1.4505	0.0933	0.6551	
0.1541	– 0.5641	– 0.8143	– 0.5510	0.5735	– 0.6481	– 0.8508	
0.0145	– 0.0799	0.4487	– 1.0601	1.7853	– 0.4307	0.4042	
0.4243	– 0.0689	0.1857	– 0.2014	0.6245	– 0.1823	– 0.1247	
0.3163	– 0.1003	– 0.5113	0.9901	0.2701	0.1436	– 0.5405	
0.7109	– 0.6619	0.3426	– 0.3738	2.0606	0.6522	0.4078	
– 0.0539	– 0.5644	0.3052	0.0193	1.5291	– 0.0817	1.1283	
– 0.0480	– 0.0133	0.0493	– 0.6108	0.3476	0.0131	1.2879	
– 0.0880	– 0.2886	– 0.5917	0.0718	– 1.9046	0.6814	– 1.3518	

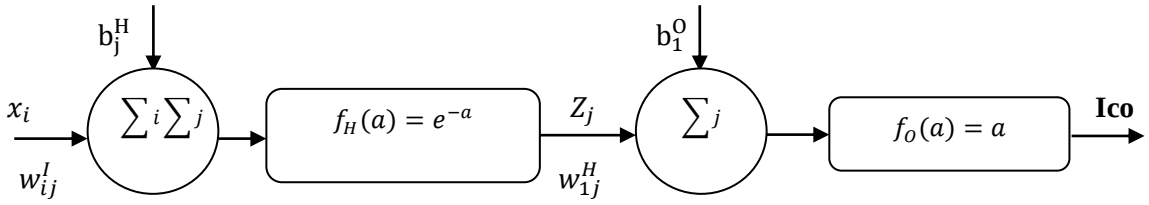


Figure IV.7. Représentation schématique du modèle neuronal.

Les expressions mathématiques des sorties Z_j de la couche cachée et (I_{CO}) de la couche de sortie sont données ci-après :

$$Z_j = f\left[\sum_1^6 W_{ij}^I\, x_i + b_j^H\right] = exp\left(-\sum_1^6 W_{ij}^I\, x_i + b_j^H\right) \quad \textbf{(IV.16)}$$

$$I_{CO} = f_o\left[\sum_{j=1}^{18} W_{1j}^H Z_j + b_1^O\right] = \sum_{i=1}^{18} W_{1j}^H\left[\exp\left(-\sum_1^6 W_{ij}^I\, x_i + b_j^H\right)\right] + b_1^O \quad \textbf{(IV.17)}$$

De même, l'indice d'hydroxyle, l'indice de polyène et le poids moléculaire moyen viscosimétrique peuvent être exprimés par des équations mathématiques (IV.18 – IV.20) optimisés comme suit :

$$I_{HO} = exp\left(-\sum_{j=1}^{23} W_{1j}^H\left[\frac{exp\left(\sum_1^6 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) - exp\left(-\sum_1^6 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right)}{exp\left(\sum_1^6 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) + exp\left(-\sum_1^6 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right)}\right] + b_1^O\right) \quad \textbf{(IV.18)}$$

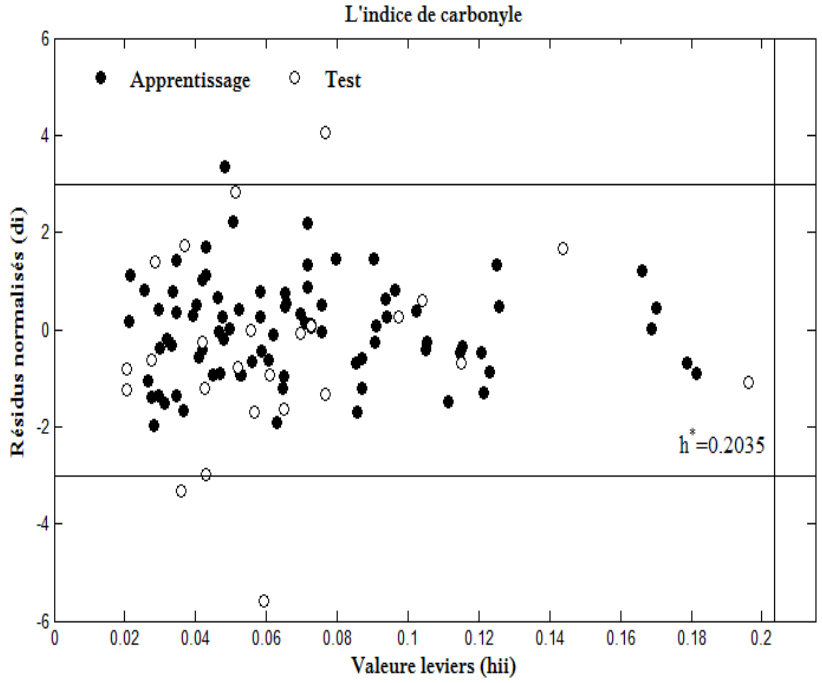
$$I_{PO} = \sum_{j=1}^{13} W_{1j}^H\left[\frac{exp\left(\sum_1^4 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) - exp\left(-\sum_1^4 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right)}{exp\left(\sum_1^4 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) + exp\left(-\sum_1^4 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right)}\right] + b_1^O \quad \textbf{(IV.19)}$$

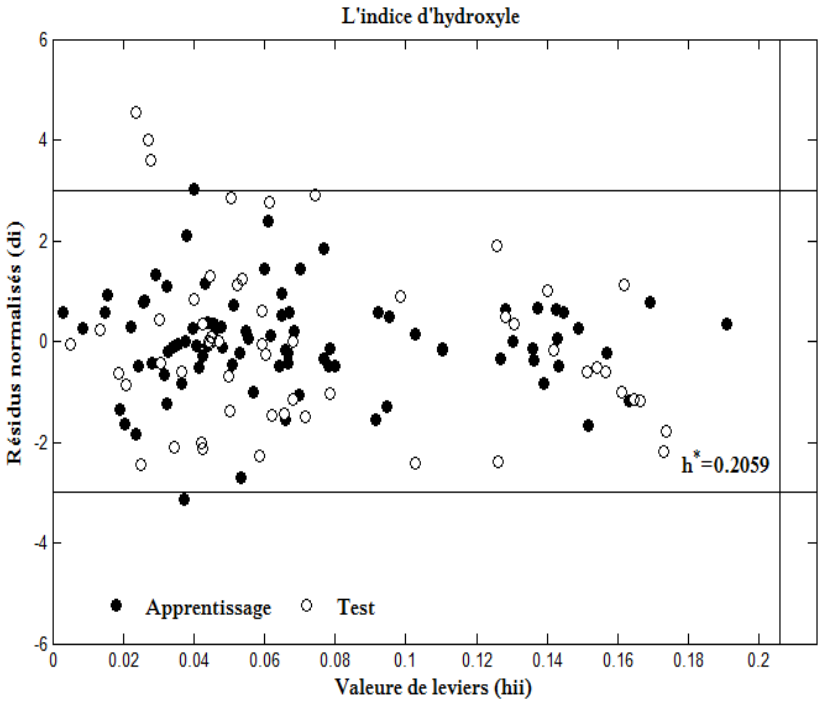
$$\bar{M}_v = \sum_{j=1}^{24} W_{1j}^H\left[\frac{exp\left(\sum_1^5 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) - exp\left(-\sum_1^5 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right)}{exp\left(\sum_1^5 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right) + exp\left(-\sum_1^5 W_{ij}^I x_i + b_j^H\right)}\right] + b_1^O \quad \textbf{(IV.20)}$$

IV.3.2.2.3. Domaine d'applicabilité

Le domaine d'applicabilité du modèles RNA a été analysé à l'aide d'un diagramme de Williams (Figure IV.8). La ligne verticale est la valeur critique du levier (h*). Comme le montre la Figure IV.8, on constate qu'aucun des polymères de l'ensemble d'apprentissage et de l'ensemble de test n'a un effet de levier supérieur à la valeur d'avertissement h* (0.2035 pour l'I_{CO}, 0.2059 pour l'I_{OH}, 0.1923 pour l'I_{PO} et 0.1579 pour $\bar{M}_v$). Pour l'indice de polyène et dans l'entraînement, un polymère a été sous-estimé. Dans le diagramme de Williams de l'indice de carbonyle et de l'indice d'hydroxyle, trois polymères appartenant à l'ensemble d'essai (pour chacun des indices) peuvent être considérés comme des réponses aberrantes. L'un d'entre eux est surestimé tandis qu'un autre est

sous-estimé. Dans le domaine d'applicabilité de poids moléculaire moyenne viscosimétrique, un seul polymère de l'ensemble d'essai est sous-estimé. Ces huit réponses aberrantes (3 pour I_{CO}, 3 pour I_{OH}, 1 pour I_{PO} et 1 pour $\bar{M}_v$) pourraient être associées à des erreurs dans les valeurs expérimentales. Ainsi, ces résultats montrent que le modèle RNA est conforme au troisième principe de l'OCDE.





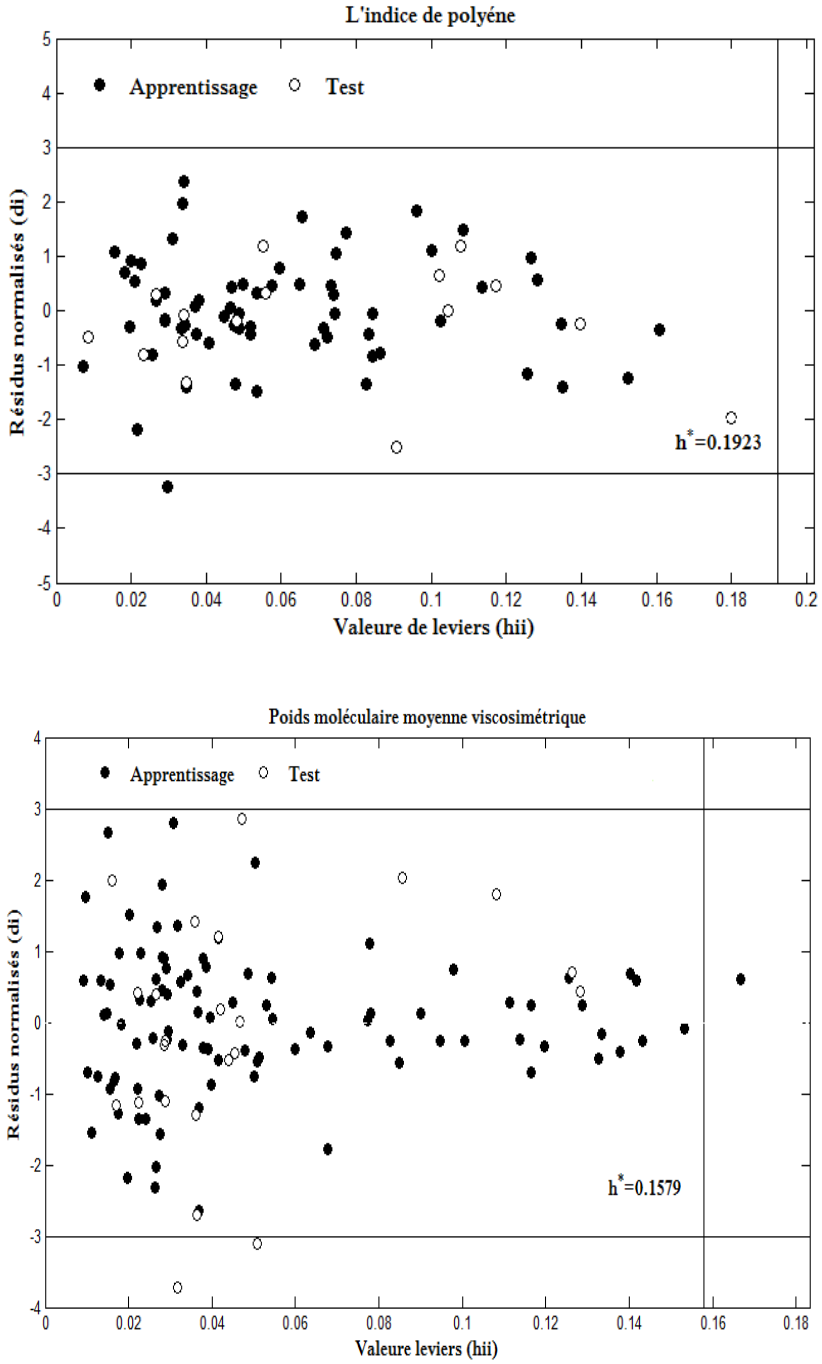


Figure IV.8. Projection de l'ensemble d'apprentissage et de l'ensemble de test dans le graphique de Williams pour les quatre paramètres.

IV.3.3. Comparaison des modèles RNA et RLM

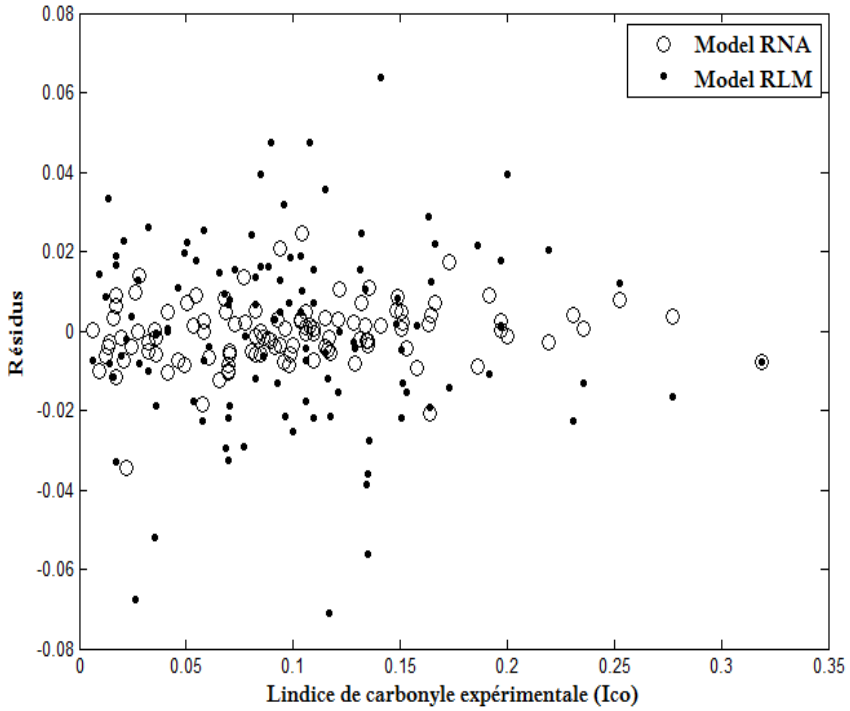
Pour comparer la performance et la qualité prédictive des modèles RLM et RNA, les paramètres statistiques ont été résumés dans le tableau IV.14. D'après ce tableau, toutes les valeurs des paramètres statistiques semblent satisfaisantes et les deux modèles ont montré une bonne

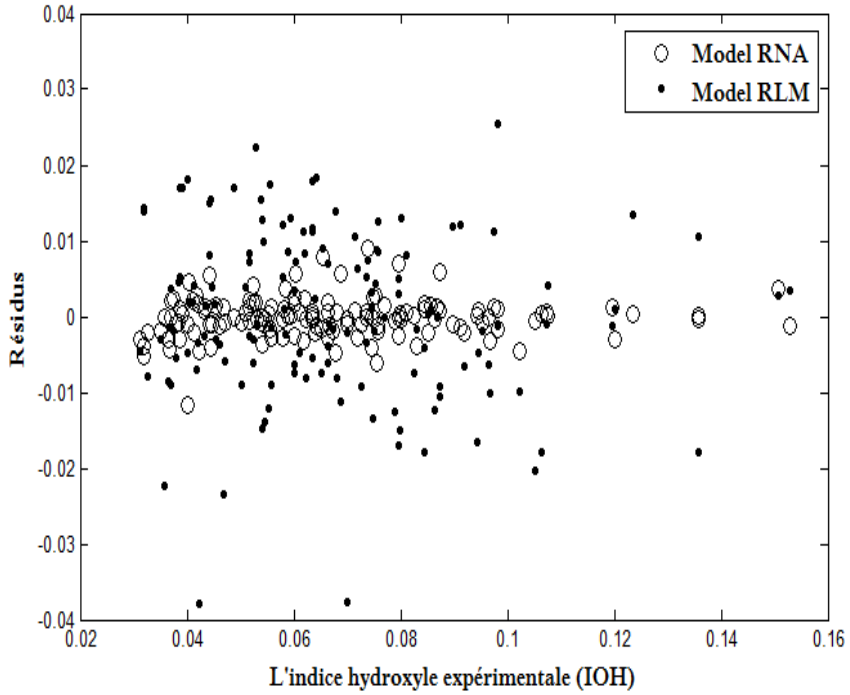
robustesse. Cependant, une amélioration substantielle des paramètres statistiques pour le modèle RNA peut être notée. Ainsi, on peut conclure que le modèle RNA présente un meilleur pouvoir prédictif que le modèle RLM.

Tableau IV.14. Validation externe des modèles RLM et RNA.

	Modèles	**n**	**R^2**	**REQM**	**Q^2_{pred}**	$\overline{r_m^2}$	Δr_m^2	***k***	***k'***
I_{CO}	**RNA**	25	0.9602	0.0123	0.9522	0.8924	0.0461	0.9633	1.0000
	RLM		0.8932	0.0254	0.8021	0.6996	0.1624	1.0000	0.95
I_{OH}	**RNA**	56	0.9873	0.0048	0.9868	0.9701	0.0101	0.9901	1.0000
	RLM		0.7645	0.0136	0.7657	0.6502	0.1732	1.0000	0.9684
I_{PO}	**RNA**	16	0.9922	0.0100	0.9942	0.9874	0.0145	0.9909	1.0102
	RLM		0.8841	0.0312	0.8721	0.8108	0.0978	0.9712	1.0200
$\bar{M}_v$	**RNA**	23	0.9888	9301.02	0.9866	0.9712	0.0102	0.9904	1.0000
	RLM		0.8430	28312.5	0.8528	0.7754	0.1032	1.0505	0.9194

Par rapport aux résidus du modèle RLM, ceux donnés par le modèle non linéaire RNA sont plus près de la ligne médiane représentant l'égalité entre les sorties expérimentales (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$) et celles prédites (Figure IV.9). Aussi, on peut donc conclure que le modèle RNA peut simuler la relation entre les descripteurs structurels et les sorties avec plus de précision que le modèle RLM. Cela signifie que les modèles obtenus avec un RNA suggèrent l'existence d'une corrélation non linéaire entre les sorties du réseau (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$) et les variables sélectionnées (descripteurs + exposition à la durée).


Model RNA
Model RLM
Résidus
Lindice de carbonyle expérimentale (Ico)


Model RNA
Model RLM
Résidus
L'indice hydroxyle expérimentale (IOH)

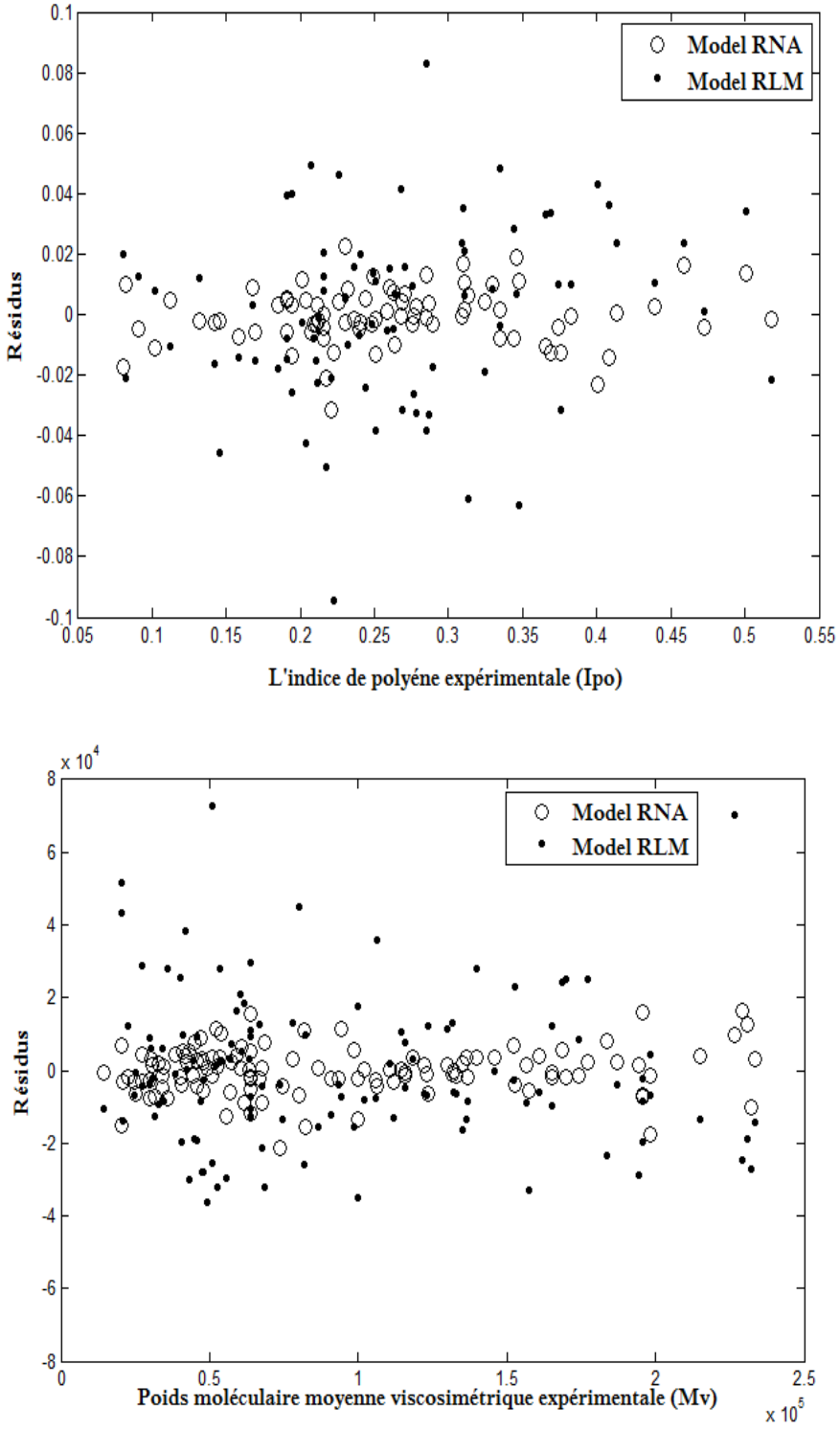


Figure IV.9. Représentation graphique des résidus pour chaque sortie (I_{CO}, I_{OH}, I_{PO} et $\bar{M}_v$) en fonction des données expérimentales.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi un modèle neuronal (PMC-RNA) et un modèle de régression linéaire (RLM) pour la prédiction des indices carbonyle, hydroxyle et polyène (I_{CO}, I_{OH}, I_{OP}) et du poids moléculaire moyen viscosimétrique ($\bar{M}_v$) du poly (chlorure de vinyle), polystyrène et poly (méthacrylate de méthyle). Ces propriétés physicochimiques sont considérées comme des propriétés fondamentales lors de l'étude de la photodégradation des polymères. Cette étude QSPR, a porté sur 111, 141, 81 et 118 polymères structurellement divers et une série de descripteurs pertinents. Les modèles RNA et RLM construits ont été évalués de manière exhaustive (validation interne et externe). Ils ont fourni de bonnes valeurs de R^2 et Q^2_{LOO} pour l'ensemble d'apprentissage et de fortes valeurs prédictives R^2 et Q^2_{pred} pour l'ensemble de validation. Toutes les validations indiquent que les modèles QSPR construits sont robustes et satisfaisants. Cependant, une amélioration substantielle des paramètres statistiques pour le modèle RNA a été notée.

En conclusion, le modèle RNA développé dans cette étude peut être utilisé pour prédire les propriétés des polymères I_{CO}, I_{OH}, I_{OP} et $\bar{M}_v$, en particulier pour ceux qui n'ont pas été testés, contribuant ainsi à réduire la détermination expérimentale de ces indices qui implique des études expérimentales coûteuses.

Références bibliographiques

[1] Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2014). Mechanism of photostabilization of poly (methy methacrylate) films by 2-thioacetic acid benzothiazol complexes. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3), 306-311.

[2] Afantitis, A., Melagraki, G., Sarimveis, H., Koutentis, P. A., Markopoulos, J., & Igglessi-Markopoulou, O. (2006). Prediction of intrinsic viscosity in polymer–solvent combinations using a QSPR model. *Polymer*, 47(9), 3240-3248.

[3] Yousif, E., Hameed, A., Rasheed, R., Mansoor, H., Farina, Y., Graisa, A., ... & Salimon, J. (2010). Synthesis and photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant benzothiazole and benzimidozole ring. *International Journal of Chemistry*, 2(1), 65-80.

[4] Yousif, E., Hameed, A., Salih, N., Salimon, J., & Abdullah, B. M. (2013). New photostabilizers for polystyrene based on 2, 3-dihydro-(5-mercapto-1, 3, 4-oxadiazol-2-yl)-phenyl-2-(substituted)-1, 3, 4-oxazepine-4, 7-dione compounds. *SpringerPlus*, 2(1), 104.

[5] Yousif, E., Ahmed, A., Abood, R., Jaber, N., Noaman, R., & Yusop, R. (2015). Poly (vinyl chloride) derivatives as stabilizers against photodegradation. *Journal of Taibah University for Science*, 9(2), 203-212.

[6] Ali, M., El-Hiti, G., & Yousif, E. (2016). Photostabilizing efficiency of poly (vinyl chloride) in the presence of organotin (IV) complexes as photostabilizers. *Molecules*, 21(9), 1151.

[7] Hameed, A. (2012). Microwave synthesis of some New 1, 3-oxazepine compounds as photostabilizing additives for PMMA films. *Journal of Al-Nahrain University-Science*, 15(4), 47-59.

[8] Duchowicz, P. R., Fioressi, S. E., Bacelo, D. E., Saavedra, L. M., Toropova, A. P., & Toropov, A. A. (2015). QSPR studies on refractive indices of structurally heterogeneous polymers. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 140, 86-91.

[9] Xu, J., Chen, B., Zhang, Q., & Guo, B. (2004). Prediction of refractive indices of linear polymers by a four-descriptor QSPR model. *Polymer*, 45(26), 8651-8659.

[10] Katritzky, A. R., Sild, S., Lobanov, V., & Karelson, M. (1998). Quantitative structure– property relationship (QSPR) correlation of glass transition temperatures of high molecular weight polymers. *Journal of chemical information and computer sciences*, 38(2), 300-304.

[11] Hamadache, M., Benkortbi, O., Hanini, S., Amrane, A., Khaouane, L., & Moussa, C. S. (2016). A quantitative structure activity relationship for acute oral toxicity of pesticides on rats: validation, domain of application and prediction. *Journal of hazardous materials*, 303, 28-40.

[12] Dearden, J. C. (2017). The use of topological indices in QSAR and QSPR modeling. In Advances in QSAR modeling (pp. 57-88). Springer, Cham.

[13] Konovalov, D. A., Sim, N., Deconinck, E., Vander Heyden, Y., & Coomans, D. (2008). Statistical confidence for variable selection in QSAR models via Monte Carlo cross-validation. *Journal of chemical information and modeling*, 48(2), 370-383.

[14] Reddy, A. S., Kumar, S., & Garg, R. (2010). Hybrid-genetic algorithm based descriptor optimization and QSAR models for predicting the biological activity of Tipranavir analogs for HIV protease inhibition. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 28(8), 852-862.

[15] Habibi-Yangjeh, A., & Danandeh-Jenagharad, M. (2009). Application of a genetic algorithm and an artificial neural network for global prediction of the toxicity of phenols to Tetrahymena pyriformis. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 140(11), 1279-1288.

[16] Hamadache, M., Khaouane, L., Benkortbi, O., Si Moussa, C., Hanini, S., & Amrane, A. (2014). Prediction of acute herbicide toxicity in rats from quantitative structure–activity relationship modeling. *Environmental Engineering Science*, 31(5), 243-252.

[17] Hamadache, M., Hanini, S., Benkortbi, O., Amrane, A., Khaouane, L., & Si Moussa, C. (2016). Artificial neural network-based equation to predict the toxicity of herbicides on rats. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 154, 7-15.

[18] Wang, R., Jiang, J., Pan, Y., Cao, H., & Cui, Y. (2009). Prediction of impact sensitivity of nitro energetic compounds by neural network based on electrotopological-state indices. *Journal of hazardous materials*, 166(1), 155-186.

[19] Mitra, I., Saha, A., & Roy, K. (2011). Chemometric QSAR modeling and in silico design of antioxidant NO donor phenols. *Scientia pharmaceutica*, 79(1), 31-58.

[20] Consonni, V., Ballabio, D., & Todeschini, R. (2010). Evaluation of model predictive ability by external validation techniques. *Journal of chemometrics*, 24(3-4), 194-201.

[21] Bitam, S., Hamadache, M., & Hanini, S. (2018). Prediction of therapeutic potency of tacrine derivatives as BuChE inhibitors from quantitative structure–activity relationship modelling. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 29(3), 213-230.

[22] Roy, K., Mitra, I., Kar, S., Ojha, P. K., Das, R. N., & Kabir, H. (2012). Comparative studies on some metrics for external validation of QSPR models. *Journal of chemical information and modeling*, 52(2), 396-408.

[23] Hamadache, M., Benkortbi, O., Hanini, S., & Amrane, A. (2018). QSAR modeling in ecotoxicological risk assessment: application to the prediction of acute contact toxicity of pesticides on bees (Apis mellifera L.). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 896-907.

[24] Golbraikh, A., & Tropsha, A. (2002). Beware of q2!. *Journal of molecular graphics and modelling*, 20(4), 269-276.

[25] Chtita, S. (2017). Modélisation de molécules organiques hétérocycliques biologiquement actives par des méthodes QSAR/QSPR. Recherche de nouveaux médicaments. Thèse de doctorat. Université de Moulay Ismail. Maroc.

[26] Bellifa, K. (2015). Etude des relations quantitatives structure–toxicité des composés chimiques à l'aide des descripteurs moléculaires. Modélisation QSAR. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. Algérie.

[27] Besse, P. (2009). Apprentissage statistique & data mining. Toulouse: INSA.

[28] Laffly, D. (2006). Régression multiple: principes et exemples d'application. UMR, 5, 603.

[29] Xu, L., & Zhang, W. J. (2001). Comparison of different methods for variable selection. *Analytica Chimica Acta*, 446, 477.

[30] Bitam, S., Hamadache, M., & Hanini, S. (2017). QSAR model for prediction of the therapeutic potency of N-benzylpiperidine derivatives as AChE inhibitors. *SAR and QSAR in Environmental Research*, *28*(6), 471-489.

Conclusion générale et perspectives

Le domaine très particulier du vieillissement photo-thermique des matériaux polymères n'échappe pas aux tentatives de modélisation et à la forte demande industrielle pour le développement d'outils de calcul numérique permettant de critiquer et d'améliorer la représentativité des méthodologies de test de vieillissement accéléré et de prévoir la durée de vie des matériaux polymères.

Les travaux de cette thèse ont porté sur la modélisation des propriétés de polymères sous l'effet du vieillissement photo-thermique et la photostabilisation. Deux contributions ont été proposées et dont les points des données expérimentales ont été tirés à partir de la littérature.

Notre première contribution a porté sur l'utilisation des réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de l'effet du vieillissement photo-thermique sur les propriétés des polymères. Dans une première partie de cette contribution, un modèle neuronal de type feed-forwardest construit et optimisés dans le but de prédire l'évolution des paramètres difficilement mesurables on line, à savoir la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) et en nombre ($\bar{M}_n$), à partir de variables facilement mesurables dans l'oxydation photo-thermique du polypropylène. Le modèle neuronal est caractérisé par une structure similaire : trois neurones dans la couche d'entrée (représentés par : le temps (h) de l'oxydation du polypropylène, les conditions de l'oxydation (température (°C) et l'irradiation (w/m^2)), une couche cachée avec un nombre de neurones optimisé au cours du processus d'apprentissage et deux neurones dans la couche de sortie (inhérentes au masse moléculaire moyenne en poids et à la masse moléculaire moyenne en nombre). Une bonne concordance, entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, pour le modèle neuronal a été obtenue (les racines des erreurs quadratiques moyennes pour la base d'apprentissage étaient de : 9.8695 kg/mol pour $\bar{M}_w$; 2.1719 kg/mol pour $\bar{M}_n$. En plus de l'excellente corrélation des données expérimentales, le modèle neuronal utilisé a montré une bonne capacité prédictive avec des coefficients de corrélations approchant l'unité. D'autre part, l'analyse de sensibilité appliquée au réseau optimisé a démontré l'importance des trois paramètres choisis pour modéliser l'oxydation photo-thermique du polypropylène. Les résultats obtenus à partir de la comparaison entre les données expérimentale et les données calculées par le RNA en fonction des conditions d'oxydation du polypropylène (irradiation et température) montrent que le modèle RNA est capable de prédire la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre au cours de l'oxydation photo-thermique du polypropylène.

Pour la seconde partie de cette contribution, deux modèles neuronaux sont développés pour prédire le vieillissent photo-thermique et le vieillissement thermique du polypropylène (PP), polyéthylène basse densité (PEBD), polychlorure de Vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène

(PE) et éthylène propylène diène monomère (EPDM). La base de données construite a été divisée en deux parties : **(1)** La première base de données est utilisée pour prédire l'évolution de l'indice de carbonyle (I_{CO}) lors du vieillissement photo-thermique des systèmes polymères suivants : PP, LDPE, PVC, PS et PE. Elle contient 15 systèmes polymères qui sont 5 systèmes purs, 5 systèmes binaires, 3 systèmes tertiaires et 2 systèmes quaternaires. **(2)** La seconde base de données permet de suivre l'évolution de la concentration en carbonyle [CO] au cours du vieillissement thermique des systèmes polymères suivant : PE et EPDM, avec 4 systèmes qui sont 1 système pur, 1 système binaire, 1 système tertiaire et 1 système quaternaire. Les conclusions tirées de cette partie peuvent être résumées comme suit :

- Un réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedforward) a été utilisé avec l'application de l'algorithme d'apprentissage quasi-Newton BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno). Les deux modèles neuronaux caractérisés par une structure similaire (9 neurones pour le RNA1 et 7 neurones pour le RNA2 dans la couche d'entrée, une couche cachée et un neurone dans la couche de sortie) sont construits dans le but de prédire l'indice de carbonyle et la concentration de carbonyle.
- Une bonne concordance, entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, pour les deux modèles neuronaux a été obtenue (les racines des erreurs quadratiques moyennes pour la base de données totale étaient 0.0958 pour RNA1 et 0.0291 mol/l pour RNA2), ce qui signifie une meilleure estimation entre les points de données expérimentaux et prédits par le RNA. Ces résultats ont été confirmés par les valeurs des coefficients de corrélations (R) obtenus et qui sont de l'ordre de 0.9471 pour RNA1 et 0.9830 pour RNA2 pour la base de données totale.
- Les deux modèles RNA1 et RNA2, ont été comparés en termes d'erreur absolue moyenne (EAM) et de REQM. Le modèle RNA2 développé a généré des erreurs moins importantes que le modèle RNA1. Les résultats de la comparaison s'expliquent par le fait que le modèle RNA2 prend en compte la différence entre les additifs et les polymères contrairement au modèle RNA1 qui ne différencie pas entre les additifs et les polymères.
- L'analyse de sensibilité a révélé que les variables les plus importantes qui influent sur l'indice de carbonyle pour le vieillissement photo-thermique et la concentration de carbonyle pour le vieillissement thermique sont : t(h), T (°C), p (kw), X_1 (%w/w), X_2 (%w/w), X_3 (%w/w), X_4 (%w/w), D (µm), ρp (g/cm^3), M_W (Kg/mol).

Dans la deuxième contribution, des modèles QSPR linéaires (RLM) et non linéaires (RNA) ont été utilisés pour prédire l'indice de carbonyle, l'indice d'hydroxyle, l'indice de polyène et le poids moléculaire moyen viscosimétrique de 3 polymères purs (PVC, PS et PMMA) et 20

polymères mélanges (polymères avec stabilisants) en fonction de leur structure moléculaire pendant la photostabilisation, représentés par 1875 descripteurs calculés par le logiciel PaDEL-Descriptor. Plusieurs étapes ont été suivies, basées sur des méthodes statistiques et RLM pour réduire ce nombre énorme de descripteurs afin de ne conserver que les descripteurs pertinents. Les modèles RNA et RLM construits ont été évalués de manière exhaustive (validations internes et externes). Ils ont montré de bonnes valeurs de R^2 et Q^2_{LOO} pour l'ensemble d'apprentissage et de fortes valeurs prédictives R^2 et Q^2_{pred} pour l'ensemble de teste. Toutes les validations indiquent que les modèles QSPR construits étaient robustes et satisfaisants. Cependant, une amélioration substantielle des paramètres statistiques pour le modèle RNA peut être notée. De plus, le modèle RNA développé dans cette étude satisfait aux principes de l'OCDE en matière de validation QSPR et peut être utilisé pour prédire les propriétés des polymères I_{CO}, I_{OH}, I_{OP} et $\bar{M}_v$, en particulier pour ceux qui n'ont pas été testés, contribuant ainsi à réduire la détermination expérimentale de ces indices qui nécessite des coûts énormes.

Par ailleurs, cette recherche ouvre donc de nouvelles voies qui permettront d'optimiser la durée de vie du matériau polymère dans les conditions d'utilisation qui sont celles de son environnement d'usage.

De ce travail de thèse ont émergé de nombreuses pistes de recherche qui feront l'objet de futurs travaux.

- Les perspectives concernent plus particulièrement la modélisation d'autres matériaux polymères sous l'effet de photo-thermo vieillissement et photostabilisation pour des fins de prédiction, d'optimisation et de contrôle.
- Nous pouvons aussi étendre l'idée de ce travail à d'autres techniques récentes de modélisation et d'optimisation d'intelligence artificielle telles que les approches de modélisation types "boîte grise" support vecteur machine, réseau de neurone type bootstrap, régression linéaire multiple type bootstrap et réseaux de neurones évolutifs (conventionnelles),…).

Annexe

Tableau S (a). Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour l'indice de carbonyle.

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{CO}		
	t(h)	MATS2m	minHBd	MATS2s	VE3_Dzm	MATS7i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PS 100% (wt/wt)	0	-0.0921	0	-0.0226	– 141.284	0.0248	0.0262	0.0165	0.0938
	50	-0.0921	0	-0.0226	– 141.284	0.0248	0.1037	0.1009	0.1192
	100	-0.0921	0	-0.0226	– 141.284	0.0248	0.153	0.1572	0.1445
	150	-0.0921	0	-0.0226	– 141.284	0.0248	0.1862	0.1951	0.1699
	200	-0.0921	0	-0.0226	– 141.284	0.0248	0.2195	0.2223	0.1953
	250	-0.0921	0	-0.0226	–141.284	0.0248	0.2527	0.2447	0.2207
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0454	0.4983	0.1125	– 29.8327	– 0.045	0.0121	0.0183	– 0.0237
	50	0.0454	0.4983	0.1125	– 29.8327	– 0.045	0.0242	0.0282	0.0017
	100	0.0454	0.4983	0.1125	– 29.8327	– 0.045	0.0352	0.0352	0.0271
	150	0.0454	0.4983	0.1125	– 29.8327	– 0.045	0.0503	0.0433	0.0524
	200	0.0454	0.4983	0.1125	– 29.8327	– 0.045	0.0584	0.0559	0.0778
	250	0.0454	0.4983	0.1125	– 29.8327	– 0.045	0.0705	0.0757	0.1032
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0883	0	0.1298	– 30.9602	– 0.1111	0.0161	0.0128	0.0008
	50	0.0883	0	0.1298	– 30.9602	– 0.1111	0.0362	0.0419	0.0262
	100	0.0883	0	0.1298	– 30.9602	– 0.1111	0.0584	0.0587	0.0515
	150	0.0883	0	0.1298	– 30.9602	– 0.1111	0.0725	0.0709	0.0769
	200	0.0883	0	0.1298	– 30.9602	– 0.1111	0.0846	0.0846	0.1023
	250	0.0883	0	0.1298	– 30.9602	– 0.1111	0.1057	0.1049	0.1277
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0383	0	0.1166	– 28.8117	– 0.0589	0.0171	0.0107	0.0359
	50	0.0383	0	0.1166	– 28.8117	– 0.0589	0.0493	0.0579	0.0612
	100	0.0383	0	0.1166	– 28.8117	– 0.0589	0.0805	0.0856	0.0866
	150	0.0383	0	0.1166	– 28.8117	– 0.0589	0.0956	0.1034	0.112
	200	0.0383	0	0.1166	– 28.8117	– 0.0589	0.1148	0.1187	0.1373
	250	0.0383	0	0.1166	– 28.8117	– 0.0589	0.1349	0.1375	0.1627
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0398	0	0.1204	– 30.0876	– 0.0531	0.0211	0.0286	0.0354
	50	0.0398	0	0.1204	– 30.0876	– 0.0531	0.0654	0.0777	0.0608
	100	0.0398	0	0.1204	– 30.0876	– 0.0531	0.1077	0.1065	0.0862
	150	0.0398	0	0.1204	– 30.0876	– 0.0531	0.1319	0.1248	0.1116
	200	0.0398	0	0.1204	– 30.0876	– 0.0531	0.149	0.1403	0.1369
	250	0.0398	0	0.1204	– 30.0876	– 0.0531	0.1661	0.1591	0.1623
PVC 100% (wt/wt)	0	– 0.0383	0	0.0416	– 55.555	– 0.046	0.0221	0.0565	0.0741
	50	– 0.0383	0	0.0416	– 55.555	– 0.046	0.1218	0.1113	0.0994
	100	– 0.0383	0	0.0416	– 55.555	– 0.046	0.1503	0.1454	0.1248
	150	– 0.0383	0	0.0416	– 55.555	– 0.046	0.1581	0.1676	0.1502
	200	– 0.0383	0	0.0416	– 55.555	– 0.046	0.1638	0.1844	0.1756
	250	– 0.0383	0	0.0416	– 55.555	– 0.046	0.2001	0.2014	0.2009
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0357	0.0816	0.0485	– 117.341	– 0.028	0.0064	0.0062	0.014
	50	0.0357	0.0816	0.0485	– 117.341	– 0.028	0.0548	0.0459	0.0394
	100	0.0357	0.0816	0.0485	– 117.341	– 0.028	0.0605	0.0670	0.0648
	150	0.0357	0.0816	0.0485	– 117.341	– 0.028	0.0826	0.0776	0.1155
	200	0.0357	0.0816	0.0485	– 117.341	– 0.028	0.0826	0.0837	0.0629
	250	0.0357	0.0816	0.0485	– 117.341	– 0.028	0.0848	0.0906	0.1409
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0931	0	– 0.0151	– 123.527	– 0.0627	0.0093	0.0195	– 0.0053
	50	0.0931	0	– 0.0151	– 123.527	– 0.0627	0.0677	0.0595	0.0201
	100	0.0931	0	– 0.0151	– 123.527	– 0.0627	0.0698	0.0799	0.0454
	150	0.0931	0	– 0.0151	– 123.527	– 0.0627	0.0926	0.0896	0.0708
	200	0.0931	0	– 0.0151	– 123.527	– 0.0627	0.0962	0.0955	0.0962
	250	0.0931	0	– 0.0151	– 123.527	– 0.0627	0.0997	0.1032	0.12155

Tableau S (a). (Suite)

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{CO}		
	t(h)	MATS2m	minHBd	MATS2s	VE3_Dzm	MATS7i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.0064	0.1328	0.3447	– 123.527	0.0557	0.0135	0.0176	0.0121
	50	– 0.0064	0.1328	0.3447	– 123.527	0.0557	0.0769	0.0635	0.0375
	100	– 0.0064	0.1328	0.3447	– 123.527	0.0557	0.0826	0.0885	0.0902
	150	– 0.0064	0.1328	0.3447	– 123.527	0.0557	0.1061	0.1014	0.0883
	200	– 0.0064	0.1328	0.3447	– 123.527	0.0557	0.1097	0.1091	0.1136
	250	– 0.0064	0.1328	0.3447	– 123.527	0.0557	0.1097	0.1171	0.0961
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0686	0.0683	0.0228	– 7.1169	– 0.0579	0.0171	0.0288	0.0292
	50	0.0686	0.0683	0.0228	– 7.1169	– 0.0579	0.094	0.0733	0.0545
	100	0.0686	0.0683	0.0228	– 7.1169	– 0.0579	0.094	0.0975	0.0799
	150	0.0686	0.0683	0.0228	– 7.1169	– 0.0579	0.1147	0.1115	0.1053
	200	0.0686	0.0683	0.0228	– 7.1169	– 0.0579	0.1175	0.1230	0.13067
	250	0.0686	0.0683	0.0228	– 7.1169	-0.0579	0.1346	0.1384	0.156
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0213	0.0825	0.2129	– 7.2567	0.0207	0.0199	0.0214	0.0454
	50	0.0213	0.0825	0.2129	– 7.2567	0.0207	0.104	0.0794	0.0707
	100	0.0213	0.0825	0.2129	– 7.2567	0.0207	0.1097	0.1102	0.139
	150	0.0213	0.0825	0.2129	– 7.2567	0.0207	0.1282	0.1262	0.1215
	200	0.0213	0.0825	0.2129	– 7.2567	0.0207	0.1289	0.1369	0.1467
	250	0.0213	0.0825	0.2129	– 7.2567	0.0207	0.1503	0.1498	0.1722
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.0225	0.1379	0.2872	– 118.35	– 0.1024	0.0143	0.0171	– 0.0023
	50	– 0.0225	0.1379	0.2872	– 118.35	– 0.1024	0.0359	0.0375	0.023
	100	– 0.0225	0.1379	0.2872	– 118.35	– 0.1024	0.0532	0.0517	0.0484
	150	– 0.0225	0.1379	0.2872	– 118.35	– 0.1024	0.0682	0.0633	0.0738
	200	– 0.0225	0.1379	0.2872	– 118.35	– 0.1024	0.0777	0.0754	0.0992
	250	– 0.0225	0.1379	0.2872	– 118.35	– 0.1024	0.0885	0.0906	0.1245
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.0343	0.2219	0.3513	– 99.1621	0.0674	0.0173	0.0084	0.0234
	50	– 0.0343	0.2219	0.3513	– 99.1621	0.0674	0.046	0.0535	0.0487
	100	– 0.0343	0.2219	0.3513	– 99.1621	0.0674	0.0694	0.0799	0.0741
	150	– 0.0343	0.2219	0.3513	– 99.1621	0.0674	0.0915	0.0955	0.0995
	200	– 0.0343	0.2219	0.3513	– 99.1621	0.0674	0.1059	0.1065	0.1249
	250	– 0.0343	0.2219	0.3513	– 99.1621	0.0674	0.1208	0.1178	0.1502
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.0334	0.2031	0.3305	– 94.0607	0.0687	0.0275	0.0278	0.0289
	50	– 0.0334	0.2031	0.3305	– 94.0607	0.0687	0.0706	0.0764	0.0543
	100	– 0.0334	0.2031	0.3305	–94.0607	0.0687	0.0987	0.1045	0.0797
	150	– 0.0334	0.2031	0.3305	– 94.0607	0.0687	0.116	0.1208	0.1051
	200	– 0.0334	0.2031	0.3305	– 94.0607	0.0687	0.1334	0.1319	0.1304
	250	– 0.0334	0.2031	0.3305	– 94.0607	0.0687	0.1483	0.1430	0.1558
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.0128	0.123	0.0233	– 89.4648	0	0.0323	0.0350	0.0478
	50	– 0.0128	0.123	0.0233	– 89.4648	0	0.0857	0.0874	0.0731
	100	– 0.0128	0.123	0.0233	– 89.4648	0	0.1169	0.1184	0.0985
	150	– 0.0128	0.123	0.0233	– 89.4648	0	0.1343	0.1367	0.1239
	200	– 0.0128	0.123	0.0233	– 89.4648	0	0.1511	0.1489	0.1493
	250	– 0.0128	0.123	0.0233	– 89.4648	0	0.1644	0.1602	0.1746
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.0322	0.0374	0.1031
	50	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.0898	0.0923	0.1284
	100	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.1408	0.1393	0.1538
	150	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.1917	0.1829	0.1792
	200	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.2306	0.2267	0.2046
	250	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.2775	0.2739	0.2299
	300	– 0.1733	0.0733	0.3215	– 36.3853	– 0.0695	0.319	0.3267	0.2553
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	–0.0797	0.0416	0.0369	0.0526
	50	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	– 0.0797	0.0576	0.0760	0.0803
	100	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	– 0.0797	0.0979	0.1064	0.1057
	150	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	– 0.0797	0.1314	0.1334	0.131
	200	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	– 0.0797	0.1635	0.1616	0.1564
	250	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	– 0.0797	0.1971	0.1946	0.1818
	300	– 0.0669	0.0376	0.3126	– 39.9337	– 0.0797	0.2359	0.2353	0.2072

Tableau S (a). (Suite)

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{CO}		
	t(h)	MATS2m	minHBd	MATS2s	VE3_Dzm	MATS7i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.0282	0.0144	0.0272
	50	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.0416	0.0520	0.0549
	100	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.0697	0.0783	0.078
	150	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.1032	0.1006	0.1034
	200	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.1354	0.1247	0.1287
	250	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.1729	0.1554	0.1541
	300	0.0259	0.0495	0.2243	– 7.8595	– 0.0816	0.1971	0.1968	0.1795

Tableau S (b). Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour l'indice d'hydroxyle

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{HO}		
	t(h)	TDB5i	geomShape	minHBd	ATSC7m	P2i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PS 100% (wt/wt)	0	711.7224	0.7357	0	263.949	0.2509	0.0424	0.0469	0.0802
	50	711.7224	0.7357	0	263.949	0.2509	0.08	0.0803	0.0899
	100	711.7224	0.7357	0	263.949	0.2509	0.1022	0.1068	0.0995
	150	711.7224	0.7357	0	263.949	0.2509	0.1236	0.1233	0.1092
	200	711.7224	0.7357	0	263.949	0.2509	0.1358	0.1360	0.1176
	250	711.7224	0.7357	0	263.949	0.2509	0.1508	0.1472	0.1285
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	742.3102	0.9962	0.4983	– 1529.945	0.2214	0.032	0.0360	0.0165
	50	742.3102	0.9962	0.4983	– 1529.945	0.2214	0.04	0.0409	0.0262
	100	742.3102	0.9962	0.4983	– 1529.945	0.2214	0.0448	0.0457	0.0358
	150	742.3102	0.9962	0.4983	– 1529.945	0.2214	0.0529	0.0510	0.0455
	200	742.3102	0.9962	0.4983	– 1529.945	0.2214	0.0582	0.0571	0.0552
	250	742.3102	0.9962	0.4983	– 1529.945	0.2214	0.0634	0.0638	0.0648
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	739.7612	0.9678	0	– 1543.72	0.2356	0.0319	0.0372	0.0394
	50	739.7612	0.9678	0	– 1543.72	0.2356	0.0444	0.0486	0.0491
	100	739.7612	0.9678	0	– 1543.72	0.2356	0.0541	0.0577	0.0588
	150	739.7612	0.9678	0	– 1543.72	0.2356	0.0618	0.0651	0.0684
	200	739.7612	0.9678	0	– 1543.72	0.2356	0.0679	0.0727	0.0781
	250	739.7612	0.9678	0	– 1543.72	0.2356	0.0755	0.0817	0.0877
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	740.4832	0.9736	0	– 1759.287	0.24	0.0351	0.0371	0.0377
	50	740.4832	0.9736	0	– 1759.287	0.24	0.0525	0.0484	0.0474
	100	740.4832	0.9736	0	– 1759.287	0.24	0.0655	0.0576	0.057
	150	740.4832	0.9736	0	– 1759.287	0.24	0.0739	0.0649	0.0667
	200	740.4832	0.9736	0	– 1759.287	0.24	0.0796	0.0725	0.0909
	250	740.4832	0.9736	0	– 1759.287	0.24	0.0873	0.0813	0.086
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	740.9827	0.9927	0	– 1058.478	0.2214	0.0368	0.0412	0.0384
	50	740.9827	0.9927	0	– 1058.478	0.2214	0.0602	0.0586	0.048
	100	740.9827	0.9927	0	– 1058.478	0.2214	0.0747	0.0721	0.0577
	150	740.9827	0.9927	0	– 1058.478	0.2214	0.0844	0.0828	0.0902
	200	740.9827	0.9927	0	– 1058.478	0.2214	0.0945	0.0936	0.077
	250	740.9827	0.9927	0	– 1058.478	0.2214	0.1051	0.1057	0.0867

Tableau S (b). (Suite)

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{HO}		
	t(h)	TDB5i	geomShape	minHBd	ATSC7m	P2i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC 100% (wt/wt)	0	747.8369	0.8854	0	– 2169.069	0.0726	0.0401	0.0518	0.0548
	50	747.8369	0.8854	0	– 2169.069	0.0726	0.0769	0.0754	0.0644
	100	747.8369	0.8854	0	– 2169.069	0.0726	0.0853	0.0874	0.0741
	150	747.8369	0.8854	0	– 2169.069	0.0726	0.092	0.0941	0.0838
	200	747.8369	0.8854	0	– 2169.069	0.0726	0.0968	0.1000	0.0934
	250	747.8369	0.8854	0	– 2169.069	0.0726	0.1073	0.1067	0.1031
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	758.8747	0.8134	0.0816	– 3223.462	0.2689	0.0375	0.0352	0.0341
	50	758.8747	0.8134	0.0816	– 3223.462	0.2689	0.0454	0.0439	0.0438
	100	758.8747	0.8134	0.0816	– 3223.462	0.2689	0.0524	0.0505	0.0534
	150	758.8747	0.8134	0.0816	– 3223.462	0.2689	0.0552	0.0548	0.0631
	200	758.8747	0.8134	0.0816	– 3223.462	0.2689	0.0558	0.0585	0.0728
	250	758.8747	0.8134	0.0816	– 3223.462	0.2689	0.0601	0.0626	0.0824
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	751.1752	0.9848	0	– 4088.113	0.1886	0.038	0.0389	0.0307
	50	751.1752	0.9848	0	– 4088.113	0.1886	0.0516	0.0521	0.0399
	100	751.1752	0.9848	0	– 4088.113	0.1886	0.0579	0.0606	0.0496
	150	751.1752	0.9848	0	– 4088.113	0.1886	0.0663	0.0657	0.0829
	200	751.1752	0.9848	0	– 4088.113	0.1886	0.0699	0.0703	0.0689
	250	751.1752	0.9848	0	– 4088.113	0.1886	0.0751	0.0754	0.0786
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	782.7664	0.6296	0.1328	– 1339.619	0.2289	0.0365	0.0395	0.0426
	50	782.7664	0.6296	0.1328	– 1339.619	0.2289	0.0585	0.0549	0.0522
	100	782.7664	0.6296	0.1328	– 1339.619	0.2289	0.0639	0.0660	0.0619
	150	782.7664	0.6296	0.1328	– 1339.619	0.2289	0.0754	0.0726	0.0716
	200	782.7664	0.6296	0.1328	– 1339.619	0.2289	0.0757	0.0777	0.0812
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	759.0201	0.7149	0.0683	– 3777.24	0.3366	0.0386	0.0375	0.0412
	50	759.0201	0.7149	0.0683	– 3777.24	0.3366	0.0603	0.0547	0.0472
	100	759.0201	0.7149	0.0683	– 3777.24	0.3366	0.0699	0.0708	0.0568
	150	759.0201	0.7149	0.0683	– 3777.24	0.3366	0.0799	0.0796	0.0665
	200	759.0201	0.7149	0.0683	– 3777.24	0.3366	0.0868	0.0857	0.0762
	250	759.0201	0.7149	0.0683	– 3777.24	0.3366	0.0898	0.0907	0.0858
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	776.9305	0.6669	0.0825	– 2188.369	0.2483	0.0386	0.0416	0.0375
	50	776.9305	0.6669	0.0825	– 2188.369	0.2483	0.0687	0.0631	0.0509
	100	776.9305	0.6669	0.0825	– 2188.369	0.2483	0.0745	0.0787	0.0606
	150	776.9305	0.6669	0.0825	– 2188.369	0.2483	0.0829	0.0868	0.0702
	200	776.9305	0.6669	0.0825	– 2188.369	0.2483	0.0911	0.0925	0.0799
	250	776.9305	0.6669	0.0825	– 2188.369	0.2483	0.0983	0.0973	0.0896
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	743.7788	0.8445	0.1379	– 2411.547	0.2565	0.0371	0.0349	0.0402
	50	743.7788	0.8445	0.1379	– 2411.547	0.2565	0.0436	0.0425	0.0498
	100	743.7788	0.8445	0.1379	– 2411.547	0.2565	0.0489	0.0490	0.0595
	150	743.7788	0.8445	0.1379	– 2411.547	0.2565	0.0557	0.0545	0.0692
	200	743.7788	0.8445	0.1379	– 2411.547	0.2565	0.061	0.0605	0.0788
	250	743.7788	0.8445	0.1379	– 2411.547	0.2565	0.0681	0.0675	0.0885
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	753.7508	0.7838	0.2219	– 1176.178	0.2819	0.0369	0.0371	0.0371
	50	753.7508	0.7838	0.2219	– 1176.178	0.2819	0.047	0.0479	0.0467
	100	753.7508	0.7838	0.2219	– 1176.178	0.2819	0.0555	0.0572	0.0564
	150	753.7508	0.7838	0.2219	– 1176.178	0.2819	0.0641	0.0654	0.066
	200	753.7508	0.7838	0.2219	– 1176.178	0.2819	0.0727	0.0736	0.0757
	250	753.7508	0.7838	0.2219	– 1176.178	0.2819	0.0825	0.0825	0.0854

Tableau S (b). (Suite)

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{HO}		
	t(h)	TDB5i	geomShape	minHBd	ATSC7m	P2i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC 100% (wt/wt)	0	749.5781	0.6828	0.2031	– 1671.908	0.26	0.0418	0.0390	0.0508
	50	749.5781	0.6828	0.2031	– 1671.908	0.26	0.0541	0.0542	0.0605
	100	749.5781	0.6828	0.2031	– 1671.908	0.26	0.0653	0.0670	0.0707
	150	749.5781	0.6828	0.2031	– 1671.908	0.26	0.0759	0.0771	0.0798
	200	749.5781	0.6828	0.2031	– 1671.908	0.26	0.0874	0.0867	0.0895
	250	749.5781	0.6828	0.2031	– 1671.908	0.26	0.0974	0.0962	0.0992
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	739.0821	0.7038	0.123	– 2310.418	0.3092	0.0443	0.0389	0.0529
	50	739.0821	0.7038	0.123	– 2310.418	0.3092	0.0602	0.0576	0.0626
	100	739.0821	0.7038	0.123	– 2310.418	0.3092	0.0746	0.0747	0.0723
	150	739.0821	0.7038	0.123	– 2310.418	0.3092	0.0863	0.0865	0.0819
	200	739.0821	0.7038	0.123	– 2310.418	0.3092	0.0965	0.0966	0.0916
	250	739.0821	0.7038	0.123	– 2310.418	0.3092	0.1065	0.1061	0.1013
PMMA 100% (wt/wt)	0	671.4507	0.9307	0	– 2503.778	0.2609	0.0414	0.0436	0.079
	50	671.4507	0.9307	0	– 2503.778	0.2609	0.0737	0.0732	0.0886
	100	671.4507	0.9307	0	– 2503.778	0.2609	0.0981	0.0997	0.0983
	150	671.4507	0.9307	0	– 2503.778	0.2609	0.1197	0.1185	0.1079
	200	671.4507	0.9307	0	– 2503.778	0.2609	0.1358	0.1357	0.1189
	250	671.4507	0.9307	0	– 2503.778	0.2609	0.1528	0.1539	0.1273
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	738.06	0.8291	0.5078	– 6648.437	0.194	0.0312	0.0343	0.0275
	50	738.06	0.8291	0.5078	– 6648.437	0.194	0.0385	0.0392	0.0371
	100	738.06	0.8291	0.5078	– 6648.437	0.194	0.0453	0.0444	0.0468
	150	738.06	0.8291	0.5078	– 6648.437	0.194	0.0517	0.0505	0.0565
	200	738.06	0.8291	0.5078	– 6648.437	0.194	0.058	0.0583	0.0661
	250	738.06	0.8291	0.5078	– 6648.437	0.194	0.0667	0.0678	0.0758
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	733.5746	0.8915	0	– 6398.051	0.2289	0.0327	0.0349	0.0419
	50	733.5746	0.8915	0	– 6398.051	0.2289	0.0442	0.0451	0.0516
	100	733.5746	0.8915	0	– 6398.051	0.2289	0.0543	0.0553	0.0613
	150	733.5746	0.8915	0	– 6398.051	0.2289	0.0635	0.0630	0.0709
	200	733.5746	0.8915	0	– 6398.051	0.2289	0.0714	0.0707	0.0806
	250	733.5746	0.8915	0	– 6398.051	0.2289	0.0796	0.0797	0.0763
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	734.7664	0.8247	0	– 7102.655	0.2067	0.0359	0.0359	0.0482
	50	734.7664	0.8247	0	–7102.655	0.2067	0.0516	0.0494	0.0579
	100	734.7664	0.8247	0	– 7102.655	0.2067	0.0635	0.0635	0.0813
	150	734.7664	0.8247	0	– 7102.655	0.2067	0.0737	0.0739	0.0772
	200	734.7664	0.8247	0	–7102.655	0.2067	0.0856	0.0842	0.0868
	250	734.7664	0.8247	0	– 7102.655	0.2067	0.0953	0.0961	0.0965
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	734.9108	0.7421	0	– 6445.484	0.2097	0.0391	0.0387	0.057
	50	734.9108	0.7421	0	– 6445.484	0.2097	0.0621	0.0597	0.0667
	100	734.9108	0.7421	0	– 6445.484	0.2097	0.081	0.0805	0.0764
	150	734.9108	0.7421	0	– 6445.484	0.2097	0.0944	0.0944	0.086
	200	734.9108	0.7421	0	– 6445.484	0.2097	0.1077	0.1076	0.0957
	250	734.9108	0.7421	0	– 6445.484	0.2097	0.1202	0.1231	0.1053
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.042	0.0403	0.0322
	50	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.0531	0.0534	0.0419
	100	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.0622	0.0626	0.0516
	150	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.0664	0.0693	0.0612
	200	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.072	0.0748	0.0709
	250	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.0788	0.0794	0.0806
	300	771.4961	0.8626	0.0733	3982.1301	0.311	0.0844	0.0834	0.0674

Tableau S (b). (Suite)

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents						I_{HO}		
	t(h)	TDB5i	geomShape	minHBd	ATSC7m	P2i	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC 100% (wt/wt)	0	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.041	0.0389	0.0329
	50	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.0468	0.0456	0.0426
	100	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.051	0.0503	0.0523
	150	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.0539	0.0546	0.0619
	200	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.059	0.0590	0.0716
	250	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.0635	0.0638	0.0675
	300	778.617	0.9628	0.0376	7318.7155	0.2262	0.0674	0.0692	0.0909
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0403	0.0357	0.0249
	50	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0432	0.0425	0.0346
	100	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0461	0.0474	0.0442
	150	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0503	0.0511	0.0539
	200	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0545	0.0549	0.0636
	250	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0594	0.0592	0.0732
	300	774.6376	0.9136	0.0495	– 157.0242	0.236	0.0663	0.0645	0.0593

Tableau S (c). Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour l'indice de polyéne.

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents				I_{PO}		
	t(h)	SpMin2_Bhv	VE3_Dzi	VR3_Dzv	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC 100% (wt/wt)	0	1.9282	– 115.3226	50.7083	0.1941	0.1910	0.1543
	50	1.9282	– 115.3226	50.7083	0.1941	0.2075	0.1862
	100	1.9282	– 115.3226	50.7083	0.2155	0.2233	0.2182
	150	1.9282	– 115.3226	50.7083	0.2173	0.2385	0.2501
	200	1.9282	– 115.3226	50.7083	0.2209	0.2522	0.282
	250	1.9282	– 115.3226	50.7083	0.2511	0.2640	0.314
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.928	– 114.4737	50.7083	0.2013	0.1899	0.1549
	50	1.928	– 114.4737	50.7083	0.2298	0.2067	0.1868
	100	1.928	– 114.4737	50.7083	0.2316	0.2231	0.2188
	150	1.928	– 114.4737	50.7083	0.244	0.2388	0.2507
	200	1.928	– 114.4737	50.7083	0.2511	0.2528	0.2826
	250	1.928	– 114.4737	50.7083	0.269	0.2649	0.3145
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.8873	– 116.3863	50.7083	0.2155	0.2197	0.176
	50	1.8873	– 116.3863	50.7083	0.2494	0.2368	0.208
	100	1.8873	– 116.3863	50.7083	0.2601	0.2511	0.2399
	150	1.8873	– 116.3863	50.7083	0.2707	0.2638	0.2718
	200	1.8873	– 116.3863	50.7083	0.2779	0.2750	0.3037
	250	1.8873	– 116.3863	50.7083	0.285	0.2861	0.3356
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.928	– 8.7401	19.9451	0.2226	0.2353	0.2437
	50	1.928	– 8.7401	19.9451	0.2868	0.2829	0.2756
	100	1.928	– 8.7401	19.9451	0.3135	0.3074	0.3075
	150	1.928	– 8.7401	19.9451	0.3295	0.3193	0.3395
	200	1.928	– 8.7401	19.9451	0.3473	0.3362	0.3714
	250	1.928	– 8.7401	19.9451	0.3651	0.3758	0.4033
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.8995	– 10.3697	20.6481	0.2262	0.2219	0.2577
	50	1.8995	– 10.3697	20.6481	0.3099	0.2929	0.2896
	100	1.8995	– 10.3697	20.6481	0.3349	0.3428	0.3215
	150	1.8995	– 10.3697	20.6481	0.3687	0.3812	0.3534
	200	1.8995	– 10.3697	20.6481	0.4008	0.4241	0.3853
	250	1.8995	– 10.3697	20.6481	0.5005	0.4867	0.4173

Tableau S (c). (Suite)

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents				I_{PO}		
	t(h)	SpMin2_Bhv	VE3_Dzi	VR3_Dzv	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC 100% (wt/wt)	0	1.9743	– 123.5265	50.7083	0.1581	0.1654	0.1245
	50	1.9743	– 123.5265	50.7083	0.1906	0.1860	0.1564
	100	1.9743	– 123.5265	50.7083	0.2118	0.2088	0.1883
	150	1.9743	– 123.5265	50.7083	0.2301	0.2329	0.2202
	200	1.9743	– 123.5265	50.7083	0.2626	0.2552	0.2521
	250	1.9743	– 123.5265	50.7083	0.2852	0.2718	0.284
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.8967	– 95.6812	41.7597	0.1694	0.1751	0.191
	50	1.8967	– 95.6812	41.7597	0.2089	0.2118	0.2229
	100	1.8967	– 95.6812	41.7597	0.24	0.2447	0.2548
	150	1.8967	– 95.6812	41.7597	0.264	0.2739	0.2867
	200	1.8967	– 95.6812	41.7597	0.3106	0.3001	0.3056
	250	1.8967	– 95.6812	41.7597	0.3459	0.3269	0.3505
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.812	– 92.4512	38.7768	0.2033	0.1988	0.2418
	50	1.812	– 92.4512	38.7768	0.2583	0.2574	0.2737
	100	1.812	– 92.4512	38.7768	0.3106	0.3089	0.3186
	150	1.812	– 92.4512	38.7768	0.3444	0.3522	0.3375
	200	1.812	– 92.4512	38.7768	0.3755	0.3881	0.3694
	250	1.812	– 92.4512	38.7768	0.408	0.4221	0.4013
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	1.7946	– 94.9355	38.7768	0.2075	0.2135	0.2498
	50	1.7946	– 94.9355	38.7768	0.2767	0.2771	0.2818
	100	1.7946	– 94.9355	38.7768	0.3346	0.3328	0.3137
	150	1.7946	– 94.9355	38.7768	0.3741	0.3782	0.3456
	200	1.7946	– 94.9355	38.7768	0.4136	0.4131	0.3775
	250	1.7946	– 94.9355	38.7768	0.4588	0.4425	0.4094
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.0909	0.0955	0.1171
	50	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.1454	0.1473	0.149
	100	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.1909	0.1964	0.1809
	150	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.2364	0.2380	0.2128
	200	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.2682	0.2688	0.2447
	250	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.2894	0.2924	0.2766
	300	2.0204	– 40.1746	83.6542	0.3242	0.3199	0.3086
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	2.021	– 42.6795	101.1702	0.0818	0.0719	0.0993
	50	2.021	– 42.6795	101.1702	0.1121	0.1074	0.1312
	100	2.021	– 42.6795	101.1702	0.1424	0.1451	0.1632
	150	2.021	– 42.6795	101.1702	0.1848	0.1816	0.1951
	200	2.021	– 42.6795	101.1702	0.2106	0.2138	0.227
	250	2.021	– 42.6795	101.1702	0.2409	0.2434	0.2589
	300	2.021	– 42.6795	101.1702	0.2757	0.2787	0.2908
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	2.021	– 42.6795	101.1702	0.0818	0.0719	0.0993
	50	2.021	– 42.6795	101.1702	0.1121	0.1074	0.1312
	100	2.021	– 42.6795	101.1702	0.1424	0.1451	0.1632
	150	2.021	– 42.6795	101.1702	0.1848	0.1816	0.1951
	200	2.021	– 42.6795	101.1702	0.2106	0.2138	0.227
	250	2.021	– 42.6795	101.1702	0.2409	0.2434	0.2589
	300	2.021	– 42.6795	101.1702	0.2757	0.2787	0.2908
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	2.0276	– 21.6589	153.2256	0.0803	0.0977	0.0603
	50	2.0276	– 21.6589	153.2256	0.1015	0.1127	0.0922
	100	2.0276	– 21.6589	153.2256	0.1318	0.1340	0.1241
	150	2.0276	– 21.6589	153.2256	0.1681	0.1592	0.156

	200	2.0276	− 21.6589	153.2256	0.1909	0.1857	0.1879
	250	2.0276	− 21.6589	153.2256	0.2121	0.2143	0.2198
	300	2.0276	− 21.6589	153.2256	0.2485	0.2515	0.2516

Tableau S (d). Base de données finale et les valeurs calculées par RLM et RNA pour le poids moléculaire moyen viscosimétrique

Polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents					$\bar{M}_v$ (g/mol)		
	t(h)	RDF25p	TDB4i	minHBint8	ATSC3c	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PS 100% (wt/wt)	0	52.2389	589.9332	0	− 0.0439	226429	216488.7	156237.549
	50	52.2389	589.9332	0	− 0.0439	132857	134295.9	140025.869
	150	52.2389	589.9332	0	− 0.0439	94286	82885.9	107602.510
	200	52.2389	589.9332	0	− 0.0439	67857	67121.9	91390.830
	250	52.2389	589.9332	0	− 0.0439	50714	52117.1	75179.150
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	85.578	615.7172	6.2742	− 0.2519	233571	230368.5	221479.524
	50	85.578	615.7172	6.2742	− 0.2519	215000	211155.3	205267.845
	150	85.578	615.7172	6.2742	− 0.2519	174286	175657.7	172844.485
	200	85.578	615.7172	6.2742	− 0.2519	152857	156670.8	156632.805
	250	85.578	615.7172	6.2742	− 0.2519	140000	136585.1	140421.125
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	93.3701	612.5086	0	− 0.2312	232143	242203.6	203398.466
	50	93.3701	612.5086	0	− 0.2312	194286	192951.9	187186.786
	150	93.3701	612.5086	0	− 0.2312	152143	145316.7	154763.427
	200	93.3701	612.5086	0	− 0.2312	130000	128398.0	138551.747
	250	93.3701	612.5086	0	− 0.2312	114286	113992.2	122340.067
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	84.9703	615.6234	0	− 0.2543	230714	217887.6	187469.697
	50	84.9703	615.6234	0	− 0.2543	183571	175427.5	171258.017
	150	84.9703	615.6234	0	− 0.2543	135000	133326.9	138834.658
	200	84.9703	615.6234	0	− 0.2543	115714	117069.2	122622.978
	250	84.9703	615.6234	0	− 0.2543	100000	102132.2	119591.988
PS avec 0.5% (wt/wt) additive	0	83.5261	616.5916	0	− 0.215	229286	213014.5	184438.707
	50	83.5261	616.5916	0	− 0.215	170000	171850.3	168227.027
	150	83.5261	616.5916	0	− 0.215	123572	130036.0	135803.668
	200	83.5261	616.5916	0	− 0.215	100000	113364.7	106411.298
	250	83.5261	616.5916	0	− 0.215	82144	97691.6	103380.308
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	31.5471	625.0666	− 0.0961	− 0.2998	68447	60736.1	94130.649
	50	31.5471	625.0666	− 0.0961	− 0.2998	63651	48166.8	77918.969
	150	31.5471	625.0666	− 0.0961	− 0.2998	54060	43767.4	45495.609
	200	31.5471	625.0666	− 0.0961	− 0.2998	52098	40580.6	29283.930
	250	31.5471	625.0666	− 0.0961	− 0.2998	41199	36070.6	13072.250
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	29.6704	613.999	0	− 0.1112	73679	95119.7	100798.434
	50	29.6704	613.999	0	− 0.1112	55622	68282.5	84586.754
	150	29.6704	613.999	0	− 0.1112	49373	48812.3	52163.395
	200	29.6704	613.999	0	− 0.1112	47230	38454.9	35951.715
	250	29.6704	613.999	0	− 0.1112	30264	27026.7	19740.035
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	32.1434	638.3672	0.1407	− 0.3642	66703	68956.8	85541.662
	50	32.1434	638.3672	0.1407	− 0.3642	52752	51889.4	69329.983
	150	32.1434	638.3672	0.1407	− 0.3642	44687	36878.2	36906.623
	200	32.1434	638.3672	0.1407	− 0.3642	38365	33907.9	20694.943
	250	32.1434	638.3672	0.1407	− 0.3642	29646	32393.6	4483.263
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	29.7751	619.2175	− 0.0665	− 0.2054	61471	70521.2	96292.017
	50	29.7751	619.2175	− 0.0665	− 0.2054	47956	53398.8	80080.338
	150	29.7751	619.2175	− 0.0665	− 0.2054	40545	44662.8	47656.978
	200	29.7751	619.2175	− 0.0665	− 0.2054	34005	38750.1	31445.298
	250	29.7751	619.2175	− 0.0665	− 0.2054	25068	31396.1	15233.618

Tableau S (d). (Suite)

polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents					$\bar{M}_v$ (g/mol)		
	t(h)	RDF25p	TDB4i	minHBint8	ATSC3c	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	31.7589	631.9747	− 0.1562	− 0.332	59074	55287.6	88548.906
	50	31.7589	631.9747	− 0.1562	− 0.332	35967	43758.5	72337.226
	150	31.7589	631.9747	− 0.1562	− 0.332	31608	39011.4	39913.866
	200	31.7589	631.9747	− 0.1562	− 0.332	29646	37509.2	23702.187
	250	31.7589	631.9747	− 0.1562	− 0.332	20273	35457.6	7490.507
PVC (100% wt/wt)	0	11.0841	606.9953	0	− 0.1512	63977	66134.8	96301.222
	50	11.0841	606.9953	0	− 0.1512	41839	37919.4	60540.697
	150	11.0841	606.9953	0	− 0.1512	27088	30100.6	28117.337
	200	11.0841	606.9953	0	− 0.1512	20651	23721.0	11905.658
	250	11.0841	606.9953	0	− 0.1512	14215	15042.4	− 4306.022
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	30.6389	622.2701	0.1303	− 0.1663	63977	75645.1	91989.168
	50	30.6389	622.2701	0.1303	− 0.1663	60497	59761.2	80089.542
	150	30.6389	622.2701	0.1303	− 0.1663	53537	50150.3	47666.182
	200	30.6389	622.2701	0.1303	− 0.1663	47648	44598.1	31454.503
	250	30.6389	622.2701	0.1303	− 0.1663	43231	37991.2	15242.823
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	21.4593	628.2552	0.2296	− 0.3282	63977	66007.0	76752.377
	50	21.4593	628.2552	0.2296	− 0.3282	57285	55045.3	60951.737
	150	21.4593	628.2552	0.2296	-0.3282	47916	45565.5	− 3894.982
	200	21.4593	628.2552	0.2296	− 0.3282	42161	39862.3	12316.697
	250	21.4593	628.2552	0.2296	− 0.3282	34398	33401.8	− 3894.982
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	17.7084	619.6008	0.2155	− 0.4424	63977	58855.1	77927.574
	50	17.7084	619.6008	0.2155	− 0.4424	51092	47552.1	61715.894
	150	17.7084	619.6008	0.2155	− 0.4424	40230	41957.7	29292.535
	200	17.7084	619.6008	0.2155	− 0.4424	34195	35718.8	13080.855
	250	17.7084	619.6008	0.2155	− 0.4424	24674	27658.5	− 3130.825
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	23.357	611.4693	− 0.1108	− 0.2623	63977	68984.2	91989.168
	50	23.357	611.4693	− 0.1108	− 0.2623	45728	43138.6	75777.488
	150	23.357	611.4693	− 0.1108	− 0.2623	32720	30836.5	43354.129
	200	23.357	611.4693	− 0.1108	− 0.2623	27356	23011.8	27142.449
	250	23.357	611.4693	− 0.1108	− 0.2623	20249	13416.4	10930.769
PMMA (100% wt/wt)	0	41.8862	611.7208	0	0.5225	195767	179624.7	122927.133
	50	41.8862	611.7208	0	0.5225	132275	132480.2	106715.453
	150	41.8862	611.7208	0	0.5225	67460	76455.0	74292.094
	200	41.8862	611.7208	0	0.5225	45635	50107.5	58080.414
	250	41.8862	611.7208	0	0.5225	22487	24284.6	41868.734
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	198413	199827.8	207721.798
	50	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	187169	184835.5	191510.118
	150	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	156746	155423.9	159086.759
	200	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	136905	138772.7	142875.079
	250	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	122355	121019.0	126663.399
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	41.8862	611.7208	0	0.5225	195767	179624.7	122927.133
	50	41.8862	611.7208	0	0.5225	132275	132480.2	106715.453
	150	41.8862	611.7208	0	0.5225	67460	76455.0	74292.094
	200	41.8862	611.7208	0	0.5225	45635	50107.5	58080.414
	250	41.8862	611.7208	0	0.5225	22487	24284.6	41868.734
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	198413	199827.8	207721.798
	50	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	187169	184835.5	191510.118
	150	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	156746	155423.9	159086.759
	200	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	136905	138772.7	142875.079
	250	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	122355	121019.0	126663.399

Tableau S (d). (Suite)

polymères	Temps d'exposition et descripteurs pertinents					$\bar{M}_v$ (g/mol)		
	t(h)	RDF25p	TDB4i	minHBint8	ATSC3c	Expérimentale	Calculé par RNA	Calculé par RLM
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	198413	199827.8	207721.798
	50	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	187169	184835.5	191510.118
	150	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	156746	155423.9	159086.759
	200	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	136905	138772.7	142875.079
	250	79.1267	620.9383	6.351	− 0.0007	122355	121019.0	126663.399
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	86.2799	616.4568	0	0.0199	198413	216144.8	189241.298
	50	86.2799	616.4568	0	0.0199	177249	174803.8	173029.618
	150	86.2799	616.4568	0	0.0199	131614	132847.9	140606.258
	200	86.2799	616.4568	0	0.0199	115741	116511.1	124394.579
	250	86.2799	616.4568	0	0.0199	101852	101462.8	108182.899
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	77.8113	621.0381	0	− 0.291	195767	202694.2	170711.597
	50	77.8113	621.0381	0	− 0.291	168651	163045.4	155438.577
	150	77.8113	621.0381	0	− 0.291	118386	114937.7	123015.218
	200	77.8113	621.0381	0	− 0.291	98545	92901.4	106803.538
	250	77.8113	621.0381	0	− 0.291	82011	70865.6	90591.858
PMMA avec 0.5% (wt/wt) additive	0	77.3657	621.8476	0	0.0364	195767	203199.3	171650.257
	50	77.3657	621.8476	0	0.0364	157407	162805.0	154499.917
	150	77.3657	621.8476	0	0.0364	106482	110870.7	122076.557
	200	77.3657	621.8476	0	0.0364	80027	86755.3	105864.878
	250	77.3657	621.8476	0	0.0364	56878	62812.7	89653.198
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	66.3961	642.3261	0.0383	− 9.2214	160807	156697.2	124970.208
	50	66.3961	642.3261	0.0383	− 9.2214	112046	115241.4	108758.528
	100	66.3961	642.3261	0.0383	− 9.2214	86628	85902.0	92546.848
	150	66.3961	642.3261	0.0383	− 9.2214	63285	63086.5	76335.168
	200	66.3961	642.3261	0.0383	− 9.2214	44611	46101.0	60123.489
	300	66.3961	642.3261	0.0383	− 9.2214	30605	29109.3	27700.129
PVC avec 0.5% (wt/wt) additive	0	78.9897	639.1529	0.0195	− 5.1093	164957	166820.8	162093.124
	50	78.9897	639.1529	0.0195	− 5.1093	136427	132908.6	138834.658
	100	78.9897	639.1529	0.0195	− 5.1093	110490	110466.2	120396.866
	150	78.9897	639.1529	0.0195	− 5.1093	90778	93209.2	104185.186
	200	78.9897	639.1529	0.0195	− 5.1093	74697	78986.7	87973.507
	300	78.9897	639.1529	0.0195	− 5.1093	60692	54459.6	55550.147
PVC 100% (wt/wt)	0	67.5246	634.8855	0.0315	13.4924	164957	165424.9	152820.226
	50	67.5246	634.8855	0.0315	13.4924	145764	142088.9	145881.444
	100	67.5246	634.8855	0.0315	13.4924	122940	123854.7	129669.764
	150	67.5246	634.8855	0.0315	13.4924	105821	108629.2	113458.084
	200	67.5246	634.8855	0.0315	13.4924	93372	95665.8	97246.404
	300	67.5246	634.8855	0.0315	13.4924	77810	74567.3	64823.045