République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE MEDEA

Faculté de Technologie

Département de Génie Des Procédés et Environnement

Laboratoire Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Option: **Génie des procédés**

Présenté par

M^me^ HASNAOUI HANAA

Thème :

Utilisation des réseaux de neurones dans la prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz et aux vapeurs

Membres de jury

Pr Moulai-Mostefa Nadji	Université de Médéa	**Président**
Pr Hadj-ziane Amel	Université de Blida	**Examinateur**
Pr Bouras Omar	Université de Blida	**Examinateur**
Dr Hamadache Mabrouk	Université de Médéa	**Examinateur**
Pr KREA Mohamed	Université de Médéa	**Rapporteur**

ANNEE UNIVERSITAIRE

2017/2018

ملخص

هذا العمل يقوم بتطوير نموذج نظري للتنبؤ بمعامل نفاذية البوليمرات المختلفة للغازات (O_2، N_2، CO_2، CH_4). تم جمع قاعدة بيانات من الببليوجرافيا تضم 150 بوليمر لكل غاز، مجمعة في أسر، فضلا عن معاملات نفاذيتها عند درجة حرارة معينة واستخدمت هذه القاعدة في دراستين نظريتين تستغل العلاقة الكمية للهيكل – الميزة.

استند في الأولى على طريقة مساهمة المجموعات لYAMPOLSKII. وسمحت بإنشاء نموذج غير خطي باستخدام طريقة الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) للتنبؤ بنفاذية البوليمرات للغازات. لهذا، تم بناء أربعة نماذج عصبية من نوع التغذية-الى-الامام. وتتميز هذه النماذج ببنيتها المتشابهة: عدد الخلايا العصبية في طبقة المدخلات وفقا لعدد مجموعات Yampolskii، وطبقة خفية مع عدد من الخلايا العصبية تم تحسينها أثناء عملية التعلم وعصبون واحد في طبقة النتاج). تم الحصول على اتفاق جيد بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة لكل النماذج العصبية (جذر الاخطاء التربيعية المتوسطة لمجموعة الاختبار كانت على التوالي 150، 5.18، 5.5 و 2.2 للشبكات العصبية الواصفة لنفاذية كل من CO_2 ، CH_4، O_2 و N_2). وعلاوة على ذلك، أظهرت المقارنة بين النماذج العصبية المحسنة ونماذج التنبؤ بالنفاذية المنشورة تفوق النماذج العصبية. بالإضافة إلى الترابط الممتاز في البيانات التجريبية، أظهرت النماذج العصبية الاربع المستخدمة تنبؤات جيدة في الاستيفاء

الجزء الثاني من هذه الدراسة خصص لحساب عدد كبير من الواصفات الجزيئية للبنية الثلاثية الابعاد للمتماثرات متبوعة بمنهجية استمثال تدمج بين طريقة اختيار المتغيرات والشبكة العصبية الاصطناعية. تم اختبار واثبات الموثوقية والاستقرار والقدرة على تنبؤ النماذج من قبل التحقق الخارجي والمعلمات الإحصائية.

الكلمات الجوهرية:
المتماثرات، الشبكة النورونية، التنبؤ، الغاز، العلاقة الكمية البنية –الميزة QSPR، النفاذية

Abstract

This work consists in developing a theoretical model to predict the permeability of different polymers to gases (O2, N2, CO2, and CH4). For each gas, a database was collected from the bibliography comprising 150 polymers, grouped in families, as well as their permeability coefficients at a given temperature. This database was used in two theoretical studies exploiting the quantitative structure-property relationship.

The first one was based on the YAMPOLSKII group contribution method and established a nonlinear model using the Artificial Neural Network (RNA) method to predict the permeability of polymers to gases. Four "feedforward" neural models were constructed and optimized. They are characterized by a similar structure: the number of neurons in the input layer according to the number of Yampolskii groups, the hidden layers with their number of neurons were optimized during the learning process and a one neuron in the output layer. A good agreement between the values of the experimental and predicted permeabilities for each neural model was obtained (the roots of the mean square errors for the data test were respectively 150, 5.18, 5.5 and 2.2 for the neural network describing the permeability of CO2 , CH4, O2 and N2). Moreover, the comparison between the optimized neuronal models and the published models of permeability prediction demonstrated the superiority of the neuronal models. In addition to the excellent correlation of the experimental data, the four neural models established showed good predictive interpolation capacity

The second part of this study was focused on the calculation of a large number of molecular descriptors from optimized 3D polymer structures followed by an optimization methodology combining a variable selection method and an artificial neural network (RNA). The reliability, stability and predictive power of the models were evaluated and proved by external validation and statistical parameters.

Key words: Polymer, artificial neural network, prediction, gas, QSPR, permeability

Résumé

Ce travail consiste à l'élaboration d'un modèle théorique destiné à prédire la perméabilité des différents polymères aux gaz (O_2, N_2, CO_2, CH_4). Pour chaque gaz, une base de données a été collectée à partir de la bibliographie comprenant 150 polymères, regroupés en familles, ainsi que leurs coefficients de perméabilité à une température données. Cette base a été utilisée dans deux études théoriques exploitant la relation quantitative structure-propriété.

La première a été basée sur la méthode de contribution des groupes de YAMPOLSKII et a permis d'établir établi un modèle non linéaire en employant la méthode des réseaux de neurones artificiels (RNA) dans le but de prédire la perméabilité des polymères aux gaz. Quatre modèles neuronaux de type « feed-forward » ont été construits et optimisés. Ils se caractérisent par une structure similaire : le nombre de neurones dans la couche d'entrée selon le nombre des groupements de Yampolskii, les couches cachées avec leur nombre de neurones optimisé au cours du processus d'apprentissage et un neurone dans la couche de sortie. Une bonne concordance entre les valeurs des perméabilités expérimentales et prédites pour chaque modèle neuronal a été obtenue (les racines des erreurs quadratiques moyennes pour la base de test étaient respectivement de 150, 5.18, 5.5 et 2.2 pour le réseau de neurones décrivant la perméabilité de CO_2, CH_4, O_2 et N_2). Par ailleurs, la comparaison entre les modèles neuronaux optimisés et les modèles publiés de prédiction de la perméabilité a démontré la supériorité des modèles neuronaux. En plus de l'excellente corrélation des données expérimentales, les quatre modèles neuronaux utilisés ont montré une bonne capacité prédictive d'interpolation

La deuxième partie de cette étude, a porté sur le calcul d'un nombre important de descripteurs moléculaires des structures 3D optimisées des polymères suivie d'une méthodologie d'optimisation, combinant une méthode de sélection des variables et un réseau de neurones artificiel (RNA). La fiabilité, la stabilité et le pouvoir prédictif des modèles sont évalués et prouvés par la validation externe et les paramètres statistique.

Mots clés : Polymères, réseau de neurone, prédiction, gaz, QSPR, perméabilité

Remerciements

Mes remerciements s'adressent dans un premier temps à Monsieur KREA MOHAMED pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en me proposant ce sujet de recherche et pour tous les conseils et orientation judicieuses qu'ils m'ont prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur MOULAI-MOSTEFA Nadji, professeur à l'université de Médéa, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'aimerais aussi remercier monsieur BOURAS OMAR, professeur à l'université de Blida, qui a accepté de juger mon travail en tant qu'examinateur.

Mes remerciements se tournent vers Madame HADJ-ZIANE AMEL, professeur à l'université de Blida, qui a la gentillesse de participer à ce jury

Je voudrais également remercier ici monsieur HAMADACHE MABROUK, Maitre de conférences à l'université de Médéa, d'avoir accepté de juger mon travail. Je le remercie également pour ses remarques pertinentes et son aide durant toutes mes études et dans ce travail.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude à mes parents, mes sœurs et les personnes chères à mon cœur pour avoir été à mes côtés.

Je tiens à remercier plus particulièrement mon mari Allel pour son aide et ses encouragements.

Je souhaiterais finir en remerciant tout le corps enseignant et toutes les personnes qui m'ont donné goût aux sciences et aux lettres.

Hanaa

Table des matières

ملخص

Résumé

Abstract

Table des matières

LISTE DES ACRONYMES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1: POLYMÈRES ET TRANSPORT DANS LES POLYMÈRES 4

1.1 Introduction 4

1.2 Généralités sur la structure et les propriétés des polymères 4

1.2.1. Structures moléculaires des polymères 4

1.3 Classification des polymères: 5

1.4 Méthodes de synthèse des polymères: 7

1.4.1. Polymérisation par étape (polycondensation): 7

1.4.2. Polymérisation en chaîne: 8

1.4.3. Techniques de mise en œuvre de la polymérisation 9

1.5 Les Nouvelles formes polymérique 10

1.6 Polymères et séparation gazeux 12

1.6.1. Les polymères vitreux 12

1.6.2. Les élastomères : 14

1.7 Transport de masse dans les polymères 15

1.6.1. La diffusion: 16

1.6.2. La sorption 19

1.6.3. La perméabilité 21

1.6.4. Techniques expérimentale pour la détermination des paramètres de transfert des gaz 25

1.6.5. Les limites des techniques expérimentales de mesure de la perméation gazeux 28

1.7 Conclusion : 29

CHAPITRE2: MODELISATION DE LA PERMEABILITE DES POLYMERES 30

2.1. introduction :.....30
2.2. Historique de la modélisation de la perméabilité des polymères :.....30
2.3. Relation quantitative structure de polymère perméabilité.....35
2.4. Bref historique de QSAR /QSPR.....36
2.5. Descripteurs structurels des molécules.....37
2.5.1. Descripteurs 1D:.....37
2.5.2. Descripteurs 2D.....37
2.5.3. Descripteurs 3D.....37
2.6. Réduction du nombre des descripteurs.....38
A-Analyse en composantes principales.....38
B-Elimination des variables non informatives en PLS (UVE-PLS) (Un-informative Variable Elimination) :.....39
C-Analyse de la population combinée pour la sélection des variables (Variable Combination population Analysis for Variable selection).....39
D-Retenir itérativement les variables informatives (Iteratively Retaining Informative Variables).....40
E-Algorithme génétique combiné à la régression PLS (GA-PLS) :.....42
2.7. Validation du modèle.....43
2.8. Conclusion.....46
CHAPITRE 3: LES RÉSEAUX DE NEURONES.....47
3.1. Généralités.....47
3.2. Le neurone formel.....47
3.3. Architectures du réseau.....49
3.4. Perceptron multicouche.....49
3.5. Procédure de modélisation neuronale.....50
3.5.1. Sélection des données.....50
3.5.2. Collecte des données.....51
3.5.3. Séparation des bases de données.....51
3.5.4. Normalisation des données.....51
3.5.5. Choix du type de réseaux de neurones.....51
3.5.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée.....52
3.5.7. Choix de la fonction de transfert.....52
3.5.8. Estimation des paramètres ou apprentissage.....52
3.5.9. Validation et généralisation.....52

3.6. Apprentissage des réseaux de neurones 53
3.7. Algorithme de rétro-propagation 54
3.8. Conclusion : 55
CHAPITRE 4: Modélisation neuronale pour la prédiction de la perméabilité 56
4.1. Introduction 56
4.2. Polymères collectés et utilisés dans ce travail 57
4.3. PARTIE 1 : 59
4.3.1. Préparation de la base de données (sélection des descripteurs) : 59
4.3.2. Outil informatique 61
4.3.3. Optimisation et conception du réseau de neurone : 61
4.3.4. Résultats et discussion 68
4.4. PARTIE 2 : 83
4.4.1. Préparation de la base de données 83
4.4.2. L'optimisation de la structure entière 83
4.4.3. Génération des descripteurs moléculaires 84
4.4.4. Prétraitement de la base de données des descripteurs 85
4.4.5. Résultats de réduction des variables 86
4.4.6. Modélisation non-linéaire par RNA 91
4.4.7. Résultats et discussion 92
4.5. Comparaison entre les modèles établis dans ce travail 101
4.6. Conclusion 102
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 103
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
ANNEXES

LISTE DES ACRONYMES

AIC le critère d'information Akaike

BFG algorithm Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algorithm

BMS binary matrix sampling

BR Régularisation bayesienne

Cp Coefficient de performance

EDF exponentially decreasing function

EXP Expérimentale

FFV Fraction de volume libre

GA genetic algorithm

IRIV iteratively retains informative variables

LM Levenberg-Marguardt

MLP-ANN Multilayer Perceptron Artificial Neural Network

MLR Multiple Linear Regression

MMM Méthode des minimales et des maximales

MMDS Méthode de la moyenne et de la déviation standard

MPA model population analysis

PCA Principal Component Analysis

PLS Partial Least Squares

PMC Perceptron Multi-Couches

Pred Prédite

QSAR Quantitative Structure-Activity Relationship

QSPR Quantitative Structure-Property Relationship

REACH Réglement sur l'Enregistrement, l'Evaluation, l'Autorisation et les restrictions des substances CHimiques.

RMSE Root Mean Square Error

RMSECV Root Mean Square Error of cross validation

RNA Réseau de Neurones Artificiels

RNFF Réseau de Neurones de type Feed Forward

RP Resilient Back propagation

RSD Relative standard déviation

SD Standard deviation

SFV volume libre spécifique

SCG Scaled conjugate Gradient

UVE uninformative variable elimination

VCPA variable combination population analysis

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1: Les différents types des polymères où (a)homopolymère, (b) copolymères à blocs (c) copolymères statistique (d) copolymères alterné et (e) branchées ou en réseau..... 5
Figure 1. 2: Représentation de la structure linéaire d'un polymère 6
Figure 1. 3: Représentation de structure ramifiée d'un polymère 6
Figure 1. 4: Représentation de la structure tridimensionnelle (réticulée). 6
Figure 1. 5: Schéma de différentes voies de polymérisation et de mise en œuvre de la réaction de synthèse 8
Figure 1. 6: Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques..... 10
Figure 1. 7: Différentes structures pouvant être qualifiées de nanohybrides. 11
Figure 1. 8: Représrentation du groupement imide..... 12
Figure 1. 9: La structure de PBNPI..... 13
Figure 1. 10: La structure de PSF..... 13
Figure 1. 11: La structure de polyacétyléne 14
Figure 1. 12: Les étapes de synthèse des PSI. 14
Figure 1. 13: Structure chimique de PDMS. 15
Figure 1. 14: Préparation des polyuréthanes. 15
Figure 1. 15: Phénomène de transfert de matière au travers un film..... 16
Figure 1. 16: Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbes en fonction de la pression de vapeur 19

Figure 2. 1: L'organigramme de l'algorithme IRIV. Le nombre de variables, P, change après avoir supprimé les variables non informatives et interférentes 41

Figure 3. 1: Schématisation d'un neurone formel 48
Figure 3. 2: Réseau complètement connecté. 49
Figure 3. 3: Réseau multi couche PMC 50
Figure 3. 4: Algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur..... 54

Figure 4. 1: Organigramme pour le développement et l'optimisation de l'architecture d'un RNFF. 63
Figure 4. 2: Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes de la REQM. 65
Figure 4. 3: Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones. 65
Figure 4. 4: Effet des méthodes de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes de la REQM. 67
Figure 4. 5: Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones. 67
Figure 4. 6: Performance du réseau de neurones à deux couches cachées en termes de la REQM minimale. 68
Figure 4. 7: Architecture des réseaux de neurones optimisés pour O_2. 69

Figure 4. 8: Architecture de réseau de neurones optimisé pour CO_2. 69
Figure 4. 9: Architecture de réseau de neurone optimisé pour N_2. 70
Figure 4. 10: Architecture de réseau de neurones optimisé pour CH_4. 70
Figure 4. 11: Corrélation de la perméabilité expérimentale et estimée (en barrer) respectivement pour N_2, O_2, CH_4 et CO_2. 72
Figure 4. 12:Comparaison des résultats des modèles de la perméabilité pour a) N_2; b) O_2; c) CH_4; et d) CO_2. ■RNA, ●Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii 74
Figure 4. 13:Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des Polymères vitreux (a) et élastomère(b) au CH_4obtenues par les 4 modèles.■RNA, ● Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii 78
Figure 4. 14:Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des . 79
Figure 4. 15: Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités de.. 79
Figure 4. 16:Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des . 80
Figure 4. 17:Exemple de structure trimère (polyetyrene) 83
Figure 4. 18: Corrélation de la perméabilité expérimentale et estimée (en barrer)..... 93
Figure 4. 19: Résidus des valeurs de log (perméabilité) obtenus pour les polymères en fonction de log (perméabilité expérimentale) a)O_2 b) CO2 c) CH_4 d) N2..... 94
Figure 4. 20: Importance des descripteurs dans la prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz..... 96
Figure 4. 21: Représentation des domaines d'applicabilité des modèles de prédiction de la perméabilité des polymères..... 98

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. 1: Paramètres de l'AG 43
Tableau 2. 2: Seuils de fiabilité proposés par Chirico et al. pour les indicateurs de validation. 45

Tableau 4. 1 : Décomposition de la chaine de polymère. 60
Tableau 4. 2: Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisés. 64
Tableau 4. 3: Les algorithmes de normalisation. Méthode de prétraitement 66
Tableau 4. 4: Structure des réseaux de neurones optimisés. 69
Tableau 4. 5: REQM des réseaux obtenus. 72
Tableau 4. 6: Résultats de régression linéaire pour les 4 modèles. 75
Tableau 4.7: Perméabilité expérimentale et prédite des polymères aromatiques avec différents degrés de méthylation et groupes de liaison. 77
Tableau 4.8: Résultats de calcul des descripteurs moléculaires. 84
Tableau 4.9: les résultats de réduction de nombres des variables 87
Tableau 4.10 : Signification des descripteurs moléculaires utilisés. 87
Tableau 4.11:Structure des réseaux de neurones optimisés. 92
Tableau 4. 12: Comparaison entre les 4 modèles de notre travail 100
Tableau 4.13: Comparaison entre les modèles de partie1 et partie 2. 101

INTRODUCTION GENERALE

La perméabilité des matériaux polymères aux gaz et aux liquides est une propriété qui est mise à profit dans de nombreux domaines industriels. Grâce à leur caractère imperméable, les polymères rentrent dans la fabrication de la vaisselle, des réservoirs de liquides, des vêtements, … etc. Des polymères relativement imperméables comme le polyéthylène, le polypropylène ou le polyamide sont par exemple utilisés dans l'emballage alimentaire. Dans le domaine médical, les polymères sont utilisés pour isoler le médicament avant l'absorption finale dans le corps. Dans le secteur du transport d'énergie par exemple, l'étanchéité des tuyaux est assurée par des polymères comme le polyéthylène haute densité, le polyamide 11 ou le polyurie de vinylidene [1].

Dans tous les exemples précédemment cités, moins les polymères sont perméables plus ils sont sollicités comme barrière étanche. Cependant, il y'a des applications dans lesquelles la perméabilité des polymères vis-à-vis de certains gaz est favorisée. C'est le cas de la séparation des gaz par les membranes polymères. Dans ce cas, les polymères sont utilisés sous forme de membranes fines perméables pour certains gaz et étanches pour d'autres gaz. Les membranes polymères sont également utilisées pour la désalinisation de l'eau.

L'utilisation de polymères dans toutes ces applications demande une connaissance approfondie de la perméabilité aux gaz dans ce type de matériau. Cela peut se faire par le biais d'études expérimentales et théoriques sur les systèmes gaz/polymère.

Dans le but de comprendre et d'exploiter les relations étroites entre les paramètres de perméabilité et la microstructure du matériau filmogène candidat à une séparation donnée, un nombre considérable de travaux sur la perméation des gaz à travers des films polymériques a été réalisé au cours des dernières décennies. Cela a engendré un cumul très important de données expérimentales des paramètres de perméation (coefficients de perméabilité, coefficient de diffusion et solubilité, l'énergie d'activation, … etc.) des gaz dans les polymères. Il serait très intéressant d'exploiter ces données dans l'élaboration des modèles de prédiction des paramètres de perméation des polymères fondés sur des règles rationnelles.

Les prédictions des propriétés des polymères ont commencé un peu plus tard. La contribution la plus importante a été faite par Van Krevelen [2]. Les premières tentatives de prédiction des valeurs de perméabilité sur la base de la structure chimique des polymères utilisant la méthode de contribution du groupe ont été faites par Salame [3] pour prédire la perméabilité des polymères aux gaz. Ensuite, cette méthode fut modifiée par plusieurs auteurs

comme Yampolskii [4], Paul et Park [5] et SadiyeVelioglu [6]. Avec l'accumulation des données, il y'a eu apparition de plusieurs corrélations comme le modèle de régression générale (GRM) [7], la théorie des graphes [8]. Une autre méthode, basée sur les réseaux neuronaux, a été proposée par Wessling [9] pour prédire la perméabilité du dioxyde de carbone à travers divers polymères. Cependant, ces corrélations ne s'appliquent qu'aux polyimides et ne peuvent être étendues à toutes les familles de polymères.

Les relations quantitatives structure activité/propriété (QSAR/QSPR Quantitative structure–activity relationship /Quantitative structure–property relationship) sont des méthodes prédictives particulièrement pertinentes dans cette optique. Les modèles QSAR/QSPR ont longtemps été principalement développés pour des activités biologiques [10,11], par exemple la toxicité des tensioactifs [12]. Toutefois, ils sont aujourd'hui de plus en plus utilisés pour déterminer les propriétés physico-chimiques des molécules [13,14], mais aussi celles des polymères [15]. Les modèles QSAR/QSPR permettent aussi la prédiction de propriétés ciblées, notamment la perméabilité des polymères aux gaz et ce sur la base de la seule connaissance de leur structure moléculaire. Cela permettra d'estimer les paramètres de perméation sans passer par des expériences qui sont très couteuses et ont lieu dans des conditions sévères. Par ailleurs, en plus d'obtenir les paramètres de perméation des matériaux qui n'ont pas encore fait l'objet d'enquêtes de perméation, ces modèles nous permettront aussi de prévoir les paramètres de nouvelles structures de matériaux filmogènes non synthétisées, ce qui facilitera considérablement l'orientation de la synthèse de nouveaux matériaux membranaires aux propriétés améliorées pour une séparation ciblée.

L'objectif de ce travail est de surmonter un inconvénient majeur, à savoir la non-universalité rencontrée dans les modèles publiés lorsqu'ils sont confrontés à des polymères récemment synthétisés ou à des polymères de famille différente de celle ayant permis l'élaboration de ces modèles. Notre étude consiste à développer un modèle de prédiction du coefficient de perméabilité des gaz et des vapeurs au moyen d'une approche basée sur les réseaux de neurones.

Ce manuscrit est présenté en quatre chapitres. La présente introduction générale de ce mémoire a été l'occasion de situer le contexte et les motivations de cette recherche. Il a été question de l'intérêt des polymères et de celle de leur perméabilité dans divers domaines industriels. Le premier chapitre est consacré à une description détaillée de la morphologie d'un polymère et de ses effets sur sa solubilité, sa diffusion et sa perméabilité vis-à-vis des

gaz. Il sera aussi question, dans ce chapitre, de faire un tour d'horizon sur les différents modèles de perméabilité existants.

Dans le second chapitre, on présentera la modélisation de la perméabilité des polymères, les méthodes de prédiction de la perméabilité décrites dans la littérature, les travaux antérieurs et les modèles *QSPR*. On y parlera aussi des éléments nécessaires à l'élaboration de ces derniers, en particulier la base de données, le calcul et la sélection des descripteurs moléculaires.

La méthode d'apprentissage statistique utilisée dans ce travail a trait aux réseaux de neurones artificiels. A cet effet, le troisième chapitre leur a été consacré. On y exposera les rappels théoriques concernant les réseaux de neurones, le neurone formel et les algorithmes d'apprentissage.

Le quatrième chapitre est consacré, quant à lui, à l'élaboration du modèle de prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz. Il sera question de l'élaboration de modèles *QSPR*. Ce chapitre est organisé en deux parties, et ce selon les entrées utilisées pour l'élaboration du modèle : dans la première partie, on utilisera les descripteurs moléculaires obtenus par la méthode de décomposition des groupes (YAMPOLSKII), tandis que la seconde partie verra l'utilisation des descripteurs calculés par le logiciel Dragon à partir des structures moléculaires optimisées par l'application Hyperchem. Pour chaque modèle, on discutera des méthodes utilisées, de la procédure de développement des modèles et des outils statistiques permettant d'analyser leur performance.

Une conclusion relatant la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et la proposition de perspectives de recherches qui en découlent clôtureront cette thèse.

CHAPITRE 1

POLYMÈRES ET TRANSPORT DANS LES POLYMÈRES

1.1 Introduction

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion des macromolécules a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Hermann Staudinger en 1953, en a été l'un des principaux artisans. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formés de longues chaines moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides.

1.2 Généralités sur la structure et les propriétés des polymères

1.2.1. Structures moléculaires des polymères

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Dans ces macromolécules, un motif, le monomère est répété un grand nombre de fois, et comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [16-17]. Ces monomères peuvent se présenter :

- En chaines linéaires avec une répétition "n" fois linéaire du motif homopolymère X (Figure 1) ou de deux ou plusieurs motifs "copolymères XY" par exemple (Figure 1.1b, c, d) [18-19].
- En chaines non linéaires : branchées en étoiles ou en réseau (figure 1.1e). Lorsque ces polymères présentent des groupements de charges anioniques ou cationiques, on les appelle des polyélectrolytes.

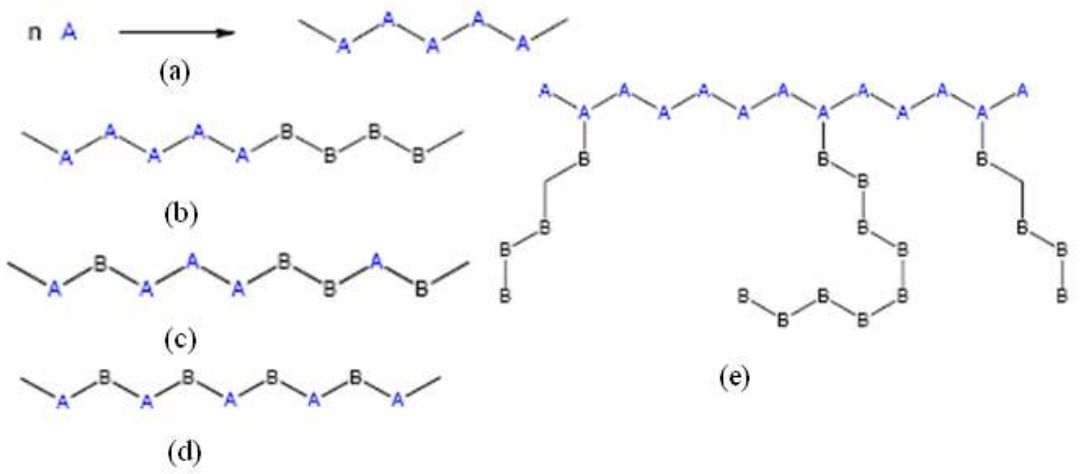


Figure1. 1: Les différents types des polymères où (a)homopolymère, (b) copolymères à blocs (c) copolymères statistique (d) copolymères alternés et (e) branchées ou en réseau

1.3 Classification des polymères :

1.3.1. Selon l'origine du polymère, on distingue :

Les polymères naturels : sont issus des règnes végétal ou animal, ils jouent un rôle très important dans les différents mécanismes vitaux. On peut mentionner dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon, glycogène, amylopectine), les protéines (les acides aminés, polypeptides), les nucléoprotéines (ADN, ARN) et le caoutchouc naturel.

Polymères artificiels : ces polymères sont obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine :

- végétale : la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose, etc. ;
- animale : la caséine du lait mélangée au formaldéhyde donne la Galalithe.

Les polymères synthétiques : totalement issus du génie de l'homme, ils sont obtenus soit par polymérisation par étapes des molécules monomères ou par polycondensation.

1.3.2. Selon leur domaine d'application :

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

1.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité):

- Polymères linéaires ou monodimensionnels :

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



Figure1. 2: Représentation de la structure linéaire d'un polymère [20].

- Les polymères bidimensionnels :

Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celles de molécules simples **[**20**]**.



Figure1. 3: Représentation de structure ramifiée d'un polymère **[**20**]**.

- Les polymères tridimensionnels:

Ils résultent de la polymérisation des monomères dont la valence moyenne est supérieure à 2, ou encore de la réticulation des polymères linéaires [19]**.**

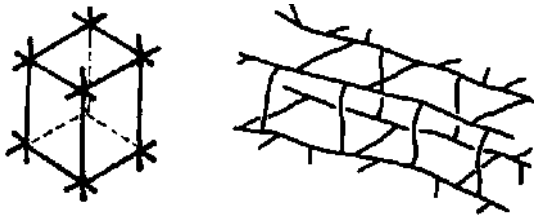


Figure1. 4: Représentation de la structure tridimensionnelle (réticulée) **[**20**].**

1.3.4. Selon leurs propriétés rhéologiques (comportement thermique) **[**21**]:**

- Les polymères thermoplastiques:

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

- Les polymères thermodurcissables (thermo-rigides):

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

- Les élastomères:

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

1.4 Méthodes de synthèse des polymères:

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

- Les polymérisations par étapes ou polycondensation (" step growth polymerization")
- Les polymérisations en chaînes (polyaddition**) [**22**].**

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

- Sa taille moyenne
- Sa polydispersité
- Son architecture **[**23**]**

1.4.1. Polymérisation par étape (polycondensation):

La formation des molécules par cette méthode se fait au départ à partir de monomères di- ou plurifonctionnels suivant les réactions classiques de chimie organique: estérification, substitution nucléophile… etc. Ensuite les chaînes continuent à s'allonger par les mêmes réactions entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomères et par les macromolécules en formation **[**24**].**

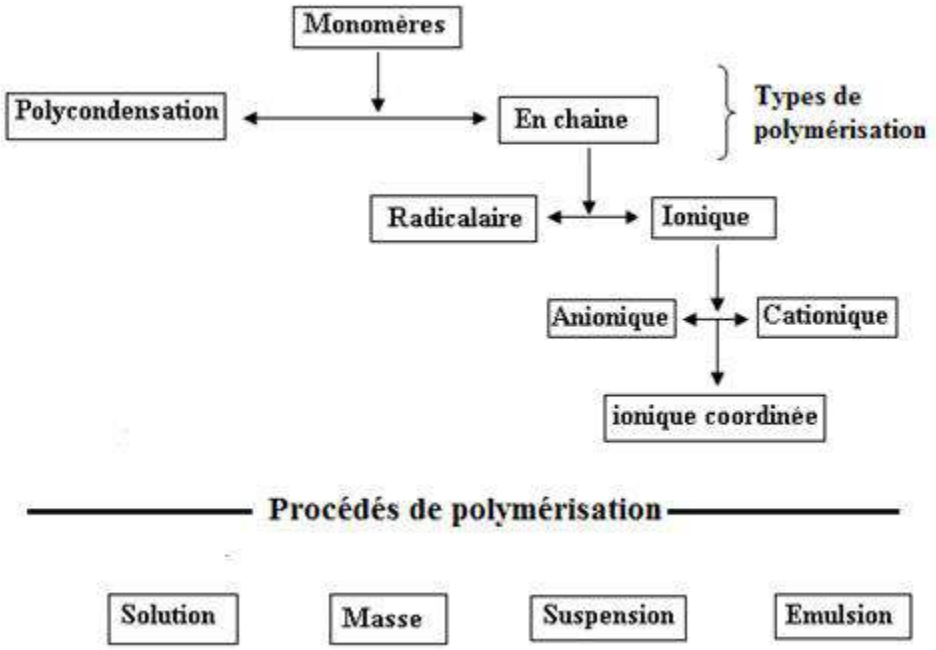


Figure1. 5: Schéma de différentes voies de polymérisation et de mise en œuvre de la réaction de synthèse

La condensation s'effectue étape par étape, chaque réaction ayant lieu totalement indépendamment les unes des autres (c'est la raison pour laquelle ces polymères sont aussi appelés polymères à croissance par étape). [25]

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

Les réactions de polycondensation sont de deux types, la 1^{ere} implique deux monomères différents, chacun avec des groupes caractéristiques identiques aux deux extrémités. L'autre n'implique qu'un seul monomère portant deux groupes caractéristiques terminaux différents, chacun à une extrémité**. [**25**]**

1.4.2. Polymérisation en chaîne:

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R^* très réactifs présents en très petite concentration. Ces centres actifs additionnent en un laps de temps très court un grand nombre de molécules de monomères (10^3 à 10^5 molécules/s**). [**26**]**

1.4.3. Techniques de mise en œuvre de la polymérisation

1.4.3.1. Polymérisation en masse

L'amorçage de cette polymérisation se fait le plus souvent par voie thermique ou photochimique sous irradiation ultra-violet. Le polymère obtenu est un monolithe qui doit être broyé et tamisé pour obtenir des particules de taille désirée. La perte de sites actifs lors du broyage, l'irrégularité des particules obtenues et leurs larges distributions en taille font que la recherche de nouvelles techniques de synthèse devient primordiale pour pallier ses problèmes. Différentes stratégies de synthèses (émulsion, précipitation, suspension et core-shell) pour obtenir directement des billes et éviter l'étape de broyage ont été étudiées [27].

1.4.3.2. Polymérisation en solution

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Il est intéressant quand le solvant du monomère ne solubilise pas le polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation). C'est un procédé industriel utilisé quand il n'y a pas besoin d'éliminer le solvant (utilisation directe du polymère): c'est le cas des colles et peintures.

1.4.3.3. Polymérisation en suspension

Le monomère est dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un liquide non miscible (ni avec le monomère ni avec le polymère) par exemple l'eau. L'initiateur est dissous dans le monomère par agitation mécanique. On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. On obtient ainsi des perles de diamètre de taille avoisinant 1 mm que l'on sépare par centrifugation.

1.4.3.4.Polymérisation en émulsion

Le monomère est dispersé en gouttelettes dans un liquide non miscible comme l'eau, additionné d'un émulsifiant (un tensioactif) qui forme des micelles (agrégats sphériques). Ces micelles peuvent dissoudre un peu de monomères. Il se produit une polymérisation micellaire dont la vitesse de réaction est élevée, avec une bonne maitrise de la température, et un degré de polymérisation élevé d'où une masse moléculaire élevée. Le seul inconvénient serait la séparation du polymère du tensioactif.

1.4.3.5. Polymérisation en phase gazeuse (ou en lit fluidisé)

Un flux gazeux de monomère s'établit de bas en haut d'un réacteur et l'on injecte le catalyseur sous forme de micro grains. Le polymère recouvre progressivement le grain de catalyseur et se trouve en suspension dans le flux gazeux puis est retiré régulièrement : c'est un procédé en continu par exemple pour le PEHD et le PP, ce qui a permis des réductions d'investissements intéressants.

1.5 Les Nouvelles formes polymérique

Les polymères généralement disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de plusieurs secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre (souvent apportée par le composant polymère). Pour arriver à concilier tous ces aspects, il est courant, pour arriver au produit voulu, de combiner les propriétés de différents matériaux, qu'ils soient organiques ou inorganiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. En effet, la synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto-électronique [28], Les systèmes catalytiques, [29] le domaine médical ou pharmaceutique [30].

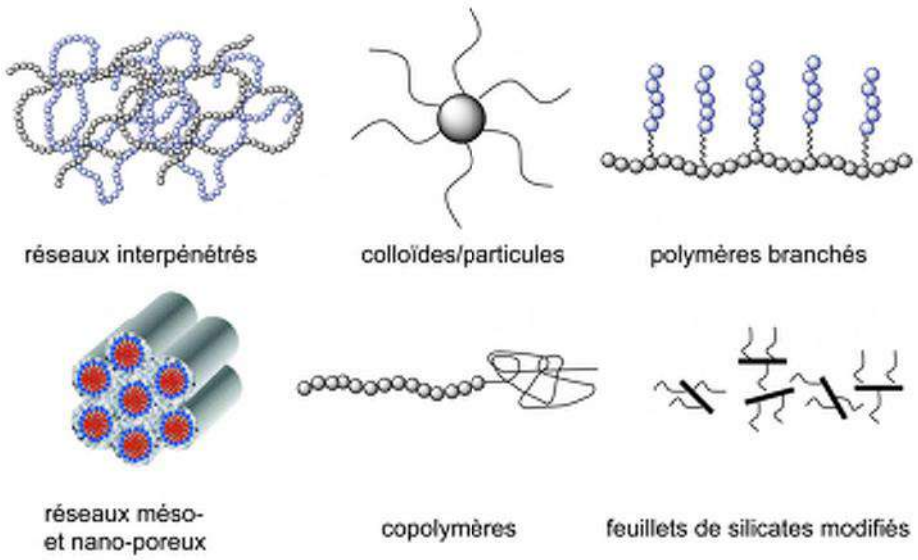


Figure1. 6: Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques

La notion de (nano) matériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir. Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure 1.6 [31], selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (méso- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

Les nanohybrides forment une classe de matériaux constitués d'une partie inorganique et d'une partie organique et dont la connexion entre les constituants se fait à l'échelle nanométrique [32]**.**

Plusieurs structures peuvent alors être envisagées suivant les taux des constituants. On aura, par exemple, une dispersion de nanoparticules dans une matrice si l'un des constituants est très dilué. Pour des mélanges équimolaires, deux cas se présentent:
L'intercalation de molécules ou macromolécules entre les feuillets d'un matériau lamellaire et l'encapsulation de nanoparticules dans une couche donnant lieu à une structure cœur-écorce (Figure 1.7).

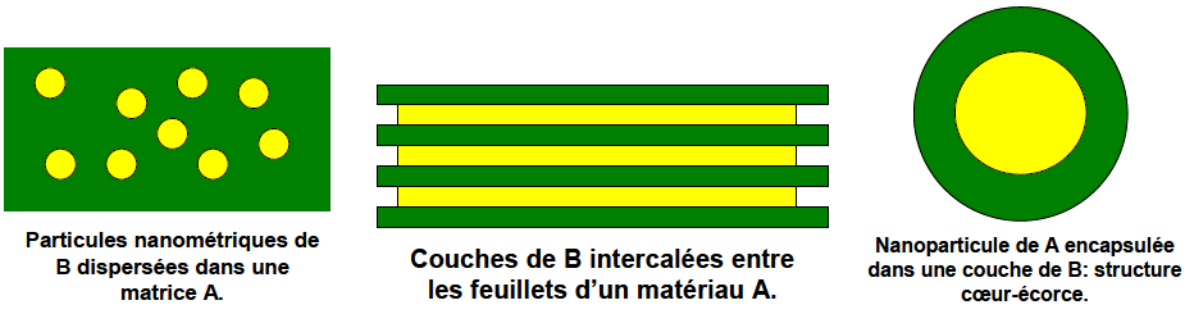


Figure1. 7: Différentes structures pouvant être qualifiées de nanohybrides.

La majeure partie [33] des études réalisées sur les nanohybrides porte sur des polymères conventionnels. Les polymères sont, par exemple, solubilisés ou fondus et mélangés par la suite aux matériaux inorganiques ce qui permet un contact intime des deux constituants [34,35,36,37]. Une matrice est généralement obtenue par cette voie de synthèse : mixed matrix membranes (MMM). La polymérisation de monomères dans une solution contenant des nanoparticules dispersées peut permettre, quant à elle, d'obtenir la structure cœur-écorce [38, 39, 40].

1.6 Polymères et séparation gazeux

La gamme des polymères utilisables pour fabriquer les membranes de séparation gazeux est très large. Cependant, les contraintes économiques imposent des critères comme la disponibilité des matériaux à des prix raisonnables, la facilité d'élaboration en membrane, la résistance à la pression d'utilisation et aux opérations de montage du modules, la stabilité des membranes en fonctionnement…de façon générale, les polymères ayant un squelette rigide (squelette comportant des cycles aromatique ou alicyclique, ou des groupes imides, amide substitué…) ont une forte résistance à la compaction et à la déformation. Les polymères les plus utilisé dans le domaine de séparation gazeux :

1.6.1. Les polymères vitreux

Ce sont des polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante

- **Les polymères (PI) :**

Les polyimides synthétisés à partir des monomères aromatiques présentent d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques à haute température, et en fait, de nombreuses applications existent déjà pour cette classe de polymères.

Leur résistance est si grande que ces matériaux remplacent souvent le verre et les métaux comme l'acier dans des applications industrielles très exigeantes. En général les polyimides prennent deux formes possibles. La première est une structure linéaire (figure 1.8a) dans laquelle les atomes du groupe imide font partie de la chaîne linéaire. La seconde structure est une structure hétérocyclique dans laquelle le groupe imide est une partie d'une unité cyclique dans la chaîne du polymère (figure 1.8b).

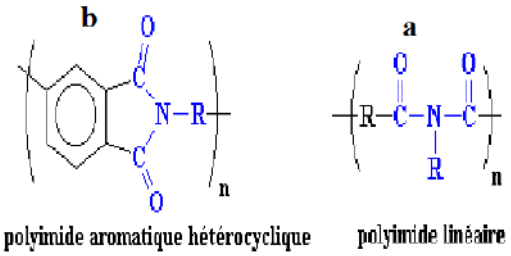


Figure1. 8: Représrentation du groupement imide

Les structures des polyimides et de tous les polymères sur lesquels on a travaillé sont citées à l'annexe (1.1). La série des PI qui se comporte comme un matériau vitreux contient 4 types de base dianhydrique, le BPDA, le 6FDA, le BTDA et le PMDA.

- **polyetherimides PEI:**

Les polyétherimides font partie des polyimides thermoplastiques. Ce sont des polymères amorphes hautement résistants à la chaleur ; la thermostabilité est due à la présence de la structure imide. Ils sont moins visqueux et donc plus facilement transformables que les polyimides purs à cause de la présence de liaisons éther (-C-O-C-), qui diminue la rigidité des chaînes. Sur la figure 1.9, est représenté un exemple de PEI.

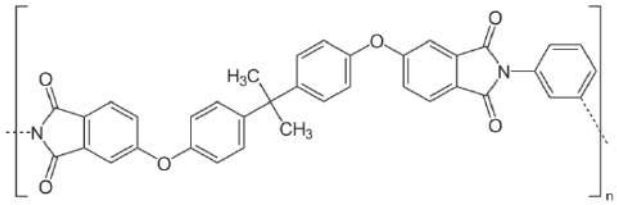


Figure1. 9: La structure de PBNPI

- **Les polysulfones (PSF):**

Les polysulfones sont généralement synthétisés par réaction de condensation entre le bisphénol et un diphenylsulfone dihalogéné. Le polysulfone le plus utilisé est le PSF, formé à partir de bisphenol A (figure 1.10). Les autres polysulfones sont obtenus par des substitutions au niveau de la chaine de PSF .

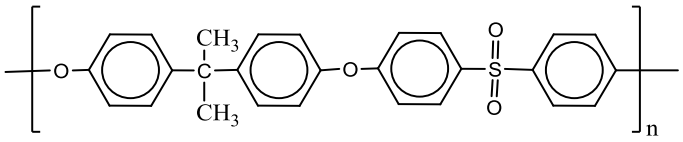


Figure1. 10: La structure de PSF

- **Les polyacetylénes:**

Le polyacétylène est un polymère organique dans lequel l'unité de répétition est l'éthyne $(C_2H_2)_n$ formé d'une longue chaîne d'atomes de carbone avec une alternance de liaisons simples et liaisons doubles, portant chacun un atome hydrogène. La figure 1.11 schématise la structure du polyacétylène. La haute conductivité électrique découverte pour ces polymères dans les années 1970 a accru l'intérêt sur l'utilisation des composés organiques en

micro-électronique. On retrouve d'autres polyacétylènes avec des groupes alkyles substituant les atomes d'hydrogène.

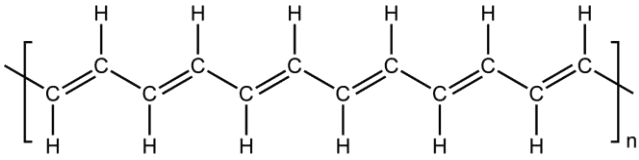


Figure1. 11: La structure de polyacétyléne

1.6.2. Les élastomères:

Un élastomère est un polymère ayant la propriété de viscoélasticité. Les élastomères sont des polymères amorphes existant au-dessus de leur température de transition vitreuse, de sorte que beaucoup de mouvement segmentaire sont possibles.

- **Polysiloxane imides (PSI)**

Les polysiloxanesimides sont des copolymères élastomères synthétisés par réaction chimique entre une molécule de diamine, un dianhydride et un monomère de polydiméthyl-siloxane (figure 1.12).

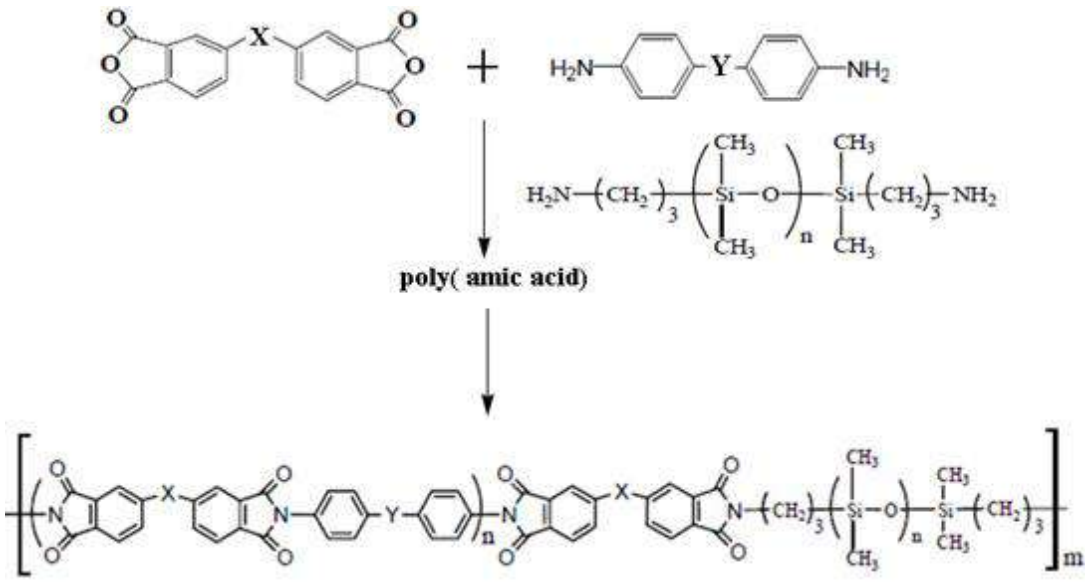


Figure1. 12: Les étapes de synthèse des PSI.

- **Polysiloxanes**

Les polysiloxanes (le polydimethylsiloxanes, PDMS, en particulier), sont connus grâce à leurs propriétés bénéfiques, qui comprennent une grande solubilité dans différents composés, une stabilité aux rayons UV, une résistance à la dégradation dans des milieux agressifs et la possibilité de faire des modifications des propriétés de surface. La structure générale des Polysiloxanes est schématisée sur la figure 1.13. Les autres polysiloxanes sont obtenus par des substitutions au niveau de la chaîne centrale ou latérale du PDMS.

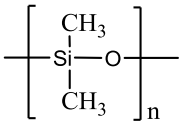


Figure1. 13: Structure chimique de PDMS.

- **Polyuréthanes uréa (PUU)**

Les polyuréthanes sont des copolymères composés d'alternance de segments dur et flexible. Il est possible d'introduire des changements contrôlés dans la longueur des polyols, ainsi que la nature et la proportion des différents constituants qui composent les segments flexible et dur. Ces changements conduisent à différentes propriétés physico-chimiques des polyuréthanes.

Les polymères de polyuréthane sont traditionnellement et le plus souvent formés en faisant réagir un di- ou polyisocyanate avec un polyol. Les isocyanates et les polyols utilisés pour fabriquer des polyuréthanes contiennent en moyenne deux groupes fonctionnels ou plus par molécule (figure 1.14).

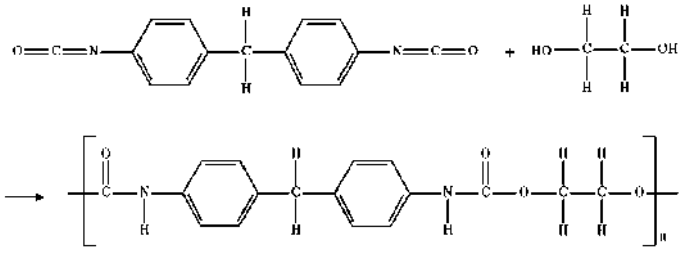


Figure1. 14: Préparation des polyuréthanes.

1.7 Transport de masse dans les polymères

D'une manière générale, les phénomènes de transport de gaz, composés volatils et d'eau à travers un système polymérique (non poreux) tel qu'une membrane ou un emballage

peuvent être décomposés en 3 étapes successives dépendant de la différence de potentiel chimique exprimée avec la pression partielle ou l'activité du pénétrant [26]**:**

- ✓ Solubilisation et condensation dans la membrane (sorption**)** [41]
- ✓ Diffusion sous forme de liquide à travers la membrane sous l'influence du gradient de concentration (potentiel chimique) [42-43]**.**
- ✓ Evaporation sur l'autre face à l'état gazeux (désorption) [44-45]**.**

Le phénomène général de perméation résulte de ces trois étapes.

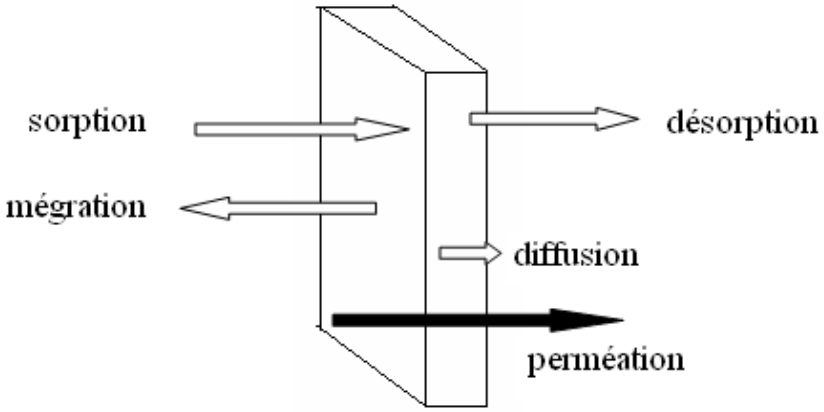


Figure1. 15: Phénomène de transfert de matière au travers un film.

Deux revues récentes présentent les propriétés de transport de gaz [46] et d'arômes [47] de différents films et montrent les nombreux facteurs qui influencent ces propriétés. Dans la partie qui suit, nous allons donc détailler les différents phénomènes de transport et les facteurs qui les influencent,

1.6.1. La diffusion:

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

- ➢ **Les lois de diffusion de Fick:**

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

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

$$J = \frac{Q}{At} \qquad \textbf{(1. 1)}$$

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

$$J = -D\nabla C \qquad \textbf{(1. 2)}$$

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

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad \textbf{(1. 3)}$$

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

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

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial (D\nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial C}{\partial x} + D(C)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textbf{(1. 4)}$$

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

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

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad \textbf{(1. 5)}$$

➢ **Les mécanismes de diffusion:**

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

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

De nombreux chercheurs Karlsson [48], Lim [49] et Togawa [50], ont rapporté que le gonflement d'un polymère par un perméant augmente grandement la diffusion. Pendant le processus d'absorption, les molécules sont absorbées dans le volume libre (« trous ») qui est toujours présent dans les régions amorphes. La diffusion et la relaxation lente du polymère, en réduisant les forces inter-caténaires (entre les chaînes) et également en favorisant le gonflement du polymère et contrôle le taux d'absorption. Ceci améliore le taux de diffusion, ce qui influence la relaxation. En conséquence, la perméation d'un composé, par exemple, affecte celle d'un autre composé, c'est-à-dire que l'effet plastifiant devient apparent [51]**.**

1.6.2. La sorption

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

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

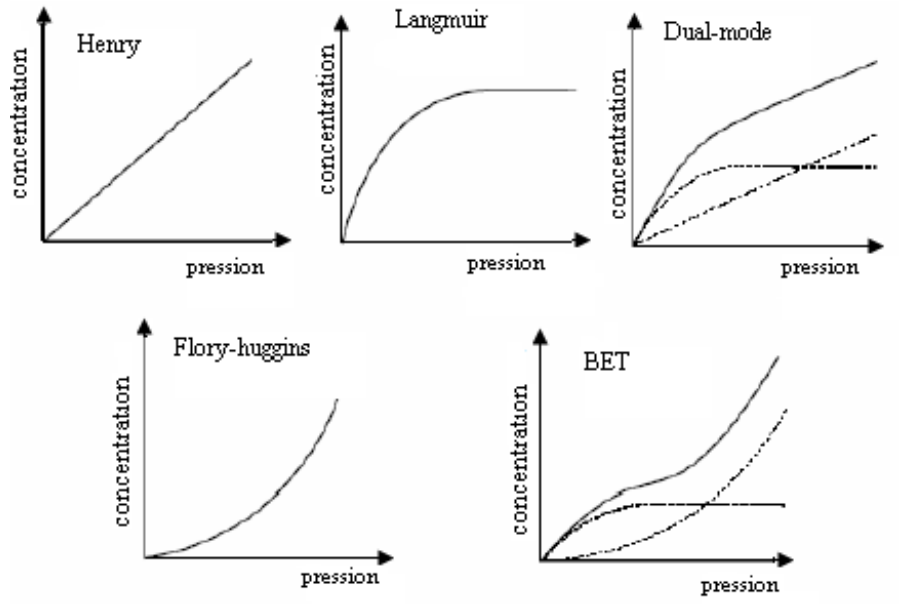


Figure1. 16: Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbes en fonction de la pression de vapeur **[52]**.

- **La sorption d'après la loi de Henry**

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

$$C = K_d P \quad \textbf{(1. 6)}$$

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

- **Le mécanisme de sorption selon Langmuir**

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

- **Le mécanisme de sorption double « dual »**

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

- **Le mécanisme de Flory-Huggins**

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

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

La valeur de S est alors donnée par:

$$\ln(a) = \ln\frac{P}{P^0} = \ln\phi_1 + (1-\phi_1) + X(1-\phi) \quad \textbf{(1. 7)}$$

Où a représente l'activité thermodynamique du composé dans le mélange, définie par la pression saturante de vapeur (P) divisée par la pression de vapeur saturante (P^0) à la

température expérimentale, $(\phi)_1$ est la fraction volumique du perméant dans le polymère et X le paramètre enthalpique d'interaction entre le soluté et le polymère.

- **Le mécanisme Brunauer-Emmet-Teller (BET)**

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

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

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \qquad \textbf{(1. 8)}$$

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

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

1.6.3. La perméabilité

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

$$J = DS\left(\frac{P_M - P_V}{l}\right) \qquad \textbf{(1. 9)}$$

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

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

$$P = DS \qquad \textbf{(1. 10)}$$

D'une manière très générale, la perméabilité d'un composé dépend de la nature du polymère, du composé, des pressions en amont et en aval et de la température [53,54,55]. Pour quantifier et caractériser les propriétés d'un film polymère ou d'une membrane, on utilise le plus souvent le coefficient de perméabilité P définit par [56]:

$$P = \frac{Q \times E}{S \times T \times G} \qquad \textbf{(1. 11)}$$

Q : Quantité du perméant

E : Epaisseur du film

S : Surface

T : Temps

G : gradient de pression

- **Facteurs influençant la perméabilité**
  - **Facteurs liés à la matrice polymérique**

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

✓ *Température de transition vitreuse et volume libre*

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

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET…), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [57]**.** En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre [58,59,60]**.** La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg [61]**.** A titre d'exemple, la plastification par l'eau, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre, ce qui entraîne une augmentation des transferts [59]**.** Inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts, comme dans les systèmes CO2/ polysulfone [62] et toluène/polystyrène [61]**.**

✓ *Cristallinité*

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

Il a été montré que lorsque la cristallinité du polypropylène augmente, la sorption de vapeurs de dichlorométhane diminue [63]**.** D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente [64,65,46 ,66].

➢ **Facteurs liés aux molécules transportées**

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids moléculaire, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet

sur les phénomènes de sorption et de diffusion. La concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transfert.

✓ *Poids moléculaire*

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transportées, mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande [67,68], mais cet effet peut être lié à la modification de la polarité par augmentation de la taille de la partie hydrophobe.

Les molécules linéaires sorbent plus facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques parce que leur volume molaire est plus petit [61,69]**.**

✓ *Polarité et hydrophobicité*

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

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

Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante diélectrique (ε) du composé et du polymère sont proches [66]**.** Par exemple, la sorption du limonène (ε = 2,30) dans un film de PE (ε = 2,26) est plus importante que la sorption de l'hexanol (ε = 13,30) dans ce même film [70].

➢ **Facteurs liés à l'environnement**

✓ *Température*

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

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad \textbf{(1. 12)}$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT) \quad \textbf{(1. 13)}$$

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad \textbf{(1. 14)}$$

ΔH_S Est l'enthalpie de sorption, D_0, et S_0 sont les facteurs pré-exponentiel [71]**.** E_D et E_p sont l'énergie d'activation de diffusion et de perméabilité, respectivement.

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad \textbf{(1. 15)}$$

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

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

- ✓ *Humidité*

L'influence de l'humidité relative sur le transfert des composés d'arômes a été largement étudiée. Les polymères hydrophiles peuvent être plastifiés par la sorption d'eau, ce qui entraîne une augmentation des coefficients de diffusion et de perméabilité des composés d'arôme lorsque l'HR (Humidité relative) augmente [72]**.** Un effet de compétition peut également se produire entre la vapeur d'eau et les gaz pour la sorption dans le film, mais sans effet de plastification [73-74].

1.6.4. Techniques expérimentales pour la détermination des paramètres de transfert des gaz

Un grand nombre de méthodes de mesure de la perméabilité des polymères aux gaz ou aux vapeurs se trouvent dans la littérature [75,76,77]. Néanmoins, la plupart des techniques expérimentales utilisées pour étudier la diffusion des gaz dans les polymères implique l'un de ces trois modes de transport :

- sorption-désorption;
- perméation à travers une membrane dans une chambre fermée (volume constant);

- Perméabilité à travers une membrane dans un courant d'écoulement (pression constante)
-

- **sorption-désorption**

Ce type d'expériences consiste à enregistrer la variation du poids (absorption ou perte) d'un échantillon de polymère, avec le temps, soit directement par des méthodes gravimétriques, soit indirectement par des mesures de pression ou de volume, par exemple. La mesure de sorption permet d'obtenir directement le coefficient de solubilité et de calculer, en supposant certaines hypothèses, un coefficient de diffusion apparent. Ces techniques devraient être très sensibles, car les quantités absorbées sont souvent très faibles. Ils doivent également être en mesure de fonctionner dans des conditions de haute pression et de haute température correspondant à des réalités industrielles. Ils sont généralement recommandés pour les expériences effectuées à haute pression et ne sont pas efficaces pour les études de processus rapides [75].

Parmi les différentes approches expérimentales, les techniques gravimétriques semblent être les plus intuitives. Le principe est de quantifier la variation du poids d'un échantillon de polymère soumis à un gaz, par une balance électronique a haute précision placée dans une cellule haute pression (HP), cette balance permet de réaliser des tests à une pression de 6 MPa et des températures d'environ 80 ° C [78,79].

Une deuxième approche est basée sur des techniques d'oscillation. Ce type de méthode s'appelle "indirect" car le poids de l'échantillon est déduit des caractéristiques de résonance d'un support. La méthode principale est la microbalance à cristaux de quartz. Un film polymère est déposé sur un cristal piézoélectrique. Sous l'influence d'un courant alternatif, ce cristal subit une déformation qui devient maximale à la fréquence de la résonance. Cette fréquence dépend de la masse du support: une augmentation de la masse de polymère entraîne une réduction de la fréquence de résonance des cristaux [80,81].L'avantage de ces microbalances est de donner rapidement des résultats précis. Néanmoins, le polymère est sous forme de film mince et les phénomènes d'adsorption (en ce qui concerne l'absorption), qui n'est pas toujours représentatif des applications industrielles, sont favorisés.

Les techniques volumétriques ou PVT (température, pression-volume) sont les plus anciennes et les plus utilisées pour la détermination du coefficient de solubilité. Ils sont basés sur un bilan de matière du fluide avant et après son absorption par le polymère. Un échantillon

du polymère est introduit dans une cellule HP sous vide. Le gaz est comprimé dans une cellule voisine. La quantité de fluide disponible est estimée en utilisant une équation d'état. Ensuite, les deux cellules sont connectées et l'équilibre est atteint lorsque la pression se stabilise. Cette mesure est difficile car il faut connaître parfaitement le volume des cellules et de l'échantillon de polymère, ainsi que la durée des tests [82,83].

- **Perméation à travers une membrane dans une chambre fermée**

Le principe de ce type de mesure est de déterminer, en fonction du temps, la quantité de gaz traversant une membrane polymère et s'accumulant dans une chambre de réception fermée. La pression supérieure est généralement maintenue constante et très supérieure à la pression aval, pour obtenir une différence de pression presque constante. Dans la plupart des cas, la courbe de perméation s'approche asymptotiquement d'une ligne droite pendant de longues périodes, et les coefficients de transport peuvent ensuite être déterminés par la méthode du décalage temporel (time lag). Les techniques basées sur ce principe permettent de mesurer de faibles taux de perméation. Ils sont fortement conseillés lors de la diffusion ou des vapeurs faciles à condenser, dont les espèces chimiques sont très difficiles à analyser en continu, sont utilisées

Selon les méthodes gravimétriques, la quantité de gaz traversant une membrane polymère pour s'accumuler dans une cellule est déterminée en fonction du temps par pesée continue ou discontinue. Il est clair que l'interruption du phénomène de perméation par des manipulations de cellules peut entraîner des erreurs importantes. Ce test est généralement utilisé pour les vapeurs condensables et les polymères dont la perméabilité est élevée. Pour les taux de perméation faible et une lenteur dans la détermination du décalage temporel, il est préférable d'utiliser des manomètres ou méthodes volumétriques. En utilisant les méthodes volumétriques, la quantification du volume de gaz traversant l'échantillon de polymère est réalisée par déplacement d'un fluide dans un tube capillaire. Avec les méthodes manométriques, qui sont les systèmes les plus utilisés pour la détermination de la perméabilité, le changement de pression, entraîné par l'accumulation de gaz dans une chambre de réception, est continuellement enregistré [84,85]. Dans le cas des "méthodes analytiques", la chambre de réception contient un gaz différent de celui à analyser. Certains paramètres, directement proportionnels à la quantité de gaz qui a traversé l'échantillon de polymère,

peuvent être évalués par différentes techniques [86]: spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolette (UV), spectroscopie de masse, traceurs radio ou conductivité thermique.

- **Perméabilité à travers une membrane dans un courant d'écoulement**

Dans ce dernier scénario, les espèces diffusantes étudiées traversent la membrane polymère pour atteindre un volume ouvert balayé par un courant de gaz. Ce gaz sert à tirer le pénétrant vers un détecteur approprié mesurant la proportion de pénétration présente. Divers types de détecteurs peuvent être utilisés tels que des détecteurs de faisceaux UV, des analyseurs de gaz (détecteurs d'oxygène), de la conductivité thermique ou, encore, du spectromètre de masse. Ce type de mesure est avantageux car il peut être appliqué aux membranes susceptibles de se déchirer sous des pressions élevées (emballage alimentaire) [87]. Les résultats obtenus sont généralement de meilleure qualité pour les échantillons à haute perméabilité.

Une extension de ce type de technique est l'étude de la perméabilité au mélange de gaz. En effet, les applications industrielles nécessitent des matériaux capables de supporter non seulement un gaz pur mais plutôt des mélanges de gaz. En utilisant la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse, chaque gaz ayant traversé la membrane polymère peut être quantifiée. Ensuite, il est possible de déterminer les coefficients de transport intrinsèques de chacun des gaz constituant le mélange initial. Il est également possible de détecter la présence d'affinités particulières d'un polymère pour un gaz. Cette technique est très utile dans le domaine des membranes sélectives, principalement en fonction de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Il permet de déterminer le coefficient de perméabilité de nombreux polymères à des mélanges de gaz binaires, tels que CH_4-CO_2 [88,89].

1.6.5. Les limites des techniques expérimentales de mesure de la perméation gazeux

L'utilisation des polymères dans les conduites flexibles a montré que les conditions de température et surtout de pression sont très sévères. Afin d'accéder à la perméabilité des polymères aux gaz dans ces conditions extrêmes, il faut utiliser des appareils de mesures spécifiques qui vont couter très cher. De plus, la manipulation de gaz toxiques comme H_2S sous haute pression comporte des risques pour la sante.

En revanche Les méthodes de mesure de la perméation gazeux souffrent de certaines limitations voire inconvénients :

-Un traitement spécifique à certains types d'effluents.

-Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.

-La durée de vie limitée des membranes.

-Le coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.

Dans tous les cas, il est moins couteux et plus sur de disposer d'un outil fiable de calcul de perméabilité que de faire l'expérience et pour ce but apparue les méthodes de prédictions de la perméabilité des polymères

1.7 Conclusion :

L'étude des interactions polymère-pénétrant pour déterminer une relation étroite entre la structure du polymère et sa perméabilité aux gaz et aux vapeurs obligent à introduire des rappels sur les structures polymériques et leurs perméabilités aux gaz. Cette relation conduit à des améliorations notables des équipements et de l'intégration des membranes dans les procédés permettant aux modules membranaires de répondre et de s'adapter aux contraintes des procédés et aux exigences d'un environnement industriel, en termes de qualité, de sélectivité et de productivité.

CHAPITRE 2

MODELISATION DE LA PERMEABILITE DES POLYMERES

2.1. introduction :

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

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

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

2.2. Historique de la modélisation de la perméabilité des polymères :

Une des corrélations les plus anciennes est celle formulée par Stannett et Szwrarc [90] ainsi que par Rogerset et al [91]. Ces auteurs ont exprimé le coefficient de perméabilité d'un système gaz/polymère comme le produit de trois facteurs : (1) le facteur F, qui dépend de la nature du polymère, (2) le facteur G, qui dépend de la nature du gaz pénétrant et (3) le facteur γ, qui représente les interactions entre le gaz et le polymère, ainsi :

$$P_{i,K} = F(polymére)G(gaz)\gamma(i,K) \qquad \textbf{(2. 1)}$$

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

Une autre corrélation proposée par Lee [92], basée sur la notion du volume libre de Fujita [93-94] est définie comme suit :

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

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

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

Paul [95] a réussi à étendre la corrélation de Lee avec FFV (fraction de volume libre) au lieu de SFV à des polymères plus complexes. Cette extension fournit une excellente description de la perméabilité des copolymères aux gaz. Cependant, elle est moins satisfaisante lorsqu'elle est appliquée à un mélange de polymères d'une part et elle nécessite la connaissance de la densité de l'énergie de cohésion et la fraction du volume libre d'autre part. Ces deux paramètres ne sont pas facilement mesurés pour de nouveaux matériaux. Par conséquent, cet inconvénient constitue une vraie limite de ce modèle de prédiction.

Salam [3] est le premier qui proposa une corrélation basée sur la théorie de la contribution des groupes. Il a affecté des valeurs numériques segmentaires π_i, appelées « Permachor », à divers groupes fonctionnels formant la chaine principale et les chaines latérales d'un certain nombre de polymères. Les valeurs segmentaires Permachor ont été obtenues à partir de corrélations de la structure de différents polymères avec leur densité d'énergie de cohésion.

En outre, la théorie des graphes est utilisée avec succès pour prédire les propriétés importantes de composés organiques [8].

Teplyakov et al [96] ont proposé de corréler séparément le coefficient de diffusion et de sorption, au lieu de la perméabilité de différents polymères. Selon leur corrélation, les valeurs de Permachor ne sont pas les mêmes pour tous les gaz ni pour tous les homopolymères, et ne sont pas un outil fiable de prédiction de nouveaux copolymères, ou un mélange de polymère. Dans ce modèle le coefficient de la perméabilité est calculé par les équations suivantes :

$$\log D = K_1 - K_2 d_{eff}^2 \quad \textbf{(2. 3)}$$

$$\log S = K_3 - K_4\left(\frac{\varepsilon}{K}\right) \quad \textbf{(2. 4)}$$

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

Une méthodologie similaire à la méthode de Permachor a été proposée plus récemment, par Bicerano [97] qui considère également l'énergie de cohésion, le degré de rotation et de liberté du polymère. D'autre part, Jia et Xu ont présenté une corrélation entre la perméabilité de volume molaire libre et la densité de l'énergie de cohésion [98].

Une nouvelle méthode a été proposée par Wessling et al [9] pour prédire la perméabilité du dioxyde de carbone à travers différents polymères. Celle-ci se base sur une méthode numérique et mathématique, à savoir les réseaux de neurones. Dans cette étude, il a utilisé le spectre IR des polymères comme source d'information sur la structure chimique des polymères. De leur côté, Patil et al [99] ont proposé une corrélation empirique de prédiction de la perméabilité, des gaz et des alcools à travers les polymères, basée sur les descripteurs moléculaires dont : la connectivité moléculaire, la moyenne de la polarité moléculaire et la masse moléculaire.

Paul et Park [5] ont essayé de développer une méthode qui permet de prédire la permselectivité des nouvelles structures polymériques. Cette méthode prédit effectivement la densité et utilise une estimation affinée du volume spécifique occupé par chaque gaz.

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

$$P = D.S \qquad \textbf{(2. 5)}$$

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

$$P = A\exp\left(-B/FFV\right) \qquad \textbf{(2. 6)}$$

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

$$FFV = \left(V - V_0\right)/V \qquad \textbf{(2. 7)}$$

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

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

$$V_0 = 1{,}3\sum_{K=1}^{K}(V_W)_K \qquad \textbf{(2. 8)}$$

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

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

$$(FFV)_n = [V - (V_0)_n]/V \qquad \textbf{(2. 9)}$$

$$(V_0)_n = \sum_{K=1}^{K}\gamma_{nK}(V_W)_K \qquad \textbf{(2. 10)}$$

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

Un problème avec le schéma du volume libre, est qu'il nécessite la connaissance de la densité du polymère afin d'obtenir le volume V utilisé dans l'équation (2.9), et cette information n'est pas toujours disponible, ce qui l'empêche d'être un véritable schéma de prédiction. Diverses propositions pour prédire la densité ou V en utilisant les méthodes de contribution des groupes ont été proposées. Par exemple : Van Krevelen suggère:

$$V = \beta\sum_{K=1}^{K}(V_W)_K \qquad \textbf{(2. 11)}$$

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

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

$$V = \sum_{K=1}^{K}\beta_K(V_W)_K \qquad \textbf{(2. 12)}$$

Yampolskii [100] propose une corrélation basée sur la théorie de contribution des groupes pour la prédiction des perméabilités des polyamides aromatiques.

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

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

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

$$\log A = \frac{1}{k}\sum_i q_i X_i \qquad \textbf{(2. 13)}$$

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

Il y'a une différence fondamentale dans l'application de cette méthode pour la prédiction des propriétés des composés de faible masse moléculaire et de polymères. Dans le cas des composés de haut poids moléculaire, l'unité répétitive n'est pas une structure réelle d'une macromolécule. Par conséquent, l'introduction de certains facteurs de normalisation est nécessaire. Il est évident que sans ces facteurs, on peut obtenir des résultats absurdes, lorsque l'on essaie de prédire les paramètres de permutation pour les polymères avec une structure d'unité répétitive plus complexe. Afin de surmonter cette difficulté, Van Krevelen [101] a fait une normalisation en divisant chaque contribution par la masse moléculaire du groupe, alors que Askadskii [102] a utilisé le volume de Van der Waals ou le volume moléculaire, dans le même but.

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

Yampolskii a choisi l'ensemble de groupe de base contenant: H, C (SP^3), C (sp^2), C (ar-sp^2), O=, ─O─, Si, Cl, Br, F, N≡ (nitriles), ─N<, =S=, ─S─. D'autre part, les paramètres de permutation ont été rapportés pour l'ensemble des gaz les plus connus : He, H_2, N_2, O_2, CO_2, CH_4, ceci pour des centaines de structures polymériques

Il y a aussi la méthode de contribution de groupe d'Alentiev et al. [103] développé spécifiquement pour prédire les coefficients de perméabilité des polyimides en utilisant une base de données comprenant environ 120 polyimides préparés à partir de 9 dianhydrides et 70 diamines.

Oleg Boldyrev et al [7] ont analysé les paramètres de perméabilité de 9 gaz permanents à travers 300 polymères par un modèle de régression générale (GRM).

Une autre corrélation utilise une méthode incrémentales (contribution du groupe) pour la prédiction des paramètres de transport de gaz (perméabilité (P) et coefficients de diffusion (D)) de 900 polymères vitreux amorphes [104]. Sadiye Velioglu et al. [6] Ont examiné deux méthodes de contribution de groupe différentes (la méthode de Park et Paul et la méthode de Alentiev et al.), afin de tester leur potentiel pour la prédiction de la perméabilité des gaz aux copolyimides. Toutes les prévisions de perméabilité ont été effectuées à 35 °C.

Parmi les corrélations citées précédemment, on a des méthodes QSPR qui consistent à relier de manière quantitative la perméabilité à la structure moléculaire d'un polymère, comme il s'agit de mettre en place une équation mathématique (ou un algorithme) entre la perméabilité à prédire et une série de descripteurs à l'échelle moléculaire de plusieurs types : constitutionnels, topologiques, géométriques ou quantiques. Pour se faire, différents outils de traitement de données peuvent être employés : algorithmes génétiques, réseaux de neurones ou régressions multilinéaires.

Dans ce qui suit, seules les méthodes utilisant les réseaux de neurones artificiels (RNA) seront détaillées

2.3. Relation quantitative structure de polymère perméabilité

Étant donné que la détermination expérimentale du coefficient de perméabilité de divers composés est coûteuse, nécessite beaucoup de temps et requiert de grandes quantités d'échantillon pur, le développement d'une méthode théorique pour prédire cela sera utile et intéressant. Une méthode est la relation quantitative des propriétés de la structure (QSPR). QSPR est une méthode mathématique qui relie les propriétés de la molécule intéressée à ses caractéristiques structurelles.

Dans le domaine de la science des polymères, des techniques quantitatives de relation structure-propriété (QSPR) ont été utilisées pour résoudre un certain nombre de problèmes. Certaines recherches ont démontré l'importance considérable par la méthode QSPR traditionnelle. Luan et al. à rapporter la détermination du coefficient de perméabilité de divers composés par le polyéthylène basse densité à 21,1 ° C [105].

Fatemi et al. À prédit le coefficient de perméabilité de divers composés par le polyéthylène basse densité sur un ensemble des composés déférents à celle de Luan. [106].De plus, plusieurs modèles QSPR proposés pour prédire d'autre propriété polymérique comme le traitement de la viscosité intrinsèque des solutions polymères [15], la prédiction des températures de transition de vitreux utilisant les descripteurs généraux des chaînes principales et latérales de polymères à poids moléculaire élevé [107] et la prédiction des indices de réfraction des polymères à partir des structures dimères cycliques [108]. D'autres relations quantitatives structure-propriété a été développées pour décrire la perméation des gaz dans les polymères, étudier la perméation de CO_2 dans un ensemble des polymères amorphe [9] et c'est la seule corrélation basée sur les réseaux de neurones qui étude un ensemble restreint des polymères et des gaz.

2.4. Bref historique de QSAR /QSPR

Les relations quantitatives structure-activité/propriété (QSAR/QSPR) sont de plus en plus utilisées, du fait de la croissance des moyens de calculs. Elles ont été abondamment utilisées dans les industries pharmaceutiques, chimiques et cosmétiques, tout particulièrement pour la conception rationnelle de nouveaux principes actifs et de nouvelles entités chimiques.

Les premiers travaux utilisant la méthode (QSAR) ont commencé au début des années 60 avec Hansch **[**109] d'une part et de Free et Wilson [110] d'autre part, lesquels ont proposé un modèle mathématique pour corréler l'activité biologique et la structure chimique.

Les développements de cette étude (QSAR) sont très anciens. A compter de 1868, Alexander Crum-Brown et Thomas Fraser montrent l'existence d'une relation entre l'activité physiologique et la structure chimique [111], suivi par Richet qui établit une relation entre la toxicité et les propriétés physicochimiques [106-112]. De manière indépendante, Meyer et Overton ont décrit une corrélation linéaire entre la lipophilie (coefficient de partage huile-eau) et les effets biologiques (narcotiques) [113-114]. Pendant les dernières décennies, ce domaine a largement été étudié et les données bibliographiques disponibles sur cette approche sont maintenant importantes [115].

2.5.Descripteurs structurels des molécules

Les descripteurs sont, en général, des représentations numériques des caractéristiques moléculaires spécifiques. Il existe un grand nombre de descripteurs moléculaires qui peuvent être utilisés dans une analyse QSPR pour prédire un événement biologique.

En général, les composés dans une analyse QSPR sont décrits soit par leurs propriétés physico-chimiques ou par une certaine forme de propriétés structurelles. Ceux-ci peuvent se résumer en trois groupes généraux de descripteurs : Descripteurs 1D, Descripteurs 2D, et Descripteurs 3D.

2.5.1. Descripteurs 1D :

Les descripteurs 1D sont accessibles à partir de la formule brute de la molécule (par exemple C_6H_6O pour le phénol), et décrivent des propriétés globales du composé. Il s'agit par exemple de sa composition, c'est-à-dire des atomes qui le constituent, ou de sa masse molaire. On peut remarquer que ces descripteurs ne permettent pas de distinguer les isomères de constitution et ne permettent pas d'élaborer des modèles plus complexes. Il est alors nécessaire d'ajouter d'autres types de descripteurs.

2.5.2. Descripteurs 2D :

Les descripteurs 2D, sont des propriétés numériques qui peuvent être calculées à partir de la table de connectivité d'une molécule ou d'une représentation planaire (2D) de la structure. Ils sont basés sur les éléments présents, les charges partielles, la nature des liaisons, le nombre de cycles. La mesure la plus couramment utilisée est le coefficient de partage octanol-eau P, normalement utilisé dans sa forme logarithmique (log P).

2.5.3. Descripteurs 3D :

Les descripteurs 3D d'une molécule sont évalués à partir des positions relatives de ses atomes dans l'espace, et décrivent des caractéristiques plus complexes ; leurs calculs nécessitent donc de connaître, le plus souvent par modélisation moléculaire, la géométrie 3D de la molécule. Ces descripteurs s'avèrent donc relativement coûteux en temps de calcul, mais apportent davantage d'informations, et sont nécessaires à la modélisation de propriétés ou d'activités qui dépendent de la structure 3D. Les propriétés électroniques sont l'une parmi plusieurs familles importantes de descripteurs 3D.

2.6. Réduction du nombre des descripteurs :

Les techniques de sélection de variables importantes sont devenues une étape critique dans l'analyse des ensembles de données avec des centaines de milliers de variables dans plusieurs domaines. Ces domaines comprennent la génomique, la bioinformatique, la métabonomique, l'infrarouge proche et la spectroscopie Raman, et la relation structure-activité quantitative (QSAR). L'objectif de la sélection des variables peut être résumée en trois aspects: (1) améliorer la prédiction des modèles prédicteurs, (2) fournir des prédicteurs plus rapides et plus rentables en réduisant les problèmes de la dimensionnalité, (3) en fournissant une meilleure compréhension et interprétation du processus sous-jacent qui a généré les données [116].

Face à la situation selon laquelle le nombre d'échantillons est beaucoup plus petit que le nombre de variables (grand p, petit n) [117,118], Une grande quantité de méthodes de sélection variable a été utilisée pour relever ce défi dans le domaine de l'étalonnage multivarié. Il existe deux directions dans ces méthodes. L'une est basée sur les caractéristiques statistiques des variables par des critères tels que le coefficient de corrélation et le critère d'information Akaike (AIC), et sélectionne les variables importantes. Ce type de méthode comprend l'élimination variable non informative (UVE) [119] et l'analyse des composants principaux (PCA).

L'autre type est basé sur l'algorithme optimisé pour rechercher les variables optimales. Cependant, comme l'algorithme génétique (GA) [120], retenues itératives de variables informatives (IRIV) et l'analyse de population à combinaison de variable (VCPA).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les fondements de ces méthodes citées

A-Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales ou curvilignes (PCA / CCA) ou la méthode d'orthogonalization de Graam-schmidt sont utilisées. Au cours de notre étude, on applique l'ACP par un programme Matlab qui consiste à calculer la matrice de corrélation de tous les descripteurs puis il 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 corrélation est supérieure à 0.9 sont éliminés à leur tour. On répète la même chose avec le descripteur classé juste après le premier et ainsi de suite.

B-Elimination des variables non informatives en PLS (UVE-PLS) (Un-informative Variable Elimination**) :**

On base sur l'élimination des variables non informatives dans PLS (UVE-PLS), où les variables artificielles de bruit sont ajoutées à l'ensemble de prédicteurs. Toutes les variables d'origine ayant une "importance" inférieure à celle des variables de bruit artificiel sont éliminées avant que la procédure soit répétée jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt soit atteint. Les étapes impliquées dans UVE-PLS sont :

1. Générer une matrice de bruit N, ayant la même dimension que X, où les entrées sont tirées au hasard d'une répartition uniforme dans l'intervalle de 0-1.
2. Combiner la matrice N et X dans une nouvelle matrice de variables Z = [X, N].
3. Adapter le modèle PLSR à la matrice Z et valider par validation croisée "leave-one-out".
4. Les résultats de la validation croisée sont utilisés dans le « jack-knifing » pour calculer une statistique de test pour chaque variable comme c_j=mean (b_j)/std (b_j), Pour j = 1, 2, ..., 2p.
5. Définissez le seuil cmax comme le maximum de la valeur absolue c parmi les variables de bruit. Les variables d'origine avec une valeur absolue de c inférieure à cmax sont supposées être des variables de bruit et sont éliminées.

Les étapes 2 à 5 sont répétées à moins que les performances des modèles commencent à diminuer. Les variables aléatoires artificiellement ajoutées pourraient influer sur le modèle si les variables aléatoires ne sont pas correctement sélectionnées.

Il est important de noter que les variables de bruit N doivent avoir la même variabilité que les X d'origine, ce qui motive une sorte de pré-échelle ou de normalisation.

C-Analyse de la population combinée pour la sélection des variables (Variable Combination population Analysis for Variable selection)

L’analyse de la population combinée pour la sélection des variables (VCPA) est proposée dans cette étude comme une méthode de sélection des variables qui tient compte de l'effet d'interaction possible entre les variables au moyen de combinaisons aléatoires. La fonction exponentiellement décroissante (EDF) [121], basée sur le principe simple et efficace de la « survie du plus apte » de la théorie évolutionniste de Darwin, a été utilisée dans VCPA pour déterminer le nombre de variables à conserver. Avec cette étape, l'espace de variable est

continuellement rétréci. Dans chaque EDF, on a utilisé une méthode d'échantillonnage de nouvelles variables appelée échantillonnage de matrice binaire (BMS) [122,123,124] qui prend en compte l'effet d'interaction entre les variables au moyen de combinaisons aléatoires, pour sélectionner les variables à partir de l'espace de variable. De plus, la VCPA adopte aussi la stratégie du modèle de l'analyse de population (MPA) pour rechercher le sous-ensemble de variable optimale en utilisant la racine de l'erreur quadratique moyen de (RMSECV) comme fonction objective. PLS a été enveloppé dans VCPA comme une méthode de modélisation dans cette étude. MPA a été employée pour déterminer le sous-ensemble de variable optimale à partir d'une grande population de sous-modèles obtenus par BMS. Il a optimisé itérativement l'espace de variable pour obtenir la meilleure combinaison de variables en sélectionnant des variables apparues à une fréquence plus élevée dans les «meilleurs» modèles (RMSECV le plus bas) d'une population de sous-modèles.

D-Retenir itérativement les variables informatives (Iteratively Retaining Informative Variables)

La méthode retenir itérativement les variables informatives (IRIV) peuvent sélectionner un sous-ensemble de variables optimales en suivre une stratégie qui considère l'effet d'interaction possible entre les variables par des combinaisons aléatoires. Les variables sont classées en quatre catégories comme des variables fortement informatives, peu informatives, non informatives et interférentes. Sur cette base, IRIV conserve à la fois les variables fortement et faiblement informatives dans chaque cycle itératif jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de variables non informatives et interférentes. Dans cette étude on utilise IRIV couplée avec les moindres carrés partiels (PLS). L'ensemble du processus IRIV est brièvement illustré à la Figure 2.1.

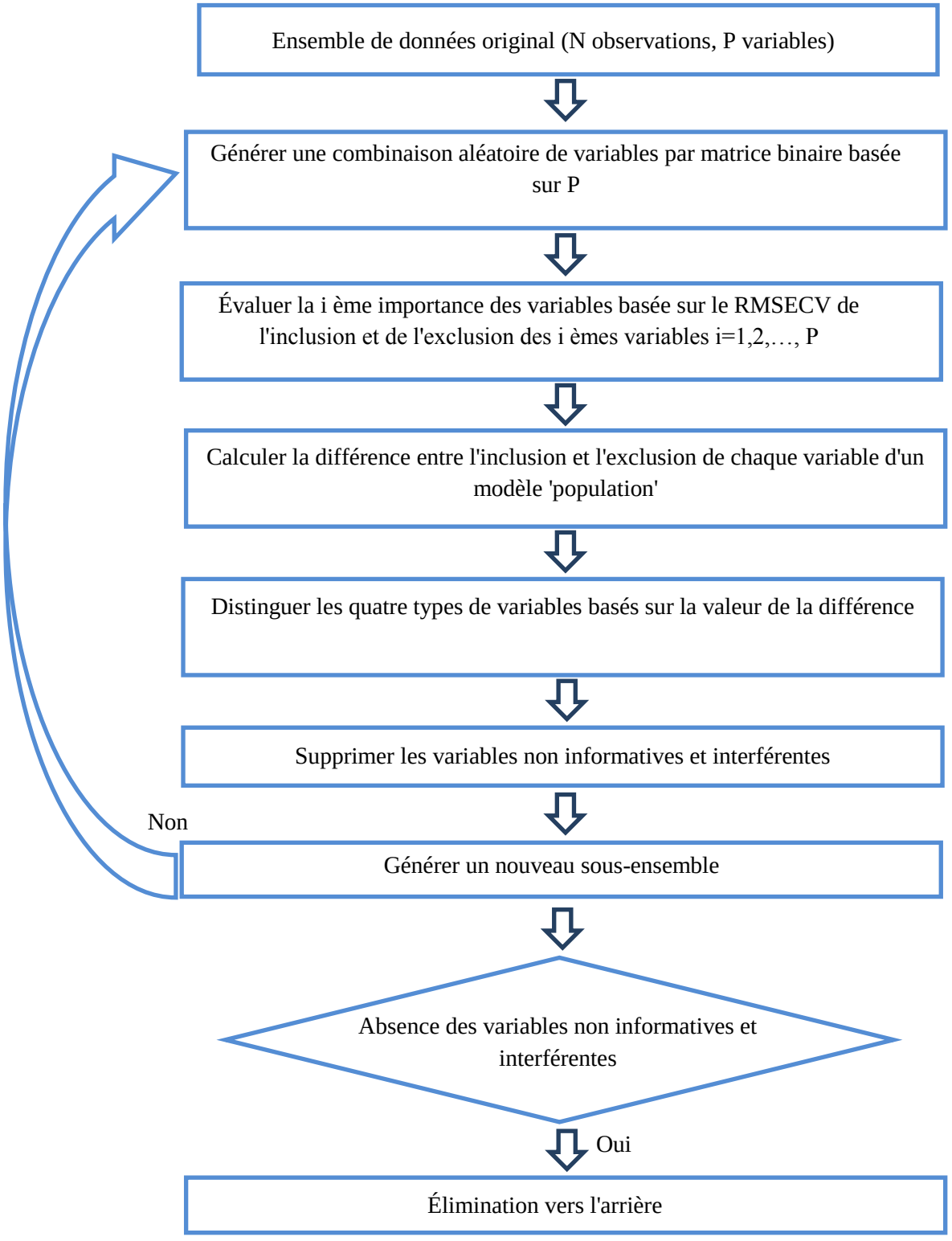


Figure 2. 1: L'organigramme de l'algorithme IRIV. Le nombre de variables, P, change après avoir supprimé les variables non informatives et interférentes [111].

E-Algorithme génétique combiné à la régression PLS (GA-PLS) :

L'Algorithme génétique (GA) est devenu un algorithme de recherche de sous-ensembles très répandu. La combinaison de GA avec PLS dans la méthode GA-PLS [125] développé par Leardi et al. [126, 127]. Les algorithmes génétiques sont inspirés de la théorie de l'évolution biologique et de la sélection naturelle, en ce sens que les variables qui produisent des modèles ajustés montrant une performance élevée (ou aptitude) ont une plus grande probabilité de « survivre » et d'être incluses dans les ensembles de variables. En outre, une étape de mutation assure un certain niveau de hasard dans l'algorithme. Les étapes de cette méthode sont les suivantes :

1. Construction d'une population initiale d'ensembles de variables en définissant des bits pour chaque variable de façon aléatoire, où le bit '1' représente la sélection de la variable correspondante tandis que '0' présente la non-sélection. La taille approximative des ensembles de variables doit être réglée à l'avance.
2. Adapter un modèle PLSR à chaque ensemble de variables et calculer la performance par une procédure de validation croisée (dans cette étude).
3. Une collection d'ensembles de variables ayant une performance élevée est sélectionnée pour survivre jusqu'à la prochaine "génération".
4. Croisement et mutation : de nouveaux ensembles de variables sont formés par croisement de variables sélectionnées entre les ensembles de variables survivantes, et en changeant (en muant) la valeur de bit pour chaque variable par petite probabilité.
5. Les ensembles de variables survivante et modifiée constituent la population servant d'entrée au point 2.

Les étapes 2 à 5 sont répétées un nombre prédéterminé de fois. À la fin de l'algorithme GA, le meilleur ensemble de variables (ou une combinaison d'une collection des meilleurs ensembles) en termes de performance est sélectionné. Le tableau 2.1 résume les paramètres de la méthode GA-PLS.

Tableau 2. 1: Paramètres de l'AG

Taille de la population	**30 chromosomes**
Nombre des variables par chromosome	En moyenne, cinq variables par chromosome dans la population d'origine
La méthode de régression	PLS
Réponse	Variance expliquée par validation croisée (cinq groupes de suppression, le nombre de composantes est déterminé par validation croisée)
Nombre maximal de variables sélectionnées dans le même chromosome	30
Probabilité de mutation	1%
Nombre maximal de composants	Nombre optimal de composantes déterminées par validation croisée sur le modèle contenant toutes les variables (pas plus de 15)
Nombre de pistes	100
Taille de la fenêtre pour le lissage	3

2.7. Validation du modèle

Afin de détermine la qualité d'un modèle, différentes indicateurs statistiques sont employés. Le plus répandue d'entre eux est le coefficient de détermination R^2 qui évalue la part de la variance expliquée par le modèle.

- Coefficient de corrélation (R) :

$$R^2 = \sqrt{1 - \frac{\sum_i \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2}{\sum_i \left(y_i - \sum_i \frac{\hat{y}_i}{n} \right)^2}} \qquad \textbf{(2.14)}$$

Où n est le nombre de molécules du jeu de données considéré, y_i est la valeur expérimentale pour la molécule i, $\hat{y}_i$ est la valeur calculée pour la molécule i,

Plus la valeur de R^2 sera proche de 1 (cas idéal) et plus les valeurs prédites et observées sont corrélées. Cet indicateur est utile pour évaluer de la qualité statistique d'un modèle indépendamment a la valeur de l'erreur et de son interprétation physique.

Différents indicateurs additionnels ont été envisagés dans cette étude. Les formules de ces indicateurs sont listées par les équations 2.15_2.20 [128 ,129,130] et les différents seuils proposés par Chirico et al. [131] pour ces indicateurs sont listés dans le Tableau 2.2. Des valeurs élevées de ces indicateurs, et notamment le respect des seuils fournis par Chirico et al. [131], indiquent que le modèle est particulièrement fiable d'un point de vue prédictif.

$$Q_{F1}^{\ 2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{nEXT}\left(\hat{y}_i - y_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{nEXT}\left(y_i - \overline{y_{TR}}\right)^2} \qquad \textbf{(2.15)}$$

$$Q_{F2}^{\ 2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{nEXT}\left(\hat{y}_i - y_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{nEXT}\left(y_i - \overline{y_{EXT}}\right)^2} \qquad \textbf{(2.16)}$$

$$Q_{F3}^{\ 2} = 1 - \frac{\left[\sum_{i=1}^{nEXT}\left(\hat{y}_i - y_i\right)^2\right] / n_{EXT}}{\left[\sum_{i=1}^{nTR}\left(y_i - \overline{y_{TR}}\right)^2\right] / n_{TR}} \qquad \textbf{(2.17)}$$

n est le nombre de molécules du jeu de données entier ; n_{TR} est le nombre de molécules du jeu d'entrainement ; n_{EXT} est le nombre de molécules du jeu de validation ; $\hat{y}_i$ est la propriété calculée pour la molécule i ; y_i est la propriété expérimentale pour la molécule i ; $\overline{y}$ est la moyenne des valeurs expérimentales TR pour l'ensemble d'entrainement et EXT pour l'ensemble de validation ;

Tableau 2. 2: Seuils de fiabilité proposés par Chirico et al. [131] pour les indicateurs de validation.

Indicateur	**Seuil de fiabilité suivant Chirico et al. [131]**
$\mathbf{R_{EXT}^2}$	>0,70
$\mathbf{Q^2_{F1}}$	>0,70
$\mathbf{Q^2_{F2}}$	>0,70
$\mathbf{Q^2_{F3}}$	>0,70

$$REQM = \sqrt{\frac{\sum\left(y_{obs} - y_{pred}\right)^2}{n}} \qquad \textbf{(2. 18)}$$

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

$$R = \frac{\sum_1^n \left(y_{obs} - \overline{y_{obs}}\right)\left(y_{pred} - \overline{y}_{pred}\right)}{\sqrt{\sum_1^n \left(y_{obs} - \overline{y}_{obs}\right)^2 \left(y_{pred} - \overline{y}_{pred}\right)^2}} \qquad \textbf{(2.19)}$$

$$Cp = \frac{\sum_1^n \left|\left(y_{pred} - y_{obs}\right)\right|}{\sum_1^n \left|\left(\overline{y}_{obs} - y_{obs}\right)\right|} \qquad \textbf{(2. 20)}$$

Où y_{obs}, $y_{pred,}\overline{y}_{obs}$ et $\overline{y}_{pred}$ représentent respectivement la perméabilité expérimentale, la perméabilité prédite, la perméabilité expérimentale moyenne et la perméabilité prédite moyenne.

- Validation externe

Afin de tester de manière fiable ce pouvoir prédictif, l'utilisation d'un jeu de validation externe, non employé pour le développement du modèle, est nécessaire. Pour peu que le jeu de données initial soit suffisamment large, ce dernier peut être aisément divisé en deux : un jeu d'entraînement sur lequel le modèle est développé et un jeu de validation utilisé pour caractériser son pouvoir prédictif.

- Validation interne

La validation interne d'un modèle a été réalisée en utilisant la validation croisée LOO (leave-one out) ou LMO (leave-many out) qui est quantifiée par le coefficient R^2_{cv}. Ce processus consiste à extraire un certain nombre k de molécules du jeu initial à N molécules et à construire un nouveau modèle avec les (N-k) molécules restantes à l'aide des descripteurs choisis (seules les constantes de la régression changent). Ce processus est ensuite réitéré pour retirer et prédire les valeurs de toutes les molécules de la série d'apprentissage. En fonction du nombre de molécules retirées à chaque itération, on parlera de Leave-One-Out (LOO) ou de Leave-Many-Out (LMO) selon qu'une ou plusieurs molécules est (sont) retirée(s).

2.8. Conclusion

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

Le but assigné à l'étude de ces modèles (présenté dans ce chapitre), est de chercher un modèle universel applicable pour toutes les familles de polymères Qui reste un objectif à atteindre dans toute recherche de prédiction.

CHAPITRE 3

LES RÉSEAUX DE NEURONES

3.1. Généralités

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

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

3.2. Le neurone formel

Un neurone formel est un automate très simple imitant grossièrement la structure et le fonctionnement d'un neurone biologique. La première version de ce dernier est celle de Mc Culloch et W. Pittsde (1943) qui se sont inspirés de leurs travaux sur les neurones biologiques. C'est l'élément essentiel d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique très simple, dont on peut facilement calculer la valeur numérique. Son fonctionnement est schématisé sur la figure 3.1. Un neurone formel est une fonction algébrique paramétrée, non linéaire en ses paramètres, et à valeurs bornées. Ses entrées peuvent être les sorties d'autres neurones ou des entrées de signaux extérieurs. Sa sortie est une fonction non linéaire f d'une combinaison linéaire u des entrées (x_i). Le potentiel u le

plus fréquemment utilisé est la somme pondérée des entrées x_i pondérées par les coefficients w_i également appelés poids de connexions :

$$u = w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \textbf{(3. 1)}$$

Précisons que le poids w_0 est affecté à une entrée constante appelée "biais". Une fonction f**,** appelée fonction d'activation, est appliquée à ce potentiel u et rendant l'entrée non linéaire [132]. Cette fonction est la plupart du temps une fonction en **"S",** bornée en ses extrema, continue et dérivable. Le choix d'une fonction d'activation se révèle dans certains cas être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Il en existe plusieurs types, les plus utilisées étant la fonction sigmoïde, la fonction arctangente et la fonction tangente hyperbolique [133,134,135].Un neurone formel réalise donc l'opération suivante:

$$y = f(u) = f\left(w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \right) \qquad \textbf{(3. 2)}$$

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

$$f(x) = th(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} \qquad \textbf{(3. 3)}$$

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

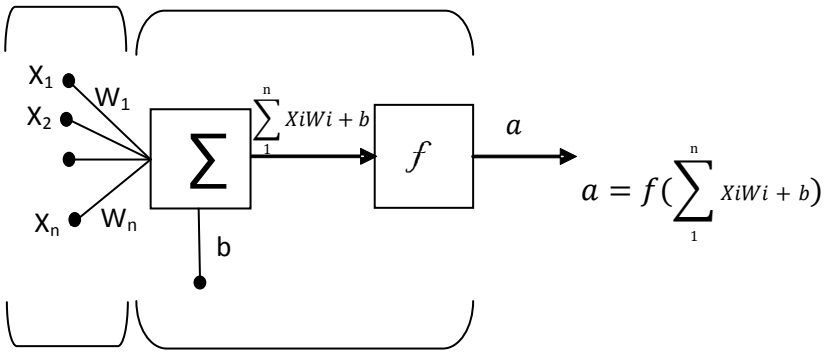


Figure 3. 1: Schématisation d'un neurone formel [136].

3.3. Architectures du réseau

Un réseau bouclé est un réseau récurrent ou dynamique où l'information suit un cycle tel qu'il puisse revenir à son point de départ. Il convient bien pour la modélisation dynamique de processus non linéaires où la notion du temps est un élément essentiel [137,138]. Ceci n'est pas le cas dans notre technique de mesure, car le temps n'est pas un paramètre de la méthode.

Un seul neurone ne peut approximer qu'une allure très simple. Dans un réseau, on met à contribution les actions de plusieurs neurones en les interconnectant entre eux pour implémenter ces approximations.

Naturellement, on peut imaginer des interconnexions tous azimuts entre les entrées et les neurones comme illustrées dans la Figure 3.2. Il s'agit dans ce cas d'un réseau complètement connecté. Le réseau comporte donc des entrées et des sorties. Les neurones situés en bout de chaîne donnant les valeurs de sortie du réseau sont appelés neurones de sortie. Les neurones situés entre l'entrée du réseau et les neurones de sortie sont appelés neurones cachés.

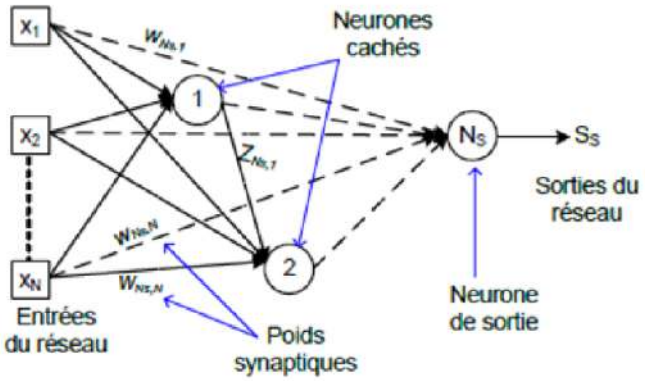


Figure 3. 2: Réseau complètement connecté.

3.4. Perceptron multicouche

Le perceptron multicouche PMC (MLP) est le type de réseau le plus connu et le plus utilisé pour des problèmes d'approximation, de classification et de prédiction. Il est utilisé donc comme approximateur ou classifieur parcimonieux.

Il appartient à la famille générale des réseaux statiques. L'architecture d'un PMC est organisée en couches successives et comprend une couche d'entrée, une couche de sortie et une ou plusieurs couches intermédiaires appelées couches cachées, car elles ne sont pas vues à l'extérieur. Chaque couche est composée d'un certain nombre de neurones. Chaque neurone dans une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante tel qu'il n'y a pas de connexion entre les neurones de la même couche.

Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne figure 3. 3

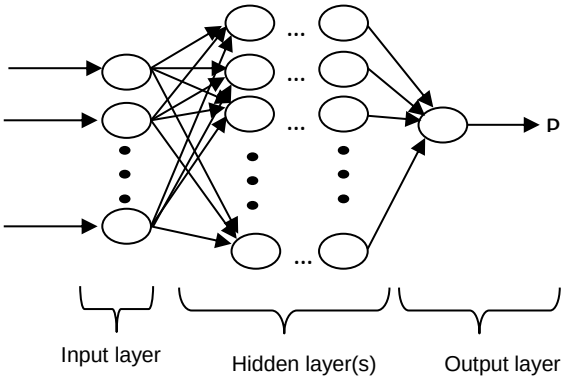


Figure 3. 3: Réseau multi couche PMC [139]

3.5. Procédure de modélisation neuronale

La conception d'un modèle non linéaire en ses paramètres comprend plusieurs étapes :

3.5.1. Sélection des données

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

Que la représentation des entrées soit aussi compacte que possible, que la représentation des entrées contienne tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser, mais seulement ceux-ci. En effet, la présence de variables qui ont sur la grandeur à modéliser, moins d'influence que les perturbations ou le, bruit entraine celle de paramètre superflu et introduit des variations non significatives sur les variables d'entrées, qui constituent autant de sources d'erreurs pour le modèle [139].

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

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

3.5.2. Collecte des données

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

3.5.3. Séparation des bases de données

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

3.5.4. Normalisation des données

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

3.5.5. Choix du type de réseaux de neurones

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

Par contre, si l'on veut simuler un processus qui dépend du temps, alors on pourra utiliser un réseau de neurones contenant des connexions arrière (réseau dynamique). Dans la modélisation statique type boite noire pour approcher une fonction bornée et continue, la meilleure approche neuronale envisageable est celle des PMC.

3.5.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée

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

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

3.5.7. Choix de la fonction de transfert

La fonction de transfert neuronale, que l'on appelle aussi fonction d'activation, est la fonction mathématique appliquée à la sortie de chaque neurone. Là encore, il n'existe pas de méthode permettant de prévoir a priori quelle sera la fonction qui donnera les meilleurs résultats. Mais pour les PMC, il faut des fonctions de type sigmoïde pour les neurones de la couche cachée et généralement une fonction linéaire pour le neurone de la couche de sortie [136].

3.5.8. Estimation des paramètres ou apprentissage

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

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

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

3.5.9. Validation et généralisation

La validation consiste à tester le réseau après ou au cours de l'apprentissage avec des données proches des données utilisées lors de la phase de l'apprentissage. Les résultats de ce test permettront au modèle d'éviter la situation de sous ou de sur apprentissage. En revanche la généralisation s'effectue avec des données tout à fait nouvelles et différentes de la base de

données de départ. Elle permet de savoir si le réseau a développé une capacité de généralisation assez performante ou non.

3.6. Apprentissage des réseaux de neurones

Une fois l'architecture choisie, elle doit subir une phase d'apprentissage. Cette dernière consiste à calculer les poids $w_i$de telle manière que les sorties du réseau de neurones soient, pour les exemples utilisés lors de l'apprentissage, aussi proches que possible des sorties désirées. Celles-ci correspondent à la valeur de la fonction que l'on veut approcher ou à la sortie du processus que l'on veut modéliser [140]**.**

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

- L'apprentissage est dit supervisé lorsque les exemples sont constitués des couples de valeurs du type : (valeur d'entrée, valeur de sortie désirée). Tout le problème de l'apprentissage supervisé consiste, étant donnée un ensemble d'apprentissages de n couples (entrée-sortie associée), à déterminer le vecteur des poids w_id'un réseau capable de mettre ces informations en correspondance
- L'apprentissage est qualifié de non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont disponibles. Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches des réponses à des valeurs d'entrée similaires.

Ce dernier cherche à minimiser, par des méthodes d'optimisation non linéaires, une fonction qui constitue une mesure de l'écart entre les réponses réelles du réseau et ses réponses désirées [141]**.** On distingue deux étapes dans la phase d'apprentissage :

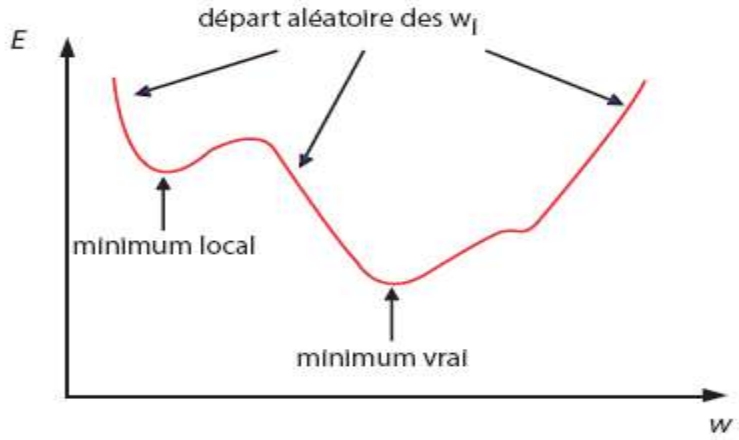


Figure 3. 4: Algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur

- Une phase de propagation, qui consiste à présenter une configuration d'entrée au réseau, puis à la propager à celle de sortie en passant par les couches cachées.
- Une phase de rétro propagation, qui consiste, après le processus de propagation, à minimiser l'erreur commise sur l'ensemble des exemples présentés, erreur considérée comme une fonction des poids synaptiques [142]**.** Cette erreur représente la somme des différences au carré entre les réponses calculées et celles désirées pour tous les exemples contenus dans l'ensemble de l'apprentissage.

Le fait que les réseaux de neurones soient non linéaires par rapport aux poids leur confère l'avantage de la parcimonie décrite précédemment, mais, par contre, rend l'apprentissage plus compliqué que la méthode des moindres carrés utilisée en régression classique. En effet, si le modèle est linéaire par rapport à ses poids alors la fonction d'erreur des moindres carrés est quadratique par rapport à ceux-ci : elle ne présente qu'un minimum. Quand le modèle est non linéaire par rapport aux poids, la fonction d'erreur peut présenter plusieurs minima : on parle de "minima locaux», parmi lesquels il convient de trouver le "minimum vrai" c'est-à-dire le plus petit. La figure 3.4 illustre ce problème. C'est pourquoi la méthode d'estimation des poidsw_i procède par itérations afin de minimiser au mieux la fonction d'erreur.

3.7. Algorithme de rétro-propagation

La phase d'apprentissage est la plus importante étape dans l'optimisation du modèle. Lors de l'apprentissage, un algorithme de rétro-propagation permet de minimiser la fonction

d'erreur entre valeurs mesurées et valeurs calculées. Cette minimisation est effectuée en modifiant les poids des connexions de la sortie jusqu'aux entrées. Pour cette étude, la fonction d'erreur utilisée est la règle du Delta, définie par :

$$\Delta = \frac{1}{2}\sum\left(y_{est} - y_{mes}\right)^2 \qquad \textbf{(3. 4)}$$

C'est une des règles les plus utilisées pour l'apprentissage supervisé de réseaux de neurones. Initialement développée pour résoudre des problèmes de traitements adaptatifs du signal**,** elle a conduit ensuite à un algorithme connu sous le nom de l'algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur ou encore Back-propagation [143]**.** Il s'agit d'une technique itérative qui va modifier les poids des différentes variables du système jusqu'à ce qu'un minimum de la fonction d'erreur soit atteint. Après présentation des vecteurs d'entrée de la base d'apprentissage, la valeur des connexions est modifiée à l'aide du gradient de la fonction d'erreur. Cette technique présente l'inconvénient de nécessiter un temps de calcul important.

La méthode de Levenberg-Marquard est une méthode du second ordre utilisé comme algorithme de minimisation itérative des poids du modèle pour résoudre le problème du temps. Cette technique permet en effet de converger vers le minimum de la fonction d'erreur plus rapidement du fait qu'elle considère la dérivée seconde de la fonction d'erreur. Il importe également d'éviter que cette optimisation ne s'arrête comme nous l'avons vu, non pas sur le minimum vrai, mais sur un des minima locaux de la fonction d'erreur (figure 3.4). Pour cela, on fait débuter l'algorithme d'optimisation des poids w_i en diverses positions de l'espace des variables d'entrée.

3.8. Conclusion :

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

Chapitre 4

Modélisation neuronale pour la prédiction de la perméabilité

4.1. Introduction

Un nombre considérable des recherches se fait sur les propriétés de transfert de masse dans les différentes structures polymériques. Parmi les corrélations fréquemment utilisées et acceptées, ce sont celles qui relient la perméabilité avec le volume libre des polymères [92] et ce malgré que cette corrélation ne fût pas appliquée à tous les polymères. Une autre méthode de corrélation est celle du Permachor, laquelle est basée sur la contribution des groupes, où certaines valeurs numériques sont attribuées aux groupements chimiques spécifiques présentés dans l'unité répétitive du polymère. Cette corrélation est représentée par une relation linéaire entre la somme de valeurs correspondant à tous les groupements présents dans le polymère, et la perméabilité de certains gaz. Sur les polymères vitreux, Oleg Boldyrev a appliqué son modèle de régression générale [144]. Selon notre recherche bibliographique, une seule méthode décrite par Weslling [9], basée sur l'approche du réseau de neurones, a été publiée pour la prédiction de la perméabilité.

Dans ce travail, nous avons, tout d'abord établi une base de données dans laquelle nous avons collecté à partir de la bibliographie un ensemble de polymères dont les données de perméabilité expérimentales ont étés publiées, puis appliqué le réseau de neurones pour la prédiction de la perméabilité des différents gaz étudiés aux polymères en utilisant des descripteurs moléculaires de ces dernières qui représentent les entrées du réseau de neurone.
Selon le type de descripteurs utilisés, on peut scinder ce chapitre en deux parties :

- Dans la première partie, nous présenterons les étapes de conception d'un modèle neuronal où les entrées sont des descripteurs calculés sur la base de la méthode de contribution des groupes. L'unité répétitive des polymères est décomposée en très petits fragments pour le calcul du coefficient de perméabilité des gaz (O_2, N_2) et des vapeurs condensables (CO_2, CH_4).
- Dans la deuxième partie, les entrées d'un réseau de neurones sont des descripteurs des structures polymériques optimisées, lesquels sont calculés par le logiciel Dragon 5.5. Les polymères collectés dans la base de données sont digitalisés/dessiner la structure des polymères en utilisant trois unités répétitives par le logiciel ChemBioDraw Ultra 12.0.2 sauvegardés sous la forme de fichiers MDL Molfile (*.mol) puis convertis en

format HyperChem (*.HIN) pour être utilisés par le logiciel Hyperchem dans une étape d'optimisation de la structure en 3D. L'optimisation se déroule en deux étapes ; pré optimisation par MM+ (Molecular Mechanics Force Field) puis une optimisation par AM1 (Austin Model 1).

4.2. Polymères collectés et utilisés dans ce travail

Les coefficients de perméabilité expérimentales des polymères, collectés à partir des références ou sites électroniques dans la base de données élaborée comprend des polymères classés en deux grandes familles :

- 118 polymères vitreux comprenant (68 polyimides (PI), 8 polyetherimides (PEI) ,21 polysulfones (PSF) et 21 polyacétylènes et autres polymères vitreux) [5,4 ,145,146,147,148,149,150,151**]**.
- 29 élastomères comprenant (12 Polysiloxanes imides (PSI), 11 Polysiloxanes et 6 Polyuréthanesuréa (PUU)) [152,153,154,155,156,157].

Les valeurs expérimentales de leurs coefficients de perméabilité sont présentées dans le l'annexe 4.1. Les polymères étudiés dans ce travail sont les plus utilisés dans les travaux publiés concernant la perméabilité des gaz et ce à cause de leur importance dans plusieurs industries.

Nous avons unifié les unités pour tous les coefficients de perméabilités collectés dans cette base. Souvent, les coefficients de perméabilité sont collectés à partir de plusieurs publications où la perméabilité est présentée sous différentes unités en (mol/m.s.Pa), ([cm cm^3(STP)]/ (cm^2 s cmHg**))** et l'unité la plus courante le Barrer (1Barrer= 10^{-10} [cm .cm^3(STP)]/ (cm^2 s cmHg)).

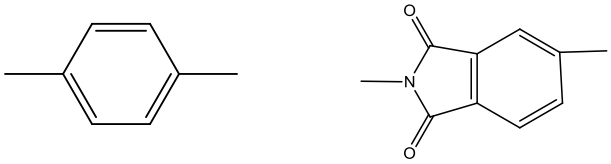
PARTIE 1 :
PREDICTION DE LA PERMEABILITE DES POLYMERES EN UTILISANT LA CONTRIBUTION DU GROUPE

4.3. PARTIE 1 :

4.3.1. Préparation de la base de données (sélection des descripteurs) :

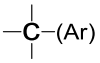
Dans cette partie, nous nous sommes basés sur la méthode de contribution de groupe. Cette méthode est initiée par Salam qui décompose la molécule en petits segments. Chaque segment (ou ces segments) regroupe (ou regroupent) un ensemble de groupements

Exemple d'un segment de Salam :

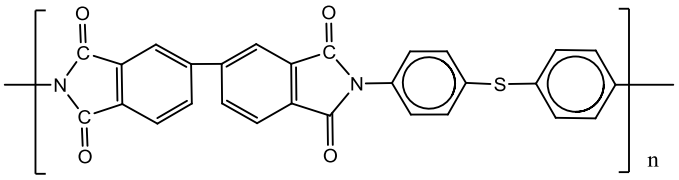


Paul et Park se sont basés sur la même décomposition que celle de Salam. Yampolskii, quant à lui, présente les polymères par des fragments plus petits que ceux de Salam. Il a divisé la structure de l'unité répétitive en un ensemble des groupements. Il a trouvé que c'est une méthode représentative pour toutes les familles des polymères et c'est pour cela que nous avons choisis cette méthode de décomposition de Yampolskii présenté en 1998 [4,158]. On prend les nombres de groupements comme descripteurs de polymère qui constituent les entrées de notre modèle

Tableau 4. 1 : Décomposition de la chaine de polymère.

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

Exemple :



Les descripteurs des BPDA-DADS **:**

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

4.3.2. Outil informatique

Il existe plusieurs langages ou logiciels avec lesquels on peut réaliser un modèle de prédiction basé sur les réseaux de neurones artificiels (RNA) comme : Lazy, e1071, Fortran 77 et Matlab. Dans ce présent travail, le RNA est réalisé avec Matlab vue son utilisation fréquente dans les publications tel que celles de wessling [9], de Mazdak [159] et de Luan [105] d'une part et notre maitrise de ce logiciel d'autre part.

4.3.3. Optimisation et conception du réseau de neurone :

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer de deux bases de données, une base pour effectuer l'apprentissage du réseau et l'autre pour le tester. Notons qu'il n'y a pas de règles pour la détermination de ce partage de manière quantitative. Dans la plupart des cas, le partage résulte souvent d'un compromis rendant compte du nombre de données dont on dispose pour effectuer l'apprentissage.

La base de données expérimentale est établie pour les 21 descripteurs pour différentes structures polymériques. Elle a été divisée au hasard en deux ensembles : un ensemble de formation (apprentissage) et un ensemble de tests, constitués respectivement de 80% et 20% de polymères. Cette sélection a été réalisée de telle manière que les jeux de données destinés à l'apprentissage soient représentatifs pour toutes les familles des polymères et la même chose pour la base du test. Afin de nous assurer la diversité des polymères dans les deux parties de la base, nous avons donc utilisé l'un des répartitions suivantes :

Répartition1 :

Test = 1:5:Q;

Apprentissage = [2:5: Q 3:5: Q 4:5:Q 5:5:Q];

Répartition 2 :

Test = 2:5:Q;

Apprentissage = [1:5: Q 3:5:Q 4:5:Q 5:5:Q];

Répartition 3 :

Test = 3:5:Q;

Apprentissage = [1:5: Q 2:5:Q 4:5:Q 5:5:Q];

Répartition 4 :

Test = 4:5:Q;

Apprentissage = [1:5: Q 2:5:Q 3:5:Q 5:5:Q];

Répartition 5 :

Test = 5:5:Q;

Apprentissage = [1:5: Q 2:5:Q 3:5:Q 5:5:Q];

Où Q représente le nombre des polymères dans la base de données, nous avons choisis la répartition la plus performant.

L'ensemble de la formation a été utilisé pour ajuster les paramètres du modèle tandis que l'ensemble de tests a été utilisé pour tester et valider le pouvoir de prédiction du réseau élaboré. La base de donnée est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (129 ; 18) pour le N_2, (129 ; 18) pour O_2, (144 ; 21) pour CO_2 et (129 ; 20) pour CH_4. Les valeurs des perméabilités utilisées sont mesurées entre 25 et 35 °C. L'objectif majeur de cette partie est de savoir quelle est la meilleure architecture qui peut être capable de traiter la base de données disponible pour la conception et l'optimisation d'un modèle neuronal. Les étapes d'élaboration d'un modèle neuronal par un programme Matlab [160] sont reproduites sur la figure 4.1. L'architecture d'un réseau est optimisée pour minimiser l'erreur quadratique moyenne (REQM) (équation 2.18). En plus de la REQM, la qualité du modèle est évaluée par utilisation du coefficient de corrélation R (équation 2.19) et de coefficient de performance Cp (équation 2. 20).

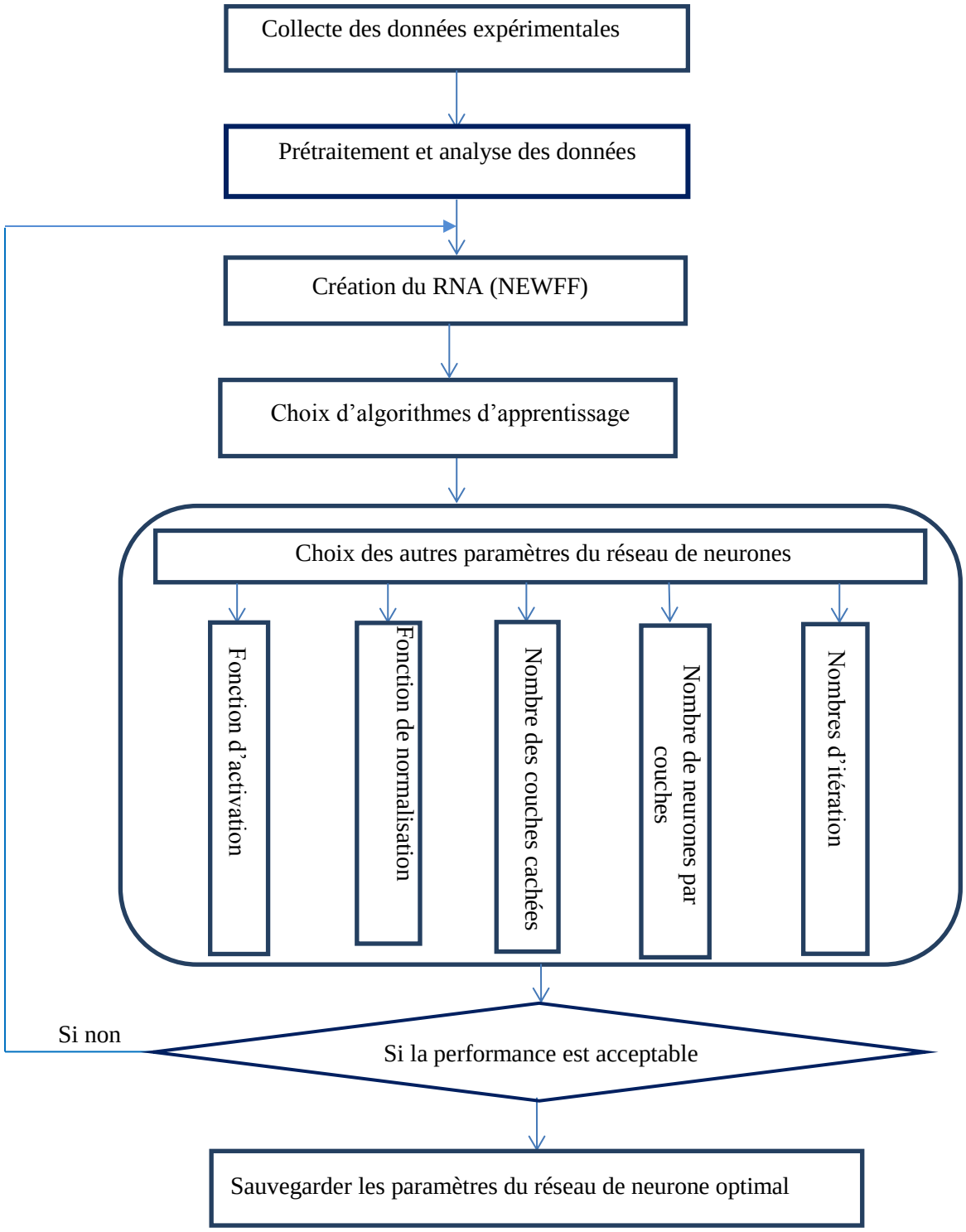


Figure4. 1: Organigramme pour le développement et l'optimisation de l'architecture d'un RNFF.

La sélection de tous les paramètres qui ont été décrits précédemment est déterminée par tâtonnement [161 -162]. Deux étapes ont été suivies : la première consiste à tester les paramètres fondamentaux tels que l'algorithme d'apprentissage. La deuxième partie est

consacrée à l'étude de l'effet de la fonction d'activation, de quelques fonctions de normalisation et de l'effet du nombre de neurones /nombre des couches cachées. Nous citerons comme exemple de sélection, celui relatif à l'azote (N_2).

A. Effet de l'algorithme d'apprentissage

Le choix de l'algorithme d'apprentissage est une étape importante et compliquée. Pour suivre l'effet de la variation de l'algorithme d'apprentissage, on utilise plusieurs algorithmes qui sont cités dans le tableau 4.3.

Tableau 4. 2: Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisés.

L'algorithme	Code Matlab	Acronyme
Levenberg-Marguardt	Train LM	LM
Scaledconjugate Gradient	Train SCG	SCG
Régularisation bayesienne	Train BR	BR
Resilient Back propagation	Train RP	RP
BFGC quassi-Newton	Train BFG	BFG

Les résultats d'apprentissage sont représentés sur la figure 4.2. Huit essais ont été employées pour les cinq algorithmes. On constate que l'algorithme d'apprentissage qui donne la meilleure performance en termes de la REQM minimale est l'algorithme de Levenberg-Marguardt (LM).

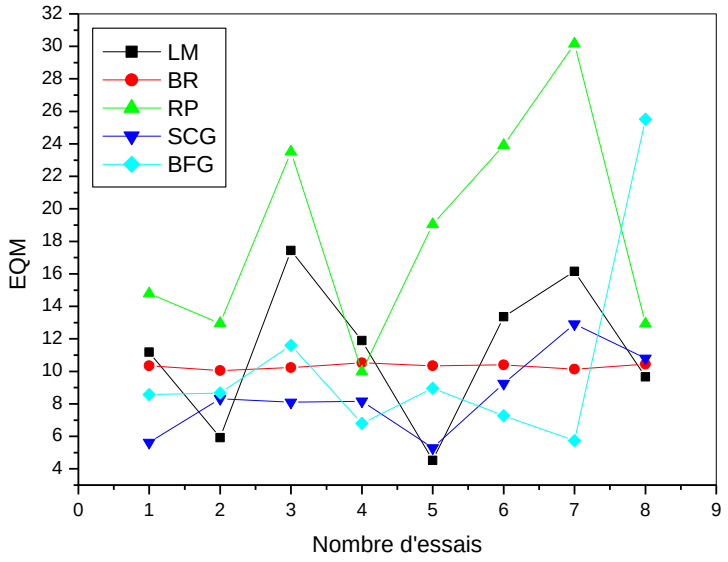


Figure4. 2: Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes de la REQM.

B. Effet de la fonction d'activation

Pour trouver la fonction d'activation pour la couche cachée qui donne une erreur quadratique moyenne minimale, deux fonctions d'activation ont été appliquées (logsig et tansig). La figure 4.3 présente la variation de l'erreur quadratique moyenne (REQM) pour le test des deux fonctions d'activation.

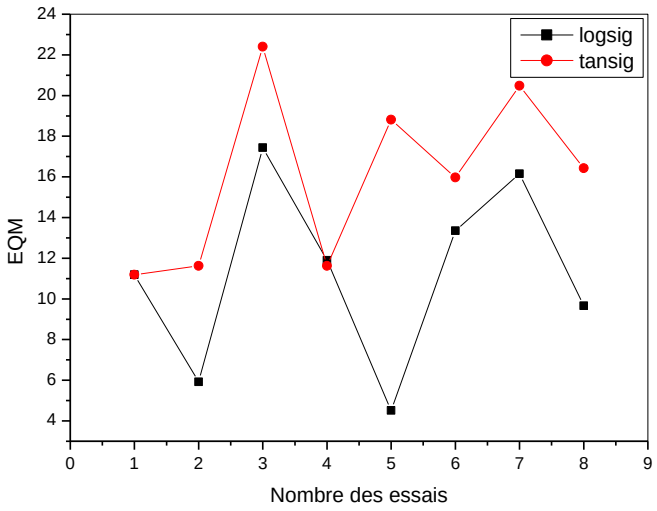


Figure4. 3: Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones.

La fonction d'activation qui a été choisie pour les couches cachées est log- Sigmoïde et la fonction identité purelin pour la couche de sortie. Ces deux paramètres sont très utilisés pour les réseaux de neurones de type MLP [163 ,164,165].

C. Effet de la normalisation :

La normalisation devient dans la plupart des cas une exigence pour la matrice des entrées, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïde dans les modélisations statiques. De plus, la normalisation accélère la convergence du réseau pendant l'apprentissage et augmente son efficacité de généralisation [152].

Vue la grande différence qui existe entre les valeurs des entrées de notre système [P_{min}=0.0096, P_{max}=1020], nous avons procédé à une normalisation primaire des entrées avant de réaliser une normalisation par les fonctions disponibles dans MATLAB. Une étude de leurs effets sur la performance du modèle neuronal a été accomplie. La normalisation est réalisée par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd [166]. Ces fonctions suivent les formules illustrées dans le Tableau 4.4 ci-dessous.

Tableau 4. 3: Les algorithmes de normalisation. Méthode de prétraitement

	Code en matlab	**L'algorithme**
Méthode des minimales et des maximales (MMM)	mapminmx	$y = y_{min} + (y_{max} - y_{min}) * \frac{(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})}$
Méthode de la moyenne et de la déviation standard (MMDS).	mapstd	$y = y_{moy} + (x - x_{moy}) * \left(\frac{y_{std}}{x_{std}}\right)$

Où y : est la valeur normalisée

X : est la valeur originale

Std : Écart type pour chaque rangée de Y où X.

L'effet de normalisation sur la convergence du modèle neuronale est représenté sur la figure 4.4. Cette dernière montre que la méthode MSDM a un effet très remarquable sur les performances d'un réseau de neurones en termes d'erreur quadratique moyenne (REQM).

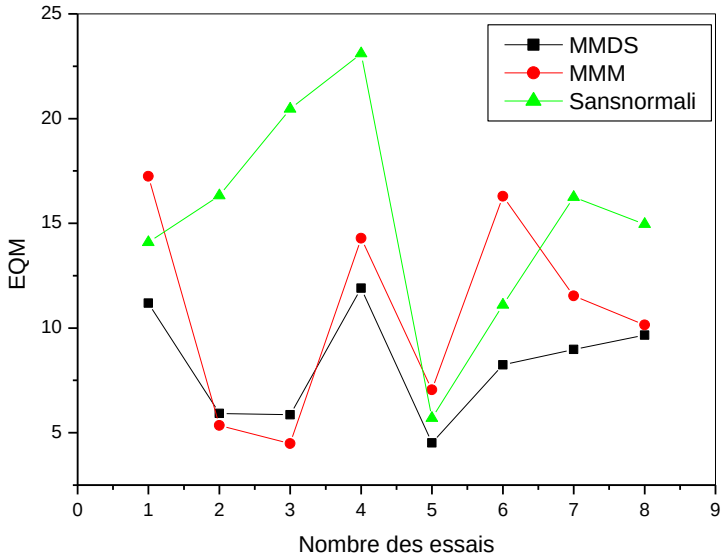


Figure4. 4: Effet des méthodes de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes de la REQM.

D. Effet du nombre de neurones :

En commençant par le réseau de neurones avec une seule couche cachée, le nombre de neurones a été varié de 1 à 25. Il a été constaté que le RNA avec 12 neurones dans la couche cachée, nous permet d'obtenir une REQM minimale, mais ce n'est pas suffisant d'où la nécessité d'ajouter une deuxième couche cachée.

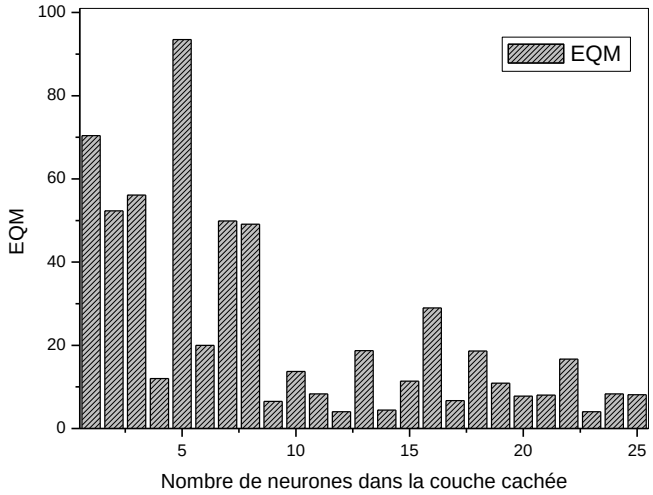


Figure4. 5: Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones.

E. Effet du nombre de couches cachées :

La structure du réseau de neurones a été modifiée en intégrant une deuxième couche cachée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.6. Où on remarque une amélioration au niveau de l'erreur quadratique moyenne.

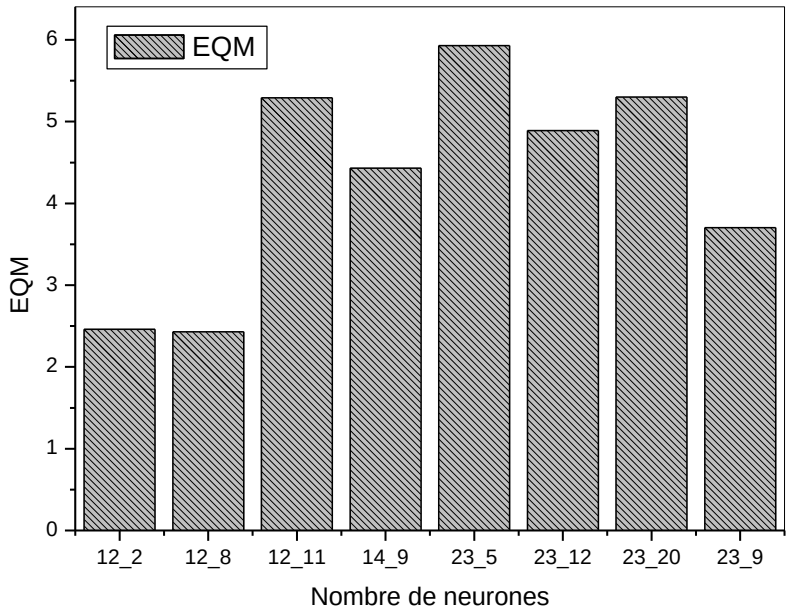


Figure4. 6: Performance du réseau de neurones à deux couches cachées en termes de la REQM minimale.

La structure du réseau de neurones a encore a été modifiée en intégrant une troisième couche cachée. Le meilleur résultat obtenu avec l'architecture de [12 8 6 1] donne une REQM de 2.29

4.3.4. Résultats et discussion

4.3.4.1. Résultats d'optimisation

Une fois que l'apprentissage est réalisé, les réseaux sont testés sur de nouveaux jeux d'entrée/sortie qui forment la base de généralisation. Cette étape permet de vérifier le comportement des réseaux sur des cas de polymères non utilisés dans la base d'apprentissage. Un nombre considérable d'essais et de temps de calcul a été investi dans l'optimisation de la topologie du réseau pour chaque gaz. La comparaison des valeurs expérimentales et prédites des coefficients de perméabilité montre une bonne corrélation entre elles. L'architecture optimale du réseau obtenu pour chacun des gaz utilisés est présentée dans le Tableau 4.5.

Tableau 4. 4: Structure des réseaux de neurones optimisés.

	Gaz utilisés	N_2	O_2	CO_2	CH_4
1ére couche cachée	Nombre de neurones	12	5	23	23
	Fonction d'activation	Logsig	Tansig	logsig	Tansig
2eme couche cachée	Nombre de neurones	8	-	-	9
	Fonction d'activation	Logsig	-	-	Tansig
3éme couche cachée	Nombre de neurones	6	-	-	-
	Fonction d'activation	Logsig	-	-	-
Couche de sortie	Nombre de neurones	1	1	1	1
	Fonction d'activation	purelin	purelin	purelin	purelin
Algorithme d'apprentissage		Train LM	Train LM	Train RP	Train LM

4.3.4.2. Expressions mathématiques des modèles RNA obtenus

L'architecture du réseau neurones optimisé est représentée schématiquement sur les figures 4.7, 4.8, 4. 9 et 4. 10 ci-dessous.

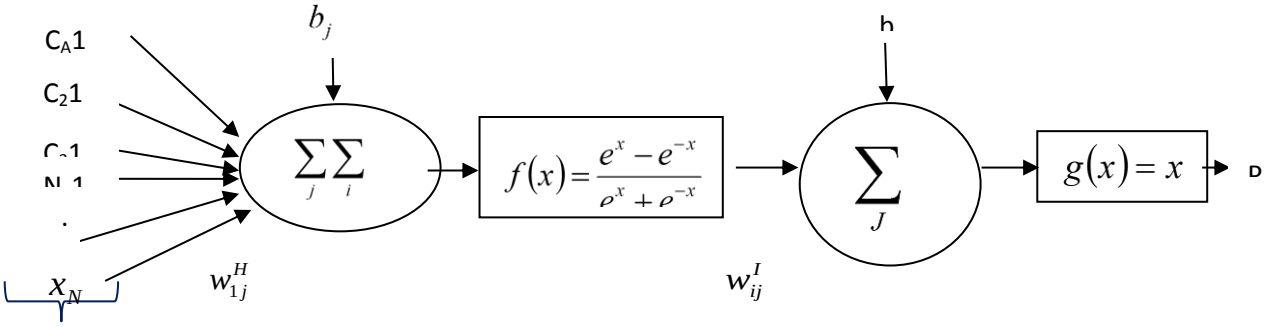


Figure4. 7: Architecture des réseaux de neurones optimisés pour O_2.

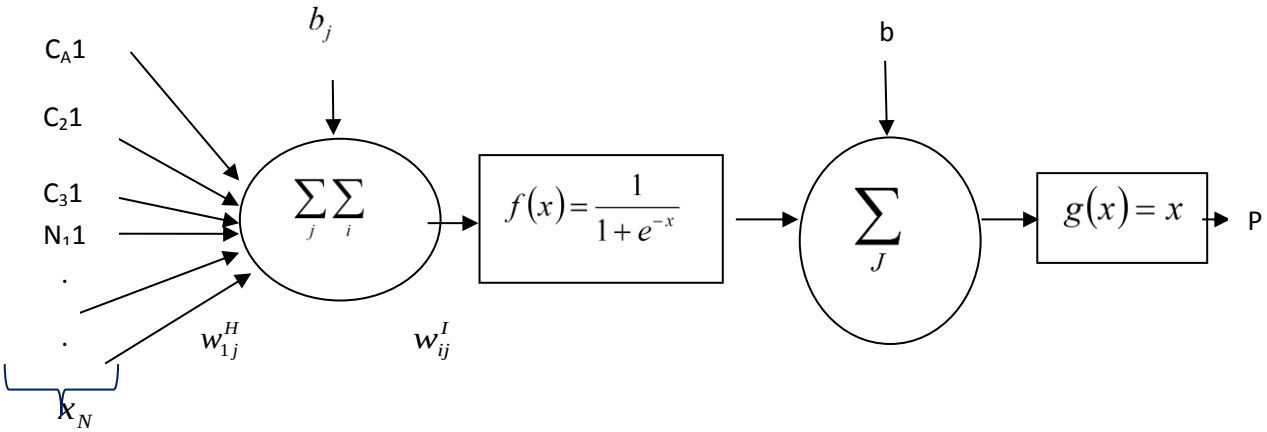


Figure4. 8: Architecture de réseau de neurones optimisé pour CO_2.

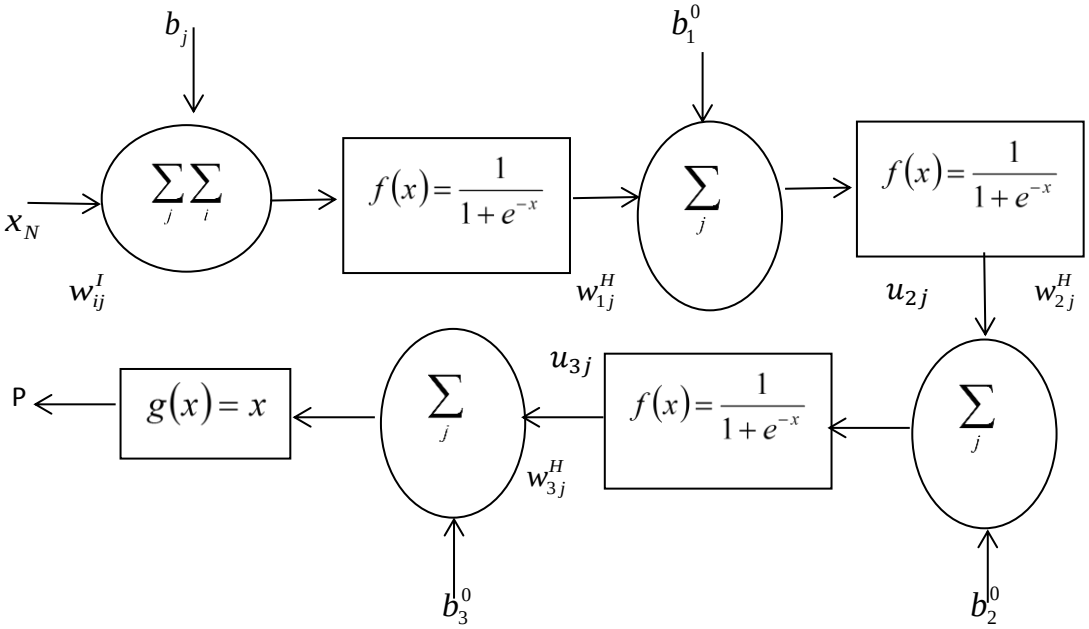


Figure4. 9: Architecture de réseau de neurone optimisé pour N_2**.**

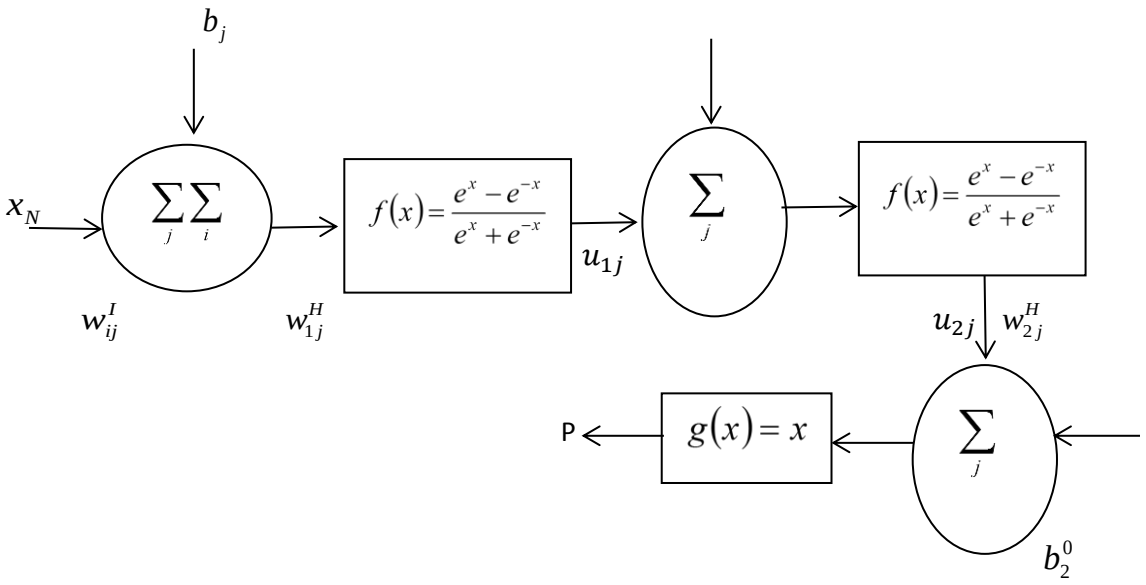


Figure4. 10: Architecture de réseau de neurones optimisé pour CH_4**.**

Les expressions mathématiques des modèles obtenues sont données ci-après :

$$P_{N2} = g\left\{\sum_{j=1}^{6}\left(w_{3j}^H u_{3j} + b_3^0\right)\right\} \quad \textbf{(4. 1)}$$

$$u_{3j} = f\left\{\sum_{j=1}^{8}\left(w_{2j}^H u_{2j} + b_2^0\right)\right\} \quad \textbf{(4. 2)}$$

$$u_{2j} = f\left\{\sum_{j=1}^{12}\left(w_{1j}^{H}u_{1j} + b_1^0\right)\right\} \quad \textbf{(4. 3)}$$

$$u_{1j} = f\left\{\sum_{i=1}^{18}\left(w_{ij}^{I}x_N + b_j\right)\right\} = \left[\frac{1}{1+e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] \quad \textbf{(4. 4)}$$

$$P_{O_2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{5} w_{1j}^{H} f\left[\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}x_N + b_j\right]\right) + b_1^0\right\} = \sum_{j=1}^{5} w_{1j}^{H}\left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] + b_1^0 \quad \textbf{(4. 5)}$$

$$P_{CO_2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{23} w_{1j}^{H} f\left[\sum_{i=1}^{21} w_{ij}^{I}x_N + b_j\right]\right) + b_1^0\right\} = \sum_{j=1}^{23} w_{1j}^{H}\left[\frac{1}{1+e^{-\left(\sum_{i=1}^{21} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] + b_1^0 \quad \textbf{(4. 6)}$$

$$P_{CH4} = g\left\{\sum_{j=1}^{9}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right)\right\} = \sum_{j=1}^{9}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right) \quad \textbf{(4. 7)}$$

$$u_{2j} = f\left\{\sum_{j=1}^{23}\left(w_{1j}^{H}u_{1j} + b_1^0\right)\right\} = \left[\left[\frac{e^{\left(\sum_{j=1}^{23}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)} - e^{-\left(\sum_{j=1}^{23}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)}}{e^{\left(\sum_{j=1}^{23}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)} + e^{-\left(\sum_{j=1}^{23}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)}}\right]\right] \quad \textbf{(4. 8)}$$

$$u_{1j} = f\left\{\sum_{i=1}^{20}\left(w_{ij}^{I}x_N + b_j\right)\right\} = \left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{20} w_{ij}^{I}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{20} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{20} w_{ij}^{I}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{20} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] \quad \textbf{(4. 9)}$$

x_N représentent les entrées

w^I_{ij} représentent les poids qui relient les entrées aux "j" neurones de la couche cachée

bj sont les biais des poids reliant les entrées aux "j" neurones de la couche cachée

w^H_{1j}, w^H_{2j} *et* w^H_{3j} représentent les poids des "j" neurones de la couche cachée allant vers la sortie

b^0_1, b^0_2 *et* b^0_3 *sont* les biais des poids des couches cachées

P est la sortie désirée (la perméabilité dans le cas de notre étude). Les matrices des poids et biais des réseaux optimisés pour l'O_2, CO_2, CH_4 et N_2 sont présentés dans l'annexe 4.2.

4.3.4.3. Utilisation des modèles obtenus pour la prédiction

Dans cette partie, nous avons voulu tester, une fois de plus, les performances du modèle neuronal optimisé exprimé par les équations mathématiques (4.1 à 4.9). Les valeurs prédites

de la perméabilité sont représentées graphiquement sur la figure 4.11 ci-après et le tableau 4.6 illustre les valeurs de la REQM et Cp (coefficient de performance) des quatre gaz.

Tableau 4. 5: REQM des réseaux obtenus.

	N_2	O_2	CO_2	CH_4
REQM	1.054	2.635	150	2.46
REQM (test)	2.29	5.509	150.679	5.182
Cp	0.0118	0.154	0.0607	0.0075

La représentation graphique entre la sortie désirée et la réponse des réseaux est réalisée par la fonction (Postreg, Matleb), donnant ainsi un coefficient de corrélation R de 0.999, 0.999, 0.984 et 0.999 pour N_2, O_2, CO_2 et CH_4 respectivement. Ces résultats font ressortir la robustesse des modèles neuronaux établis, lesquels peuvent être utilisés pour la prédiction de la perméabilité de différents gaz.

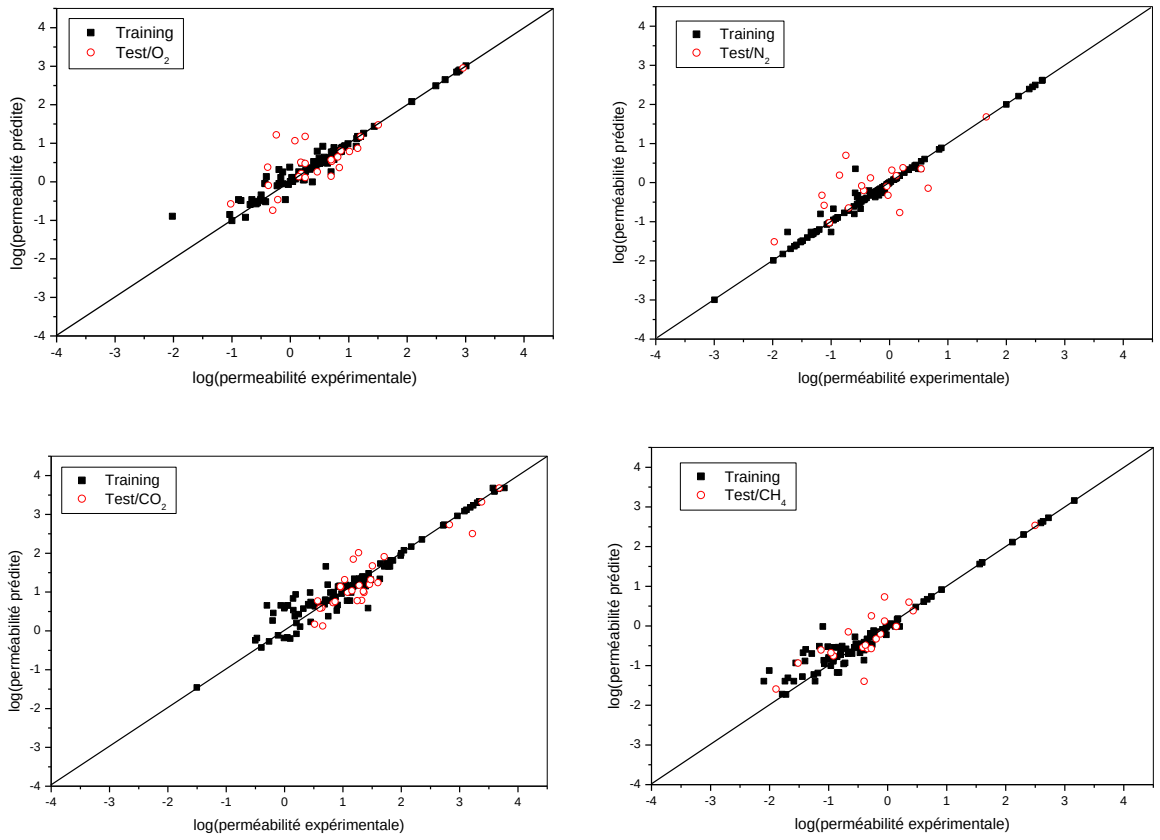


Figure4. 11: Corrélation de la perméabilité expérimentale et estimée (en barrer) respectivement pour N_2, O_2, CH_4 et CO_2.

4.3.5. COMPARAISON AVEC LES TRAVAUX ANTERIEURS

4.3.5.1. Comparaison entre la prédiction par RNA et ceux des modèles de Yampolskii, Paul et Park, et Permachor.

Une comparaison a été faite entre les résultats obtenus dans ce travail (RNA) et ceux prédits par les modèles de Yampolskii, Paul et Park, et Permachor (Salame). Sur la figure 4.12, sont représentées les perméabilités des polymères aux gaz O_2, N_2 et CO_2, CH_4. Il ressort que les résultats obtenus par le modèle RNA sont meilleurs que ceux des trois travaux antérieurs.

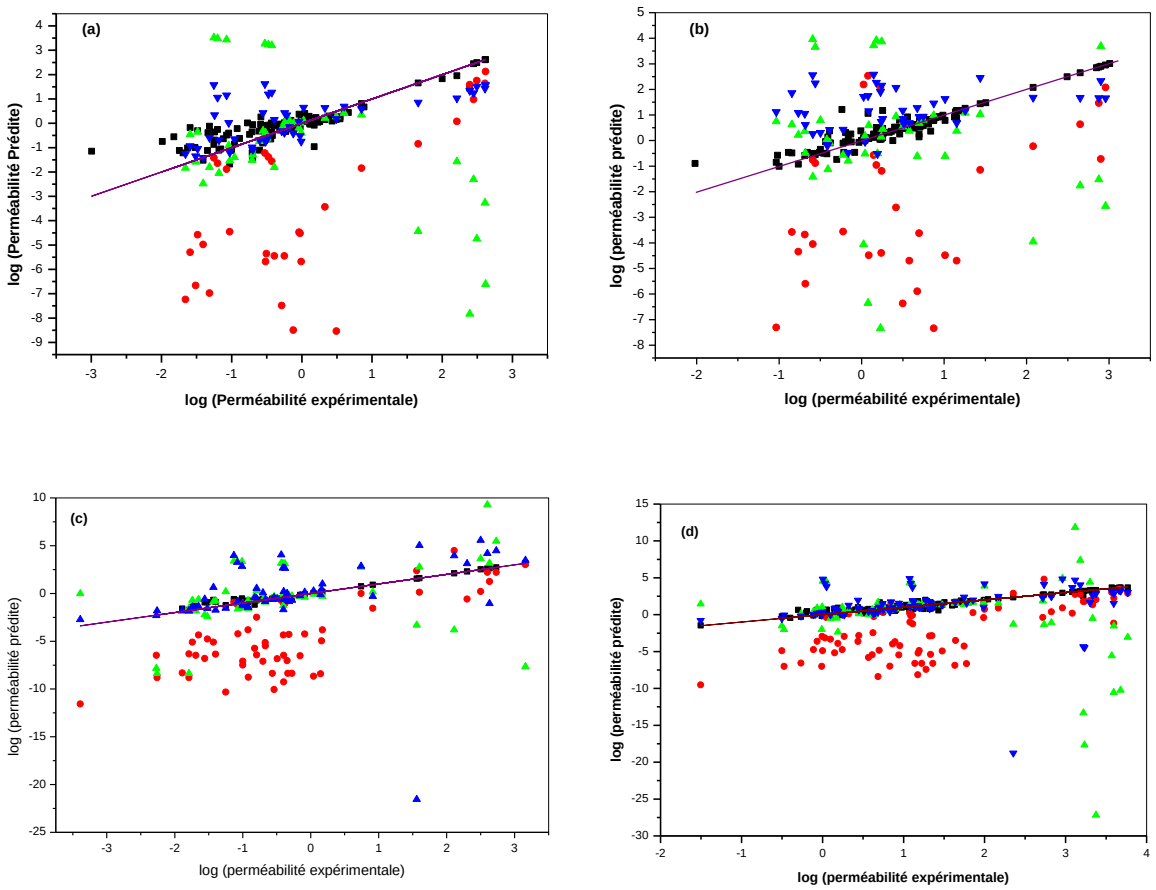


Figure4. 12:Comparaison des résultats des modèles de la perméabilité pour a) N_2; b) O_2; c) CH_4; et d) CO_2. ■RNA, ●Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii

Par ailleurs, le coefficient de régression de nos modèles (RNA) et des modèles élaborés par Yampolskii, Paul et Park, et Permachor (Salame) ont été calculés en utilisant le logiciel Origin version 6.0. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 4.7

Tableau 4. 6: Résultats de régression linéaire pour les 4 modèles.

Gaz utilisés	Paramètres statistiques	Modèle RNA (Notre modèle)	Modèle de Permachor	Modèle de Paul et Park	Modèle de Yampolskii
CH_4	R	**0.983**	0.729	0.431	0.257
	SD	**0.226**	2.628	3.154	3.482
	A	**0.056**	-3.880	0.247	0.151
	B	**0.93**	1.992	1.072	0.658
CO_2	R	**0.957**	0.626	-0.241	0.136
	SD	**0.276**	2.730	5.165	2.78
	A	**0.142**	-4.436	1.722	0.839
	B	**0.910**	1.788	-1.062	0.312
O_2	R	**0.944**	0.403	-0.129	0.323
	SD	**0.262**	2.698	2.370	0.796
	A	**0.103**	-2.983	0.143	1.031
	B	**0.885**	1.015	-0.299	0.267
N_2	R	**0.963**	0.687	-0.548	0.619
	SD	**0.254**	2.334	1.996	0.744
	A	**0.025**	-3.436	-0.829	0.172
	B	**0.944**	1.555	-1.059	0.476

$$Y = A + B * X$$

Les données reportées sur le tableau 4.6 montrent que le modèle RNA élaboré dans ce présent travail sont plus performants que ceux des travaux antérieurs, et ce pour tous les gaz utilisés. En effet, les coefficients de corrélation de nos modèles se situent dans l'intervalle 0.944-0.983, alors que ceux des autres travaux ne dépassent pas 0.729.

Il en est de même pour l'écart-type (SD). Pour la régression linéaire, les coefficients A de notre modèle ont les plus petites valeurs ou des valeurs proches de celles des autres travaux. Les coefficients B, qui devraient logiquement être aussi proches que possible de la valeur 1, sont toujours positifs et plus proches de 1 que tous les autres modèles de comparaison. Ces résultats laissent supposer que le modèle que nous avons établi sont meilleurs que les modèles précédents.

4.3.5.2. Modèle RNA et la relation perméabilité-microstructure de polymère

Il est très intéressant de vérifier la concordance des résultats des prédictions avec les rapports bien connus de structure-propriété rapportés pour les polyimides et autres polymères. Les effets sur la perméabilité expérimentale et prédite, de la méthylation dans des fragments phénylène et la présence ou l'absence des différents groupements chimiques sont présentés dans le Tableau 4.7. Une augmentation de la perméabilité avec le degré de méthylation est observée pour tous les gaz pour les polyimides et les polycarbonates (DMPSF, PSF, PI-1, PI-2, PC, TMPC). D'autre part, la substitution de diméthyle réduit considérablement la perméabilité au gaz si on compare la perméabilité de DMPSF à celle du PSF car le FFV dans le DMPSF est inférieur à celui du PSF [167].

Les propriétés de transport de gaz du polymère sont également influencées par la nature des groupes de liaison en raison de leur effet sur la mobilité de la chaîne de polymère. Les effets de la nature chimique des groupes de liaison dans les polymères avec des squelettes aromatiques ont attiré beaucoup d'attentions. Les liaisons qui ont de faibles barrières énergétiques pour les rotations de liaisons intersegmentaires, telles que —O— et —CH_2—, facilitent typiquement le mouvement de torsion dans le squelette du polymère, ce qui réduit la rigidité de la chaîne. En augmentant le mouvement de rotation / torsion des segments de polymère, la perméabilité aux gaz augmente souvent.

La comparaison effectuée sur (6FDA-ODA, PI-9, PI-10) et (BPDA-HFBAPP, BPDA-BPPS, BPDA-DADM) et (PSF-F, HFPSF) montrent une augmentation constante de la perméabilité expérimentale et un bon accord avec les valeurs prédites, en particulier pour N_2 et O_2, avec un ordre connu de groupe de liaison de -CH2-, -O-, -C (CH3) - et -C (CF3) - respectivement.

La substitution des halogènes (c'est-à-dire Cl, Br) introduit des groupes polaires supplémentaires dans le polymère, ce qui a provoqué une réduction de la mobilité de la chaîne. La substitution halogène a également réduit la fraction de volume libre FFV. La perte de la mobilité de la chaîne dans les polycarbonates tétra substitués par les halogènes ont réduit la perméabilité expérimentale et prédite presque pour tous les gaz.

Tableau 4.7: Perméabilité expérimentale et prédite des polymères aromatiques avec différents degrés de méthylation et groupes de liaison.

Polymère	Perméabilité (Barrer)						Ref
	N_2		**CH_4**		**O_2**		
	Exp	**Pred**	**Exp**	**Pred**	**Exp**	**Pred**	
6FDA_ODA	0.83	0.544	0.380	0.450	4.340	3.040	[4]
BPDA_BAPP	0.094	0.0938	0.0846	0.415	0.596	0.789	[7]
BPDA_DADM	0.030	0.0302	0.0205	0.374	0.208	-3.781	[7]
BPDA_HFBAPP	0.305	0.305	0.216	0.466	1.67	1.115	[7]
DMPSF	0.091	0.091	0.070	0.796	0.64	2.070	[4]
HFPSF	0.670	0.670	0.550	0.546	3.40	3.550	[4]
PSF	0.250	0.158	0.250	0.552	1.400	1.360	[4]
PSF_F	0.200	0.224	0.190	0.492	1.100	1.110	[4]
PC	0.380	0.380	0.360	2.490	1.600	1.540	[4]
TMPC	1.100	2.070	0.890	1.650	5.600	7.700	[4]
TBPC	0.200	0.200	0.120	2.070	1.500	1.460	[4]
TCPC	0.360	0.360	0.220	3.830	2.300	2.300	[4]
PI_10	3.500	2.250	1.400	0.510	16.000	14.980	[5]
PI_2	2.700	2.700	1.100	0.620	13.400	8.350	[5]
PI_9	1.300	1.320	0.700	0.480	6.240	6.240	[5]

4.2.7.1 Comparaison des valeurs prédites des polymères vitreux et élastomères avec celles de la littérature

Dans une deuxième analyse, nous avons comparé nos résultats de prédiction avec ceux rapportés dans la littérature séparément pour chaque classe de polymères, à savoir les polymères vitreux et les élastomères. Les résultats expérimentaux pour chaque gaz sont présentés dans la figure 4.12 et comparés aux perméabilités prédites obtenues avec les trois modèles de la littérature et le modèle RNA proposé. Cette comparaison a montré une estimation acceptable avec la présence de certains points sous-estimés ou surestimés.

Il met également en évidence des résultats remarquables : Parmi les modèles de prévision étudiés, le modèle de Yampolskii était le plus fiable dans la prédiction de la perméabilité des polymères vitreux pour les gaz condensables. Quels que soient les

polymères, le modèle de Salam fournit la meilleure prédiction pour O_2. Dans le cas des polyimides, il est préférable d'utiliser le modèle de Paul et Park pour la perméabilité de N_2 puisque la majorité des polymères utilisés faisaient partie de la base de données de Paul et Park. Pour les polymères élastomères, la perméabilité de N_2 est mieux prédite par le modèle de Salame.

Une comparaison des résultats de ces trois modèles avec ceux de notre modèle, représentés sur les figures 4.13 à 4.16, montre que les meilleurs résultats pour les élastomères sont obtenus avec les modèles de RNA pour CH_4, O_2, N_2 et CO_2. En ce qui concerne le gaz N_2, les résultats de prédiction basés sur le Permachor étaient très proches de ceux des modèles RNA pour les élastomères. Par conséquent, pour toutes les différentes familles de polymères étudiés, le modèle développé par le RNA permet d'obtenir toujours les meilleures prédictions.

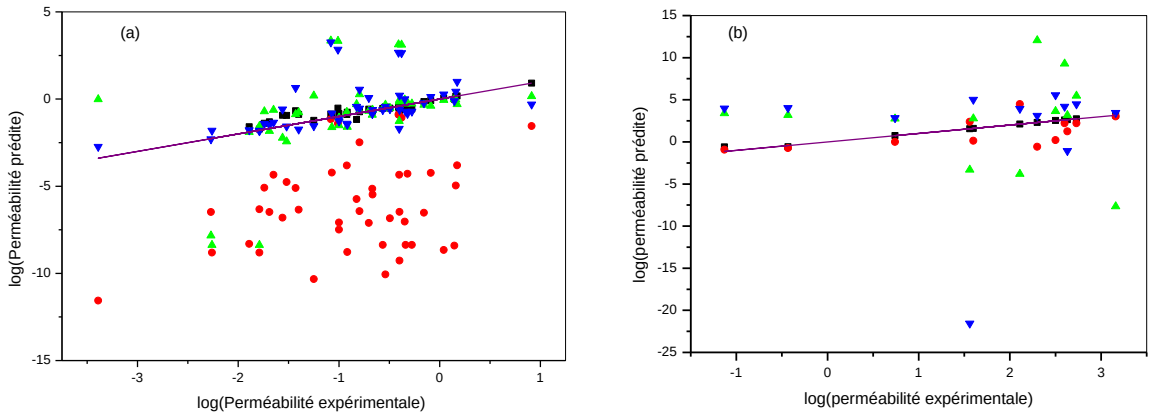


Figure4. 13:Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des Polymères vitreux (a) et élastomère(b) au CH_4 obtenues par les 4 modèles. ■RNA, ● Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii

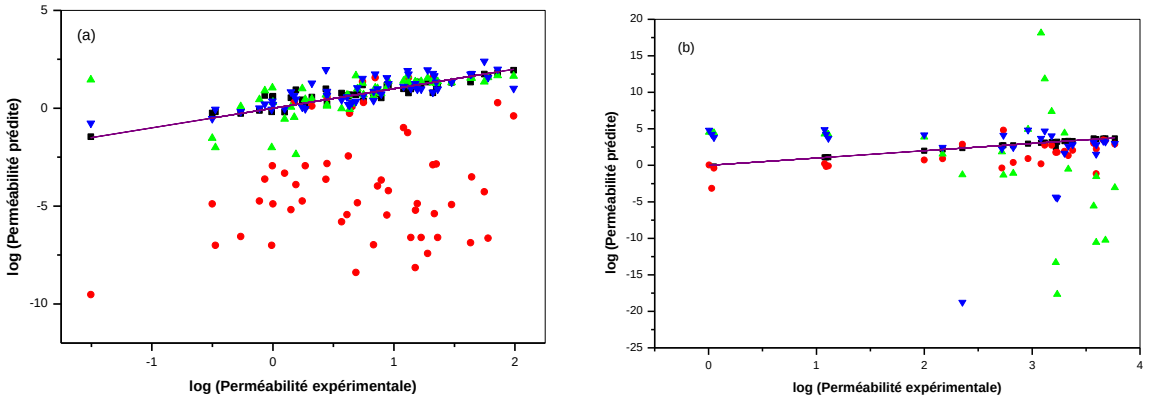


Figure4. 14: Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des Polymères vitreux (a) et élastomère(b) au CO_2 obtenues par les 4 modèles ■RNA, ● Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii .

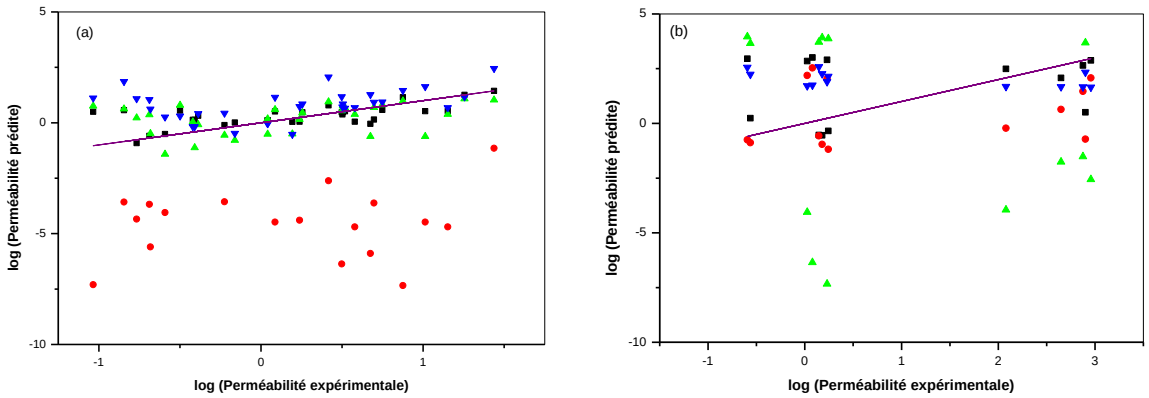


Figure4. 15: Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des Polymères vitreux (a) et élastomère(b) au O_2 obtenues par les 4 modèles. . ■RNA, ● Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii

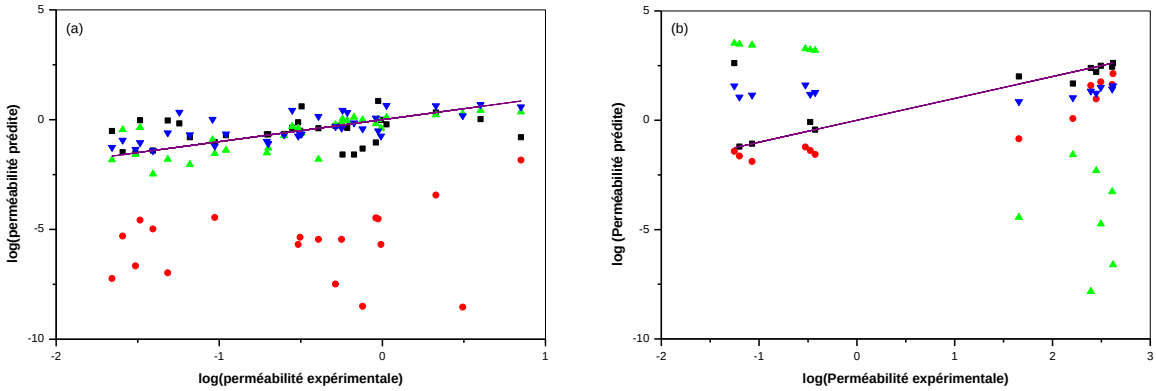


Figure4. 16:Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites des perméabilités des Polymères vitreux (a) et élastomère(b) au N_2obtenues par les 4 modèles.■RNA, ● Permachor, ▲Paul et Park, ▼Yampolskii

La différence observée entre les perméabilités expérimentales et prédites des polymères vitreux pour CO_2 est due aux fortes interactions existantes entre les gaz condensables et les polymères.

En dépit de la limite observée du modèle RNA établi, qui consiste en des valeurs similaires de perméabilité prédites pour des polymères synthétisés à partir d'isomères ou de monomères avec des variations subtiles (6FDA-BAHF et 6FDA-6FpDA; 6FDA-6FmDA et 6FDA-m-PDA ou 6FDA-6FpDA et PMDA-3BDAF et PMDA-4BDAF ou PMDA-BAPHF), elle présente des valeurs de la REQM de 1.054, 2.635, 150 et 2.46 pour N_2, O_2, CO_2 et CH_4, respectivement). Toutes ces comparaisons ont montré la fiabilité des modèles développés pour la prédiction de la perméabilité. La corrélation peut également être exprimée par le facteur de performance Cp (équation 2.20) avec des valeurs de 0.0075, 0.06, 0.011et 0.0154 pour CH_4, CO_2, N_2 et O_2, respectivement, qui sont toutes inférieures à la valeur de 0,77 obtenue par Wessling pour la corrélation de perméabilité au CO_2. Selon Wessling, le réseau neuronal fonctionne de façon prédictive si le facteur C est inférieur à 1.

L'analyse des précédentes comparaisons permet aussi de mettre en relief la difficulté de déterminer expérimentalement le coefficient de perméabilité, en particulier pour les polymères à faible perméabilité. Cette constatation est clairement illustrée à la figure 4.11, qui montre que le modèle RNA donne de bons résultats de prédiction pour tous les polymères dotés d'une perméabilité aux gaz élevée, tels que les élastomères. Cependant, les prédictions pour les polymères à faible perméabilité (polymère vitreux) donnent des écarts. Nous pensons

que cela est dû en grande partie à des erreurs commises lors de la détermination expérimentale de la perméabilité et des difficultés rencontrées dans sa mesure du fait, par exemple, de l'historique du traitement thermique (recuit), de l'étendue de la structure cristalline et de la quantité de résidus Solvant pris au piège. Nos résultats indiquent que ces facteurs ont besoin d'autres descripteurs de structure à prendre en compte.

PARTIE 2 :
PREDICTION DE LA PERMEABILITE DES POLYMERES PAR UTILISATION LA MÉTHODE QSPR

4.4. PARTIE 2 :

Dans cette partie, on a appliqué une technique QSPR pour modéliser la prédiction de la perméabilité des molécules des masses moléculaires élevées. Pour ce faire, nous avons suivi le processus usuel du modèle QSPR :

- ✓ La préparation des données, qui comprend :
  - La collecte et le nettoyage de données,
  - L'optimisation des molécules,
  - Le calcul de descripteurs moléculaires pour les polymères ciblés et
  - Le prétraitement de la base de données.
- ✓ Développement du modèle, qui permet l'établissement de relations statistiquement significatives entre la propriété ciblée (perméabilité des polymères) et les valeurs des descripteurs.

4.4.1. Préparation de la base de données

Les valeurs de la perméabilité des polymères aux différents gaz étudiés sont présentés dans la partie 1 (Annexe 4.1) sont élargies et correspondent ainsi aux intervalles O_2 [P_{min}=0.0041, Pmax=9000], N_2 [P_{min}=0.00101, Pmax=6600], CO_2 [P_{min}=0.0313, Pmax=18000] et CH_4 [P_{min}=0.000412, Pmax=15000].

4.4.2. L'optimisation de la structure entière

La présentation des polymères se fait par une structure trimère (trois unités répétitives successives) où les extrémités sont occupées par des hydrogènes [168]. Les structures polymériques sont tracées par Chem Bio Draw Ultra [169]. La figure 4.17 présente un exemple de trois unités répétitives.

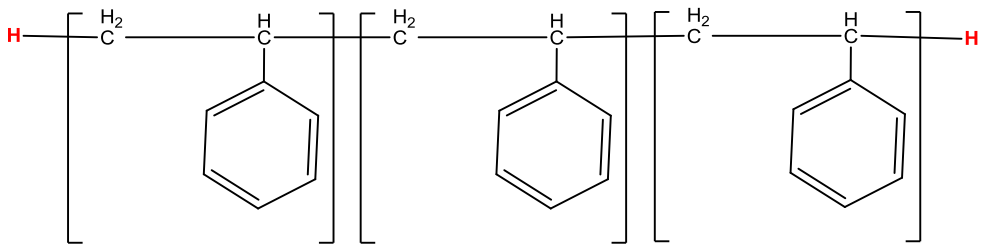


Figure4. 17:Exemple de structure trimère (polyetyrene)

Les molécules ont été optimisées avec HyperChem 8.0.7 [170], afin de trouver des conformations énergétiquement stables (celles avec les plus faibles énergies) qui imitent la géométrie adoptée par la partie d'un polymère due à des forces intramoléculaires. Dans un premier temps, les structures ont été pré-optimisées avec la procédure de la mécanique moléculaire de la force (MM +); Les géométries résultantes ont été affinées à l'aide de la mécanique quantique en utilisant l'algorithme de Polak-Ribière et d'une limite de gradient de 0,01 $kcal^{-1}$ mol^{-1} à l'aide de la méthode AM1 (Austin Model 1) [154,171].

4.4.3. Génération des descripteurs moléculaires

Un ensemble de 3224 descripteurs a été calculé en considérant l'ensemble du trimère en utilisant le logiciel Dragon 5.5 [172]**.** Ces descripteurs sont classés comme : (a) constitutionel descriptors; (b) topological descriptors; (c) walk and path counts; (d) connectivity indices; (e) information indices; (f) 2D autocorrelations; (g) edge adjacency indices; (h) Burden eigenvalue descriptors; (i) topological charge indices; (j) eigenvalue-based indices; (k) Randic molecular profiles; (l) geometrical descriptors; (m) RDF descriptors; (n) 3D-MoRSE descriptors; (o) WHIM descriptors; (p) GETAWAY descriptors; (q) functional group counts; (r) atom-centered fragments; (s) charge descriptors; and (t) molecular properties ; (u)2D binary fingerprints; (v)2D frequency fingerprints. Le résultat du calcul des descripteurs moléculaires par DRAGON est représenté dans le tableau 4.8

Tableau 4.8: Résultats de calcul des descripteurs moléculaires.

blocs de descripteurs	**Nombre de descripteurs par bloc**	**blocs de descripteurs**	**Nombre de descripteurs par bloc**
Descripteurs 0D		**Descripteurs 1D**	
Constitutionnel descriptors	48	Functional group counts	154
Descripteurs 2D		Atom-centred fragments	120
Walk and path counts	47	**Descripteurs3D**	

Information indices	47	Randic molecular profiles	41
Edge adjacency indices	107	Geometrical descriptors	74
Topological charge indices	21	RDF descriptors	150
2D binary fingerprints	780	3D-morse descriptors	160
Topological descriptors	119	WHIM descriptors	99
Connectivity indices	33	GETAWAY descriptors	197
2D autocorrelations	96	**Autre descripteurs**	
Burden eigenvalue descriptors	64	Charge descriptors	14
Eigenvalue-based indices	44	Molecular properties	29
2D frequency fingerprints	780		

4.4.4. Prétraitement de la base de données des descripteurs

Après les calculs des descripteurs, une matrice de 144*3224 est obtenue, si on compte le coefficient de perméabilité. Cette base nécessite un nettoyage puisqu'elle contient des valeurs redondantes ou des valeurs insignifiantes [173]. Ce nettoyage a lieu comme suit [174]:

- on élimine les descripteurs invariants (les colonnes constantes).
- tous les descripteurs ayant plus de 75% de valeurs identiques sont supprimés
-tout descripteur ayant un RSD (Relative standard déviation) <0.05 est supprimé [173].

Après le traitement précédent, on obtient une matrice de 144*1399. Cette dernière présente une dimension de variables trop importante par rapport au nombre d'exemples

(polymères) de la base d'apprentissage, d'où le risque d'un surapprentissage et l'incapacité de prédire la grandeur modélisée sur de nouvelles observations.

Il faudrait alors procéder à une réduction de la dimension de l'espace des variables (descripteurs) du modèle avec l'élimination des entrées qui n'ont pas ou possèdent peu d'influence sur la sortie (perméabilité). Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont été testées :

- l'analyse en composantes principales (PCA)
- Des méthodes basées sur la régression des moindres carrés partiels (PLS) notamment
    - ✓ Un- informative Variable Elimination (PLSUVE),
    - ✓ Variable Combination population Analysis for Variable selection (VCPA) et
    - ✓ Iteratively Retaining Informative Variables (IRIV).
- une autre méthode qui fait une combinaison entre PLS et les algorithmes génétiques : c'est GENPLS.

4.4.5. Résultats de réduction des variables

Afin d'évaluer la performance des méthodes de sélection des variables, on a appliqué les cinq méthodes mentionnées au chapitre II sur les quatre gaz (O_2, N_2, CO_2, CH_4). Les étapes suivies sont les suivantes :

Dans une première étape, les méthodes de sélection de variables en plusieurs essais ont été appliquées afin de sélectionner l'ensemble des descripteurs qui donne la plus basse erreur quadratique de la validation croisée RMSECV pour chaque méthode (les méthodes mentionnées dans le chapitre 2). Dans une deuxième étape, les meilleurs ensembles obtenus sont rigoureusement évalués par un réseau de neurones.

Pour bien montrer l'influence du type de variables utilisées dans la modélisation, nous avons tout d'abord fixé l'architecture du RNA, puis nous avons fait varier le nombre de variables d'entrées qui représente le nombre de neurones de la couche d'entrée en déterminant à chaque fois l'erreur correspondante à cet ensemble de variables jusqu'à l'obtention de l'erreur minimale pour un ensemble des variables considérées.

Donc la configuration du réseau utilisé sera comme suit :

- Algorithme d'apprentissage : trainlm ;
- Nombre de neurones dans la couche d'entrée : selon les variables ;
- Nombre de neurones dans la couche cachée : 17
- 1 seul neurone dans la couche de sortie ;

 La fonction de transfert « logsig » a été adoptée pour la couche cachée et la fonction « purelin » pour la couche de sortie [175,176].

Le tableau 4.9 illustre les meilleurs résultats obtenus en termes de l'erreur quadratique moyenne pour chaque gaz où les valeurs colorées dans chaque ligne sont les méthodes sélectionnées qui donne de meilleurs résultats avec le nombre des descripteurs correspondants

Tableau 4.9: les résultats de réduction de nombres des variables

	PCA	**GENPLS**	**PLSUVE**	**IRIV**	**VCPA**	**Nombre des descripteurs**
CH_4	6.23	24.42	6.89	57.44	20.02	34
CO_2	32.92	287.12	22.39	33.87	237	44
O_2	20	33	20	9.35	8.37	10
N_2	38	4	7	90	59	12

Les descripteurs obtenus après l'étape de réductions pour les 4 gaz sont donnés sur le tableau 4.10 ci-dessous

Tableau 4.10 : Signification des descripteurs moléculaires utilisés.

Symbole	**Définition**	**Classe**
Descripteurs pour O_2		
PW2	path/walk 2 - Randic shape index	topological descriptors
PW3	path/walk 3 - Randic shape index	topological descriptors
D/Dr06	distance/detour ring index of order 6	topological descriptors
MPC03	molecular path count of order 03	walk and path counts
piPC07	molecular multiple path count of order 07	walk and path counts
piPC08	molecular multiple path count of order 08	walk and path counts
MATS4 m	Moran autocorrelation - lag 4 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
EEig11d	Eigenvalue 11 from edge adj. matrix weighted by dipole moments	edge adjacency indices
VRv2	average Randic-type eigenvector-based index from Van der Waals weighted distance matrix	eigenvalue-based indices
Ds	D total accessibility index / weighted by atomic electrotopological states	WHIM descriptors

Descripteurs pour N_2		
MW	molecular weight	constitutional descriptors
AMW	average molecular weight	constitutional descriptors
Sv	sum of atomic Van der Waals volumes (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Se	sum of atomic Sanderson electronegativity (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Ss	sum of Kier-Hall electrotopological states	constitutional descriptors
Ms	mean electrotopological state	constitutional descriptors
nSK	number of non-H atoms	constitutional descriptors
nBT	number of bonds	constitutional descriptors
SCBO	sum of conventional bond orders (H-depleted)	constitutional descriptors
nAB	number of aromatic bonds	constitutional descriptors
HNar	Narumi harmonic topological index	topological descriptors
TIE	E-state topological parameter	topological descriptors
Descripteurs pour CO_2		
Ss	sum of Kier-Hall electrotopological states	constitutional descriptors
nBO	number of non-H bonds	constitutional descriptors
nDB	number of double bonds	constitutional descriptors
nR05	number of 5-membered rings	constitutional descriptors
nR09	number of 9-membered rings	constitutional descriptors
D/D	distance/detour index	topological descriptors

X1Av	average valence connectivity index chi-1	connectivity indices
X4Av	average valence connectivity index chi-4	connectivity indices
BIC0	bond information content (neighborhood symmetry of 0-order)	information indices
ASP	asphericity	geometrical descriptors
Mor06u	3D-MoRSE - signal 06 / unweighted	3D-MoRSE descriptors
Mor04m	3D-MoRSE - signal 04 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor07m	3D-MoRSE - signal 07 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor08m	3D-MoRSE - signal 08 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor12m	3D-MoRSE - signal 12 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor14m	3D-MoRSE - signal 14 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor17m	3D-MoRSE - signal 17 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor19m	3D-MoRSE - signal 19 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor20m	3D-MoRSE - signal 20 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor25m	3D-MoRSE - signal 25 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor06v	3D-MoRSE - signal 06 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor07v	3D-MoRSE - signal 07 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor08v	3D-MoRSE - signal 08 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor09v	3D-MoRSE - signal 09 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor17v	3D-MoRSE - signal 17 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor06e	3D-MoRSE - signal 06 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	3D-MoRSE descriptors
Mor09e	3D-MoRSE - signal 09 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	3D-MoRSE descriptors
Mor17e	3D-MoRSE - signal 17 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	3D-MoRSE descriptors
Mor04p	3D-MoRSE - signal 04 / weighted by atomic polarizabilities	3D-MoRSE descriptors
Mor14p	3D-MoRSE - signal 14 / weighted by atomic polarizabilities	3D-MoRSE descriptors
Mor17p	3D-MoRSE - signal 17 / weighted by atomic polarizabilities	3D-MoRSE descriptors
RTp+	R maximal index / weighted by atomic polarizabilities	GETAWAY descriptors
nCs	number of total secondary C(sp3)	functional group counts

nCq	number of total quaternary C(sp3)	functional group counts
nCar	number of aromatic C(sp2)	functional group counts
nN(CO)2	number of imides (-thio)	functional group counts
nHAcc	number of acceptor atoms for H-bonds (N,O,F)	functional group counts
C-002	CH2R2	atom-centred fragments
C-013	CRX3	atom-centred fragments
C-025	R--CR--R	atom-centred fragments
O-058	O=	atom-centred fragments
B06[C-N]	presence/absence of C - N at topological distance 06	2D binary fingerprints
F09[C-O]	frequency of C - O at topological distance 09	2D frequency fingerprints
F10[C-O]	frequency of C - O at topological distance 10	2D frequency fingerprints
Descripteurs pour CH_4		
ARR	aromatic ratio	constitutional descriptors
MAXDP	maximal electrotopological positive variation	topological descriptors
X0Av	average valence connectivity index chi-0	connectivity indices
IVDE	mean information content on the vertex degree equality	information indices
SIC0	structural information content (neighborhood symmetry of 0-order)	information indices
JGI2	mean topological charge index of order2	topological charge indices
JGI4	mean topological charge index of order4	topological charge indices
JGI7	mean topological charge index of order7	topological charge indices
SPH	spherosity	geometrical descriptors
RDF035m	Radial Distribution Function - 3.5 / weighted by atomic masses	RDF descriptors
Mor03m	3D-MoRSE - signal 03 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor15m	3D-MoRSE - signal 15 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor16m	3D-MoRSE - signal 16 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor17m	3D-MoRSE - signal 17 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors

Mor20m	3D-MoRSE - signal 20 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor25m	3D-MoRSE - signal 25 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor30m	3D-MoRSE - signal 30 / weighted by atomic masses	3D-MoRSE descriptors
Mor12v	3D-MoRSE - signal 12 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor28v	3D-MoRSE - signal 28 / weighted by atomic Van der Waals volumes	3D-MoRSE descriptors
Mor03p	3D-MoRSE - signal 03 / weighted by atomic polarizabilities	3D-MoRSE descriptors
Mor08p	3D-MoRSE - signal 08 / weighted by atomic polarizabilities	3D-MoRSE descriptors
Mor20p	3D-MoRSE - signal 20 / weighted by atomic polarizabilities	3D-MoRSE descriptors
E2s	2nd component accessibility directional WHIM index / weighted by atomic electrotopological states	WHIM descriptors
H0p	H autocorrelation of lag 0 / weighted by atomic polarizabilities	GETAWAY descriptors
R4u	R autocorrelation of lag 4 / unweighted	GETAWAY descriptors
R5u+	R maximal autocorrelation of lag 5 / unweighted	GETAWAY descriptors
R2m+	R maximal autocorrelation of lag 2 / weighted by atomic masses	GETAWAY descriptors
R6m+	R maximal autocorrelation of lag 6 / weighted by atomic masses	GETAWAY descriptors
R7m+	R maximal autocorrelation of lag 7 / weighted by atomic masses	GETAWAY descriptors
R2e	R autocorrelation of lag 2 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	GETAWAY descriptors
R7p+	R maximal autocorrelation of lag 7 / weighted by atomic polarizabilities	GETAWAY descriptors
Hy	hydrophilic factor	molecular properties
MLOGP	Moriguchi octanol-water partition coeff. (logP)	molecular properties
F06[C-N]	frequency of C - N at topological distance 06	2D frequency fingerprints

4.4.6. Modélisation non-linéaire par RNA

Le meilleur ensemble des variables sélectionnées dans la section précédente est utilisé comme entrée pour un réseau de neurones multicouche pour prédire la perméabilité des polymères aux gaz. Pour ce faire, un programme sous MATLAB (2010) a été utilisé Le réseau obtenu est ajusté par essai /erreur pour obtenir la performance optimale.

L'objectif principal assigné à cette phase de l'étude est de trouver l'architecture du réseau de neurones optimal permettant de prédire la perméabilité des polymères par l'optimisation à la fois de la répartition de la base de données, du nombre de couches cachées,

du nombre de neurones par couche cachée, des fonctions de transfert ainsi que des algorithmes a été faite après de nombreux essais selon l'organigramme de la partie une (figure 4.1).

4.4.7. Résultats et discussion

4.4.7.1 Structures du réseau neuronal optimum obtenu

L'utilisation d'une régression neuronale passe par le choix des paramètres d'entrée et aussi par l'optimisation de l'architecture du réseau de neurones lui-même. L'optimisation à la fois du nombre de couches cachées, du nombre de neurones par couche cachée, des fonctions de transfert ainsi que des algorithmes a été faite après de nombreux essais. La conception du modèle neuronal consiste à évaluer les éléments constitutifs du réseau en fonction de la performance de la modélisation souhaitée. Les performances du modèle sont évaluées, en termes de la racine de l'erreur quadratique moyenne (*REQM*). Le tableau 4.11 résume les différents éléments structurels des réseaux optimaux de modélisation de la perméabilité des polymères.

Tableau 4.11:Structure des réseaux de neurones optimisés.

Gaz utilisés	1ére couche cachée		2eme couche cachée		Couche de sortie		Algorithme d'apprentissage
	Nombre de neurones	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	
N_2	18	Logsig		-	1	purelin	Train BR
O_2	21	Tansig	2	Tansig	1	purelin	Train LM
CO_2	24	Tansig	21	Tansig	1	purelin	Train LM
CH_4	20	Tansig		-	1	purelin	Train BFG

4.4.7.2 Application du réseau de neurones optimal

Une fois l'architecture des réseaux de neurones est connue, nous nous sommes attelés à la prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz. Les résultats obtenus pour les ensembles d'apprentissage et de test sont illustrés sur la figure 4.18 ci-contre.

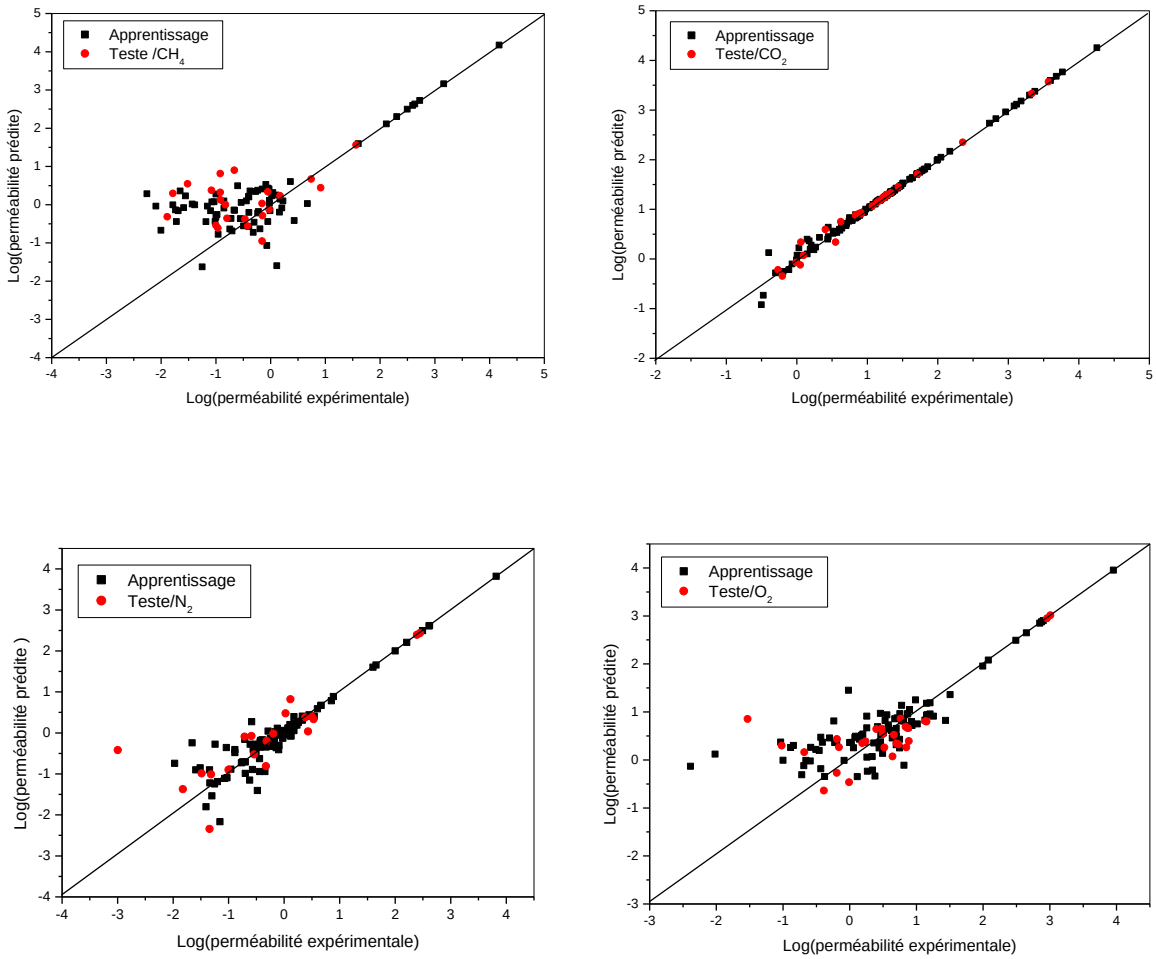


Figure4. 18: Corrélation de la perméabilité expérimentale et estimée (en barrer) respectivement pour CH_4, CO_2, N_2 et O_2.

La figure 4.18 montre une corrélation acceptable entre les valeurs expérimentales et prédites par le modèle. De plus, la qualité du modèle (robustesse et pouvoir prédictif) est estimée par les coefficients caractéristiques reportés par la suite.

Par ailleurs, les résidus pour les valeurs observées dans les ensembles d'apprentissage et de validation ont été déterminés et reproduits sur la figure 4.19 ci-dessous. Pour les quatre gaz, les modèles n'ont pas montré d'erreur proportionnelle et systématique, étant donné que la distribution des résidus des deux côtés de la ligne médiane est aléatoire.

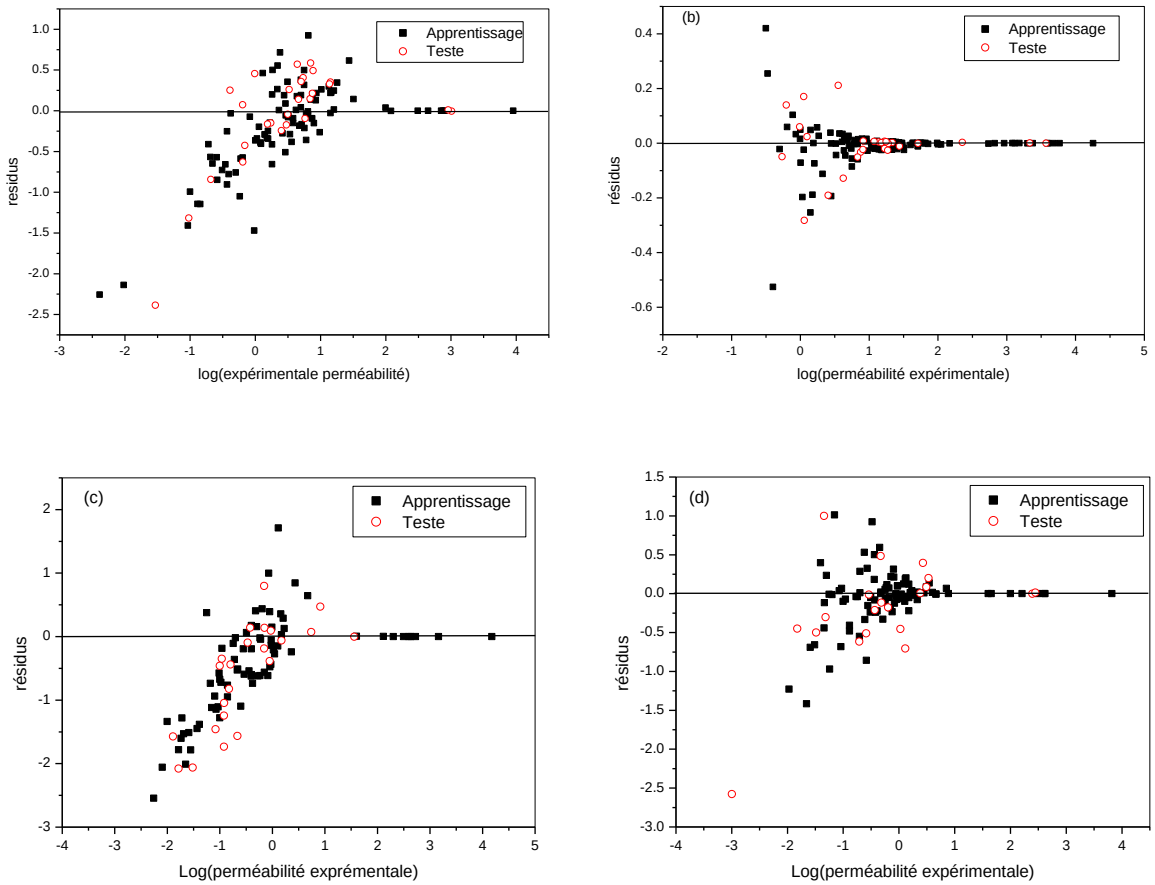


Figure4. 19: Résidus des valeurs de log (perméabilité) obtenus pour les polymères en fonction de log (perméabilité expérimentale) a)O_2 b) CO2 c) CH_4 d) N_2

4.4.7.3 Contribution des descripteurs

L'un des principaux problèmes d'indication que le RNA fonctionne comme des "boîtes noires", est la difficulté d'analyser la contribution de chaque variable indépendante et son influence sur la variable dépendante (la sortie), ce qui signifie qu'il n'est pas possible d'obtenir un type d'information d'un modèle qualifié. Cependant, certaines techniques pour contourner ce problème, a priori, ont été proposées et regroupées sous le nom d'analyse de sensibilité. L'analyse de sensibilité est utilisée pour étudier l'influence des variables d'entrée sur la variable dépendante.

La méthode des poids ‘‘Weights’’ sélectionnée dans cette étude pour déterminer l'importance relative des variables dans un modèle neuronal a été proposée et appliquée par de nombreux auteurs dans plusieurs domaines de recherche [177,178].

La procédure de partitionnement des poids de connexion pour déterminer l'importance relative des différentes entrées a été proposée d'abord par Garson [179] et répétée par Goh [180] puis simplifié par M. Gevrey [178] par les équations suivantes :

$$Q_{ih} = \frac{|W_{ih}|}{\sum_{i=1}^{ni} |W_{ih}|} \qquad \textbf{(4. 10)}$$

$$IR(\%)_i = \frac{\sum_{h=1}^{nh} Q_{ih}}{\sum_{h=1}^{nh} \sum_{i=1}^{ni} Q_{ih}} \qquad \textbf{(4. 21)}$$

Où h est le neurone caché

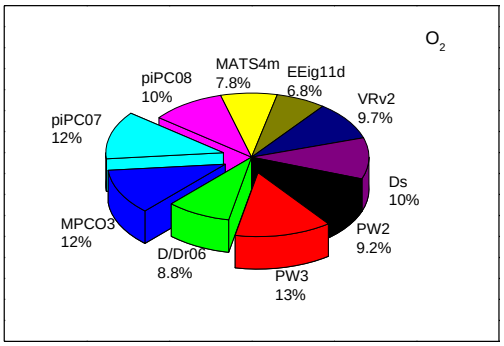
$|W_{ih}|$ est la valeur absolue du poids de la connexion de couche cachée d'entrée

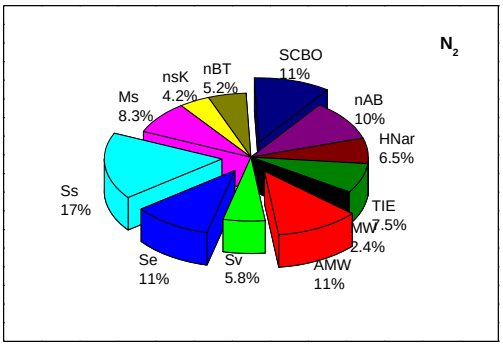
n_i nombre des entrées

n_h nombre des neurones caché

RI(%) relative importance

Pour voir l'importance de chaque variable sur la prédiction de la perméabilité des polymères, une analyse de sensibilité a été menée à l'aide d'un programme Matlab. L'importance des descripteurs du modèle RNA est indiquée sur la figure 4.20.





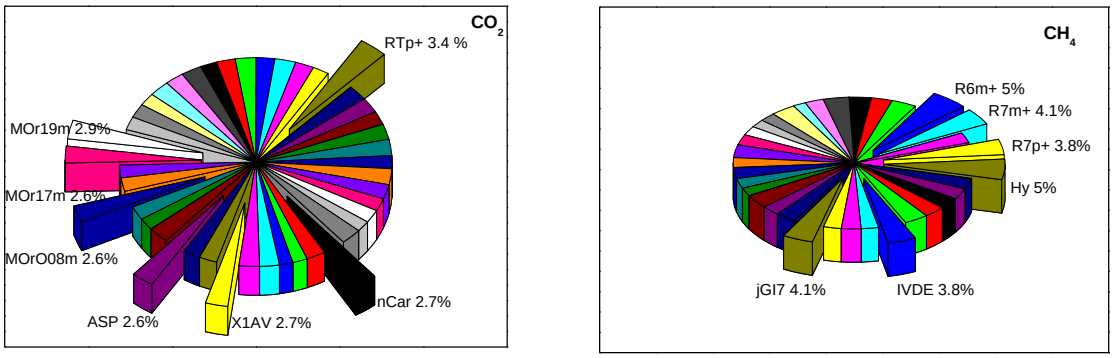


Figure4. 20: Importance des descripteurs dans la prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz.

On remarque que trois descripteurs (PW3, MPCO3 et piPC07) capitalisent à eux seuls 34 % de la contribution à la perméabilité des polymères étudiés pour O_2 et quatre descripteurs (SCBO, Se, AMW et Ss) rassemblent 50 % de la même propriété pour N_2. Ainsi, pour CO_2 et CH_4 on notera que presque tous les descripteurs participent par des pourcentages proches allant de 1.7%-2.5% pour CH_4 et de 1.6%-2.5% pour CO_2. D'autre part, les descripteurs 3D occupent un espace très important dans la base de données de CO_2 et CH_4, au contraire des bases d'O_2 et de N_2, où l'on trouve que la majorité des descripteurs sont 0D ,1D et 2D.

4.4.7.4 Domaine d'applicabilité des modèles élaborés

Le domaine d'application [181] d'un modèle QSPR doit être défini si le modèle est utilisé pour le criblage de nouveaux composés. Aussi, les prédictions pour les composés qui font partie de ce domaine peuvent être considérées comme fiables. Le domaine d'applicabilité est une surface sur le diagramme de Williams dont la ligne de référence verticale est la valeur de l'effet de levier critique (h*) et les lignes de référence horizontales représentent les limites des valeurs normales (fixées à ± 3 fois l'écart type [± 3s]) pour les résidus standardisés.

Les valeurs de levier calculées pour chaque composé et tracées par rapport aux résidus standardisés (diagramme de Williams) permettent une détection graphique à la fois des valeurs aberrantes et des polymères influents dans un modèle. Le diagramme de Williams pour le modèle de prédiction de la perméabilité des polymères est représenté sur la figure 4.21 ci-après. Tous les polymères des deux ensembles ont des résidus normalisés plus

petits que trois unités d'écart type (3s). Cela signifie que toutes les valeurs prédites sont acceptables.

Néanmoins, un seul polymère (PTMSP) pour CO_2 présente un résidu normalisé supérieur à +3s. Le diagramme de Williams fait ressortir 11 observations (FD5000, PDMS, PDMSM, PEGDA, PPM, PTMSP, T2, MPU4, TBBPA-tBIA, TBHFPC et TBPC) dans l'ensemble d'apprentissage et 2 observations (TPUU4, PD5000) dans l'ensemble du test pour les quatre gaz qui se sont révélées être des valeurs aberrantes avec une valeur de levier plus élevée que celle du levier critique (h * = 0,8, 0.25, 0.3 et 0.95) pour CH_4, O_2, N_2, et CO_2 respectivement.

Ces valeurs aberrantes peuvent être expliquées comme des polymères ayant des caractéristiques particulières mal représentées dans l'ensemble d'apprentissage, ce qui pourrait avoir une incidence sur la sélection de variables pour une meilleure modélisation de ces composés. Les polymères qui se distinguent par cette observation sont en majorité des élastomères ayant une perméabilité élevée.

Cependant, la majorité des échantillons (99.3%, 99.23%, 94.04% et 94.07% pour CO_2, CH_4, N_2 et O_2 respectivement) dans les modèles se situe dans le domaine d'applicabilité ainsi défini, ce qui indique la fiabilité des prédictions.

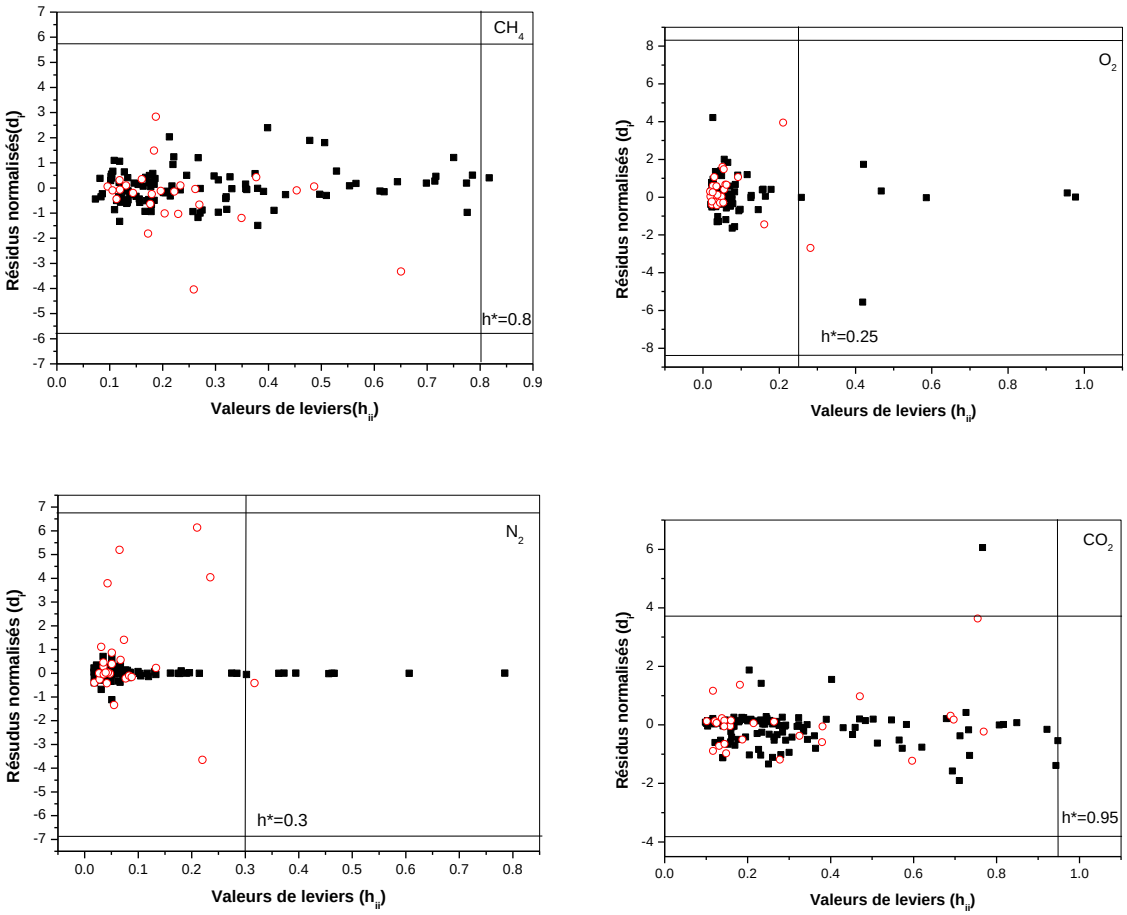


Figure4. 21: Représentation des domaines d'applicabilité des modèles de prédiction de la perméabilité des polymères

4.4.7.5 Expression mathématique des modèles RNA obtenus

Les expressions mathématiques des sorties P (perméabilité des gaz) de la couche d'entrée vers la couche de sortie sont données par les équations ci-après :

$$P_{N_2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{18} w_{1j}^{H} f\left[\sum_{i=1}^{10} w_{ij}^{I} x_N + b_j\right]\right) + b_1^0\right\} = \sum_{j=1}^{18} w_{1j}^{H}\left[\frac{1}{1+e^{-\left(\sum_{i=1}^{10} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] + b_1^0 \qquad \textbf{(4. 32)}$$

$$P_{CH_4} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{20} w_{1j}^{H} f\left[\sum_{i=1}^{34} w_{ij}^{I} x_N + b_j\right]\right) + b_1^0\right\} = \sum_{j=1}^{20} w_{1j}^{H}\left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{34} w_{ij}^{I}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{34} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{34} w_{ij}^{I}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{34} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] + b_1^0 \qquad \textbf{(4. 43)}$$

$$P_{O_2} = g\left\{\sum_{j=1}^{10}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right)\right\} \quad \textbf{(4.54)}$$

$$u_{2j} = f\left\{\sum_{j=1}^{25}\left(w_{1j}^{H}u_{1j} + b_1^0\right)\right\} \quad \textbf{(4.65)}$$

$$u_{1j} = f\left\{\sum_{i=1}^{10}\left(w_{ij}^{I}x_N + b_j\right)\right\} = \frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{10} w_{ij}^{I} + b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{10} w_{ij}^{I} + b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{10} w_{ij}^{I} + b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{10} w_{ij}^{I} + b_j\right)}} \quad \textbf{(4.76)}$$

$$P_{CO_2} = g\left\{\sum_{j=1}^{21}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right)\right\} \quad \textbf{(4.17)}$$

$$u_{2j} = f\left\{\sum_{j=1}^{24}\left(w_{1j}^{H}u_{1j} + b_1^0\right)\right\} \quad \textbf{(4.18)}$$

$$u_{1j} = f\left\{\sum_{i=1}^{44}\left(w_{ij}^{I}x_N + b_j\right)\right\} = \frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{44} w_{ij}^{I} + b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{44} w_{ij}^{I} + b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{44} w_{ij}^{I} + b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{44} w_{ij}^{I} + b_j\right)}} \quad \textbf{(4. 19)}$$

4.4.8. Validation des modèles obtenus

Une validation externe a été faite pour vérifier le pouvoir prédictif d'un modèle QSPR. Tous les modèles neuronaux obtenus dans cette partie ont été utilisés pour prédire la perméabilité d'une série de test constituée de 26 à 28 polymères choisis au hasard.

Les résultats de la validation externe et les autres paramètres statistiques utilisés pour la validation des modèles sont résumés dans le tableau 4.12 ci-après :

Tableau 4. 12: Comparaison entre les 4 modèles de notre travail

indicateur	**Modèles neuronaux obtenus**				**Seuil de fiabilité [182]**
	CO_2	**CH_4**	**N_2**	**O_2**	
$R^2_{adjusté}$	1	0.9997	0.9987	0.9995	Proche ou égale à 1
Q^2_{F1}	1	0.9998	0.9989	0.9995	>0.70
Q^2_{F2}	1	0.8684	0.9981	0.9995	>0.70
Q^2_{F3}	1	0.9992	0.9954	0.9981	>0.70
R_{Test}	1	0.9391	0.9992	0.9998	Proche ou égale à 1
R_{global}	1	1	1	0.9999	Proche ou égale à 1
Cp	$8.07*10^{-4}$	0.0041	0.0042	0.0143	< 1
REQM $_{Test}$	1.08	2.55	3	5.57	-
REQM $_{global}$	0.97	1.64	1.38	4.72	-
n_{app}	114	104	107	108	-
n_{test}	28	26	27	27	-
Intervalle de travail	[18000-$3.13*10^{-2}$]	[1500-$4.12*10^{-4}$]	[6600-$1.01*10^{-3}$]	[9000-$4.1*10^{-3}$]	-
Pourcentage de molécules appartenant au D.A	99.3%	99.23%	94.04%	94.07%	-

n_{app}: nombre des polymères dans l'ensemble d'apprentissage

n_{test}: nombre des polymères dans l'ensemble du test

$REQM_{Test}$: la racine de l'erreur quadratique moyenne de l'ensemble de tests

REQM $_{global}$: la racine de l'erreur quadratique moyenne de l'ensemble de test+apprentissage

Pour statuer sur le modèle le plus performant d'entre ceux obtenus successivement pour CO_2, CH_4, N_2 et O_2, nous sommes basés sur le tableau 4.12, où les valeurs obtenues montrent clairement que le modèle de prédiction pour le CO_2 est le plus fiable et ce pour plusieurs raisons :

- L'intervalle des valeurs de perméabilité est large, ce qui peut permettre la prédiction par interpolation d'un grand nombre de nouvelles molécules.
- La racine de l'erreur quadratique moyenne pour la validation est la plus faible comparée aux 3 autres erreurs.

- le modèle présente la meilleure performance au niveau des paramètres statistiques (Q^2_{F1}, Q^2_{F2}, Q^2_{F3}, $R^2_{adjusté}$, et R).
- le modèle possède la plus large base de données

4.5. Comparaison entre les modèles établis dans ce travail

Pour statuer sur le modèle le plus performant d'entre ceux obtenus successivement pour les gaz étudiés, nous avons regroupé dans le tableau 4.13 ci-dessous, quelques paramètres statistiques ainsi que certaines données y afférentes.

Tableau 4.13: Comparaison entre les modèles de partie1 et partie 2.

	Partie 1				**Partie 2**			
Critère de comparaison	CO_2	CH_4	N_2	O_2	CO_2	CH_4	N_2	O_2
Intervalle de travail	[5850-3.13*10^{-2}]	[1450-4.12*10^{-4}]	[416-1.01*10^{-3}]	[1020-9.6*10^{-3}]	[18000-3.13*10^{-2}]	[1500-4.12*10^{-4}]	[6600-1.01*10^{-3}]	[9000-4.1*10^{-3}]
Nombre des polymères	144	144	129	129	142	130	134	135
REQM (Test)	150.67	5.182	2.29	5.509	1.08	2.55	3	5.57
Q_{F1}	0.932	0.9925	0.985	0.999	1	0.9998	0.9989	0.9995
R	0.984	0.9999	0.999	0.999	1	1	1	0.9999

D'après les données du tableau 4.13, on constate une amélioration remarquable de prédiction de la perméabilité des polymères pour la deuxième partie vis à vis la première, et surtout pour le CO_2 qui présente une erreur quadratique moyenne (REQM) plus petite que celle de la première partie et un coefficient de corrélation (R) très important sur un intervalle plus large.

Le renforcement des entrées du RNA par de nouveaux descripteurs plus descriptifs, améliore la capacité de prédiction des modèles neuronaux. La présence des descripteurs 3D et 2D dans la base de données de CO_2 et CH_4 permet un raffinement de la prédiction de la perméabilité des polymères. Néanmoins, pour N_2, on ne constate pas un grand changement sur la REQM, car les descripteurs de la deuxième partie et ceux de la première partie sont des descripteurs 0D et 1D.

4.6. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la méthode des réseaux de neurones (RNA) dans le développement de modèles décrivant la relation quantitative structure-propriété. En particulier la méthode des réseaux de neurones artificiels à multicouches en tant que méthode d'apprentissage et ce pour leur capacité à produire des combinaisons non linéaires entre les entrées et la sortie du réseau.

Pour réaliser une modélisation neuronale, nous avons testé deux catégories de descripteurs pour chaque gaz (CO_2, CH_4, N_2 et O_2). La première catégorie est basée sur la méthode de contribution des groupes tandis que la seconde comporte des descripteurs moléculaires (calculés au moyen du logiciel Dragon). Les modèles QSPR développés par utilisation d'un nombre réduit de descripteurs sont simples, interprétables et transparents. En outre, soumis à une validation externe et à quelques paramètres statistiques, ils se distinguent par une bonne stabilité, une bonne robustesse et un pouvoir prédictif élevé. Ainsi, ces modèles sont considérés comme valides et applicables pour l'exploitation de la base de données utilisée. Le domaine d'applicabilité du meilleur modèle étudié a été obtenu avec la méthode des poids. On peut concéderai le domaine d'applicabilité comme outil précieux pour filtrer les composés dissemblables et les valeurs aberrantes.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le test de la généralisation des modèles publiés de prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz, sur différentes familles de polymères et pénétrants présente un inconvénient majeur qu'est la non-universalité, surtout lorsqu'ils sont confrontés à des polymères récemment synthétisés ou à des polymères appartenant à différentes familles que celles pour lesquelles ces modèles ont été établis.

Cette étude avait pour finalité l'élaboration d'un nouveau modèle neuronal pour la prédiction de la perméabilité des polymères vis-à-vis de l'oxygène (O_2), de l'azote (N_2), du gaz carbonique (CO_2) et du méthane (CH_4). Ce modèle se devait de prédire la perméabilité avec plus de précision que tous les modèles élaborés auparavant, y compris ceux de Salame, Paul et Park, ainsi que celui de Yampolskii. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes basés sur une approche neurale à l'aide du Neural Network Toolbox-Matlab. Nous avons recueilli et utilisé des données de perméation de gaz d'environ 150 polymères, qui contiennent des données de perméabilité cohérentes sans distinction de leurs types de structure. Chaque polymère a été soumis à la décomposition de la contribution du groupe de Yampolskii en fractionnant sa microstructure pour obtenir 21 descripteurs d'une part, et au calcul des descripteurs au moyen du logiciel Dragon d'autre part. Ces descripteurs ont été utilisés par la suite comme des entrées d'un réseau de neurones artificiels (RNA) pour prédire les coefficients de perméabilité des polymères pour les gaz O_2, N_2, CO_2 et CH_4.

Dans toute recherche de modèles QSPR, l'établissement d'une base de données fiable est l'une des clés de réussite. D'ailleurs, d'après la réglementation REACH, c'est la première des conditions à satisfaire pour avoir un modèle valide. Compte tenu de cette condition, nous avons élaboré une base de données avec comme fonction à modéliser la perméabilité des polymères aux gaz. Un soin particulier a été apporté au choix des descripteurs moléculaires où nous avons testé cinq méthodes de sélection des variables sur la performance de réseau de neurone et nous avons obtenu les meilleurs résultats pour N_2 avec la méthode de GENPLS, pour le CO_2 avec la méthode de PLSUVE, pour l'O_2 avec la méthode de VCPA et pour CH_4 le PCA.

L'étape d'optimisation du modèle RNA menée pour les gaz étudiés a montré qu'on peut utiliser jusqu'à cinq couches pour une meilleure prédiction de la perméabilité des polymères. L'application de ce modèle RNA à un ensemble de polymères vitreux et élastomères a montré son comportement universel pour prédire les polymères vitreux et élastomères et a été créditée

d'une amélioration significative des prédictions par rapport aux résultats publiés antérieurement à notre travail et ce par utilisation de plusieurs modèles.

Les valeurs de l'erreur quadratique moyenne (REQM), calculées lors de la première étape de notre étude, sont incluses dans l'intervalle 1.05-150 pour les quatre gaz. Avec l'utilisation des descripteurs 2D et 3D durant la seconde étape, l'intervalle de la REQM n'est plus que de 0.97-4.72. Ces résultats nous laissent penser que les descripteurs 2D et 3D ont une grande influence sur cette diminution de l'erreur de prédiction. Les modèles finaux ainsi obtenus ont donné des résultats très encourageants. En effet, (99.3%, 99.23%, 94.04% et 94.07% pour CO_2, CH_4, N_2 et O_2 respectivement) d'environ 150 polymères utilisés pour l'apprentissage et la validation se situe dans les domaines d'applicabilité de ces modèles. De plus, la fiabilité des modèles a été confirmée par le calcul, à partir des équations mathématiques dérivant de ce modèle. Par ailleurs, le bon pouvoir prédictif des modèles et leur robustesse a été confirmée par l'excellente valeur de Q^2_{F1} (1 ,0.99, 0.99 et 0.99 pour CO_2, CH_4, N_2 et O_2 respectivement). D'autre part, l'étude des résidus a confirmé que les modèles n'ont pas montré d'erreur proportionnelle et systématique.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les réseaux de neurones sont des outils statistiques, qui permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points comme toute méthode statistique ;
- Ainsi la modélisation neuronale peut servir comme une alternative fiable aux méthodes traditionnelles de modélisation de la prédiction de la perméabilité des polymères
- De nombreux facteurs vont intervenir sur la capacité prédictive de chaque modèle élaboré. Nous citons les plus importants selon notre étude :
  - La taille de la base de données
  - Le nombre et le type de descripteurs moléculaires.
  - La méthode statistique de sélection des descripteurs les plus pertinents.
  - Et finalement les propriétés du réseau de neurones optimisé.
- La modélisation par réseau de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales et/ou semi-expérimentales, donc la qualité et la quantité de données dicte l'exactitude et la robustesse du modèle ;

- Les formules mathématiques extraites des modèles neuronaux peuvent trouver des applications intéressantes dans la prédiction de la perméabilité des nouveau polymères;
- Les descripteurs 3D ayant un rôle très important dans la prédiction des polymères surtout dans le cas des perméations des gaz condensable comme CO_2.
- La perméabilité prédite est influencée par la présence ou l'absence de quelque groupement chimique et par la nature des groupes de liaison ;

Par conséquent, ce modèle RNA pourrait être utilisé pour prédire la perméabilité de nouveaux polymères vitreux et élastomères, car leurs descripteurs peuvent être calculés directement à partir de leur structure macromoléculaire.

En fin, tout en estimant avoir atteint l'objectif tracé pour cette étude, de nombreuses voies de recherche ont émergé. Ces perspectives concernent plus particulièrement la prédiction des autres paramètres de transfert comme le coefficient de diffusion et la sorption des autres familles des polymères comme les polymères constituant les membranes mixtes (MMM). Il faudrait aussi s'intéresser à d'autres méthodes d'apprentissage statistique pour voir s'il est possible d'améliorer le modèle de prédiction de la perméabilité des gaz.

Références bibliographiques

[1]: P. M. Namin, Perméation des gaz dans les polymères semi-cristallins par modélisation moléculaire, Thèse Doctorat en Sciences de l'Université Paris-Sud 11

[2]: D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam (1972).

[3]: M. Salame, Prediction of gas barrier properties of hight polymers, polymer engineering & science. 26 (1986) 1543-1546.

[4]: Y. Yampolskii, S. Shishatskii, A. Alentiev, K. Loza, Group contribution method for transport property predictions of glassy polymers: focus on polyimides and polynorbornenes, Journal of membrane Science. 149(1998) 203-220.

[5]: J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, Journal of membrane Science. 125(1997) 23-39.

[6]: S. Velioglu, S.B. Tantekin-Ersolmaz, Prediction of Gas permeability Coefficients of copolyimides by Group Contribution Methods, Journal of membrane Science. 480 (2015) 47-63.

[7]: O. Boldyrev, I. Beckman, V. Teplyakov, Prediction of gas permeability of polymer membrane materials using an improved empirical statistical method, Desalination. 200 (2006) 40–41.

[8]: M.R. Surgi, A.J. Polak, R.C. Sundahl, Description of oxygen permeability in various high polymers using a graph theoretical approach, Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 27 (1989) 2761-2776.

[9]: M. Wessling, M.H.V. Mulder, A. Bos, M. van der Linden, M. Bos, W.E. van der Linden, Modelling the permeability of Polymers: a neural network approach, Journal of membrane Science. 86(1994) 193-198.

[10]: Lo Piparo, E. and A. Worth, Review of QSAR Models and Software Tools for predicting Developmental and Reproductive Toxicity. 2010, European Commission, Joint Research Center: Luxembourg.

[11]: H. Gao, Comparative QSAR Analysis of Estrogen Receptor Ligands.Chemical Reviews. 99(3) (1999) 723-744.

[12]: D.W. Roberts, QSAR issues in aquatic toxicity of surfactants. Science of the Total Environment. 109(1991) 557-568.

[13]: C. Nieto-Draghi, A General Guidebook for the Theoretical Prediction of Physicochemical Properties of Chemicals for Regulatory Purposes. Chemical Reviews. 115 (24) (2015)13093-13164.

[14]: A.R. Katritzky, Quantitative Correlation of Physical and Chemical Properties with Chemical Structure: Utility for Prediction. Chemical Reviews. 110(10) (2010) 5714-5789.

[15]: Farhad Gharagheizi, QSPR analysis for intrinsic viscosity of polymer solutionsby means of GA-MLR and RBFNN, Computational Materials Science 40 (2007) 159–167.

[16]: P. Mercier, E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne : s.n., 13(1996).

[17]: G. MULLER, polymères hydrosolubles d'origine naturelle et synthétique . s.l. : IFP, novembre-decembre. 45, n° 6, (1990)703-717.

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

[19]: http://pagespersoorange.fr/chimie.sup/polymeres/GENERALITES POLYMERES.[En ligne] decembre 2010.

[20]: M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire, tome1, chapitre 4, OPU . Alger : s.n., 1982.

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

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

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

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

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

[26]: M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, chapitre 1 : Introduction, Paris : DUNOD, (2002)1-12..

[27]: Mélanie Cadinot, nouveaux procèdes d'élaboration de polymères a empreintes moléculaires, thèse de doctorat en Chimie Macromoléculaire, 2008.

[28]: T. Trindade, P. O'Brian, N. L. Pickett, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, Chemistry of Material. 13, (2001)3843-3858.

[29]: A.N.E. Katz, I.Willner, Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications, Chemical Physics and Physical Chemistry. 1 (2000)18-52.

[30]: M.-C. Daniel, D.A. struc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, Chemical Review. 104, (2004)293-346.

[31]: Jérôme VINAS, Matériaux hybrides Polymères-particules de silice : Synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, 2008.

[32]: R.Gangopadhyay, A.De, Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview, Chemistry of Material. 12 (2000)608-622.

[33]: Mathieu Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électronique du lithium, Thèse de doctorat en Physico-chimie de la matière condensée, 2006.

[34]: H.-L.Tasi, J. L.Schindler, C. R.Kannewurf, G.Kanatzidis, Plastic Superconducting Polymer−NbSe2 Nanocomposites, Chemistry of Material. 9(1997)875-878.

[35]: L. F.Nazar, Z.Zhang, D. J. Zinkweg, insertion of poly (p-phenylenevenylene) in layered MoO3, Journal of American. Chemical Society.114 (1992)6239-6240.

[36]: L. L.Beecroft, C. K. Ober, Nanocomposite Materials for Optical Applications, Journal of Chemistry of Material., 9 (1997)1302-1317.

[37]: G.Cao, M. E.Garcia, M.Alcala, L. F.Burgess, T.E. Mallouk, Chiral molecular recognition in intercalated zirconium phosphate, Journal of the American Chemical Society. 114(9) (1992)7574-7575.

[38]: STEFANIE M. GRAVANO, RANDY DUMAS, KAI LIU, TIMOTHY E. PATTEN, Methods for the Surface Functionalization ofg-Fe2O3 Nanoparticles with Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization and the Formation of Core–Shell Inorganic–Polymer Structures, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 43(16) (2005)3675-3688.

[39]: A.B. Bourlinos, A. Simopoulos, D. Petridis, Synthesis of Capped Ultrafine γ-Fe2O3 Particles from Iron(III) Hydroxide Caprylate: A Novel Starting Material for Readily Attainable Organosols, Chemistry of Material. 14 (2002)899-903.

[40]: T. Mizutani, K. Arai, M. Miyamoto, Y. Kimura, Preparation of spherical nanocomposites consisting of silica core and polyacrylate shell by emulsion polymerization, Journal of Applied Polymer Science. 99(3) (2006)659

[41]: M. Nir, A. Ram, Sorption and Migration of Organic Liquids in Poly(EthyleneTerephthalate), Polymer Engineering and Science. 36(6)(1996) 862-868.

[42]: P.Hernandez-Munoz et al, Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Material, s.l. : Journal of Agricultural and Food Chemistry. 47(10) (1999)4370-4374.

[43]: M. S.TAWFIK et al, Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET, s.l. : Food chemistry. 61(1998)157-162.

[44]: R.AURAS, Sorption of ethyl acetate and d-limonene inpoly(lactide) polymers, Journal of the Science of Food and Agriculture. 86(2006) 648–656.

[45]: P.Hernandez-Munoz, Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants, Food Additives and Contaminants. 18 (2001) 673-682.

[46]: B.Flaconnèche, Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride), Oil & Gas Science and Technology, 56 (2001)261-278.

[47]: C. Dury-Brun, Multiple Mass Transfers of small volatill Molecules Through flexible Food Packaging, Food Reviews International. 23 (2007)199-255.

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

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

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

[51]: R. W. G. Van Willige et al, Influence of flavour absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging, Food Additives And Contaminants. 19(2002) 303-313.

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

[53]: N. F. F. Soares, J. H. Hotchkiss, Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice, Packaging Technology and Science, 12 (1999) 111-118.

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

[55]: Y. WANG, Ethylene and Oxygen Permeability ThroughPolyethylene Packaging Films, Packaging Technology and Science. 11(1998)169-178.

[56]: I. Cozmuta, Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and Monte Carlo simulation, Journal of Physical Chemistry. 111 (2007)3151-3166.

[57]: M. Muramatsu, Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: temperature andhumidity dependence, Radiation Physics and Chemistry. 68 (2003) 561-564.

[58]: C.-C.Hu, Effect of free volume and sorption on membrane gas transport, Journal of Membrane Science, 226 (2003) 51-61.

[59]: K. Ito, Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement, Macromolecules. 34 (2001) 6153-6155.

[60]: T. D. Krizan, John C. Coburn, and Philip S. Blatz, Structure of Amorphous Polyamides:Effect on Oxygen Permeation Properties, In Barrier Polymers and Structures. 443(1990) 111-125..

[61]: J. L. Duda, Diffusion in glassy polymers - relaxation and antiplasticization, Journal of Non-Crystalline Solids. 172-174 (1994) 715-720.

[62]: B. Jasse, A. M. Seuvre, M. Mathlouthi, Permeability and structure in polymericpackaging materials. Food Packaging and Preservation, Edited by M. Mathlouti: Aspen Publishers. (1999) 1-22.

[63]: C.D'Aniello, L.Guadagno, G.Gorrasi, V.Vittoria, Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene, Polymer. 41(2000)2515-2519.

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

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

[66]: R. W. G. van Willige, Influence of Storage Time and Temperature on Absorption of Flavor Compounds from Solutions by Plastic Packaging Materials, Journal of Food Science. 67 (2002b) 2023-2031.

[67]: D. K.Arora, Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Film, Journal of food science. 56 (1991) 1421-1423.

[68]: F. Johansson, A. Leufven, Food Packaging Polymer Films as Aroma Vapor Barriers at Different Relative Humidities, Journal of Food Science. 59 (1994) 1328-1331.

[69]: K. S.Kwan, Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive, Esters. Polymer. 44 (2003) 3071-3083.

[70]: P. Hernandez-Muñoz, Food Aroma Mass Transport in Metallocene Ethylene-Based Copolymers for Packaging Applications, Journal of Agricultiral Food Chemistry. 46 (1998) 5238-5243.

[71]: C. G. Soney, T. Sabu, Transport phenomena through polymeric systems, progression in polymer science. 26 (2001) 985-1017.

[72]: Z. Zhang, Limonene transport and mechanica properties of EVOH and nylon 6,6 films as influenced by RH, Journal of Applied Polymer Science. 79 (2001b) 1949-1957.

[73]: K. Ito, Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement, Macromolecules. 34 (2001) 6153-6155.

[74]: S. Aucejo, Effect of water presence on the sorption of organic compounds in ethylene-vinyl alcohol copolymers, Journal of Applied Polymer Science. 70 (1998) 711-716.

[75]: R. M. Felder, G.S. Huvard, Permeation, Diffusion, and Sorption of Vapors, in Methods of Experimental Physics, Academic Press, New York 16C (1980) 315-377.

[76]: M. L. Lomax, Permeability Review, in Rapra Members Report No. 33(1979).

[77]: V. Stannet, H. Yasuda, The Measurement of Gas and Vapor Permeation and Diffusion in Polymers, in Testing of Polymers, Interscience Publishers. (1965) 393-418.

[78]: Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, Gas Sorption in Poly (vinyl benzoate). Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. 24 (1986) 535-547.

[79]: Y. Kamiya, T.Hirose, K.Mizoguchi, and Y.Naito, Gravimetric Study of High-Pressure Sorption of Gases in Polymers. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 24 (1986) 1525-1539.

[80]: N. H. Wang, S. Takishima, and H. Matsuoka, Measurement and Correlation of Solubility of a High Pressure Gas in a Polymer by Piezoelectric Quartz Sorption CO_2 + PVAc and CO_2 + PBMA Systems. International journal of Chemical Engineering. 34 (1994) 255-262.

[81]: K. Miura, K. Otake, S. Kurosawa, T. Sako, T. Sugeta, T. Nakane, M. Sato, T. Tsuji, T. Hiaki, and M. Hongo, Solubility and Adsorption of High Pressure Carbon Dioxide to Poly (styrene). Fluid Phase Equilibria. 144 (1998) 181-189.

[82]: S. Hilic, Mise au point d'une technique couplée, détecteur de fil vibrant et méthode PVT, pour la mesure simultanée du gonflement d'un polymère lors de l'absorption d'un fluide supercritique et de la solubilité du fluide dans le polymère. Thèse de doctorat, Université de Clermont-Ferrand, France(2000).

[83]: P. A. Rodgers, Pressure-Volume-Temperature Relationships for Poly(vinylidene fluoride) and Polyamide-11. Journal of Applied Polymer Science. 50 (1993) 2075-2083.

[84]: Y. Naito, K. Mizoguchi, K. Terada, and Y. Kamiya, The Effect of Pressure on Gas Permeation through Semicrystalline Polymers above the Glass Transition Temperature. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 29 (1991) 457-462.

[85]: Y. Naito, Y. Kamiya, K. Terade, K. Mizoguchi, and J. S. Wang, Pressure Dependence of Gas Permeability in a Rubbery Polymer. Journal of Applied Polymer Science. 61 (1996) 945-950.

[86]: B. Flaconnèche, Perméabilité aux gaz de polymères semi-cristallins. Thèse de doctorat, Conservatoire national des arts et métiers, Paris (1995).

[87]: K. Tokatli, and M. Özilgen, Temperature Effects on Permeation of Modified Atmosphere Gas Mixtures through a Low Density Polyethylene Package Film. Polymer International. 30 (1993) 109-113.

[88]: L. M. Costello, and W. J. Koros, Comparison of Pure and Mixed Gas CO2 and CH4 Permeability's in Polycarbonate, Industrial and Engineering Chemistry Research. 32 (1993)2277-2280.

[89]: S. A. Stern, G. R. Mauze, and H. L. Frisch, Tests of a Free-Volume Model for the Permeation of Gas Mixtures through Polymer Membranes. CO2-C2H4, CO2-C3H8 and C2H4-C3H8 Mixtures in Polyethylene, Journal Polymer Science: Polymer Physics Edition. 21 (1983) 1275-1298.

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

[91]: C. E. Rogers, Studies of the gas and vapor permeability of plastic films and coated papers, PartII: Some factors affecting the permeability constant, Tappi, 39 (1956) 741-747.

[92]: W. M. Lee, Selection of barrier materials from molecular structure, polymer engineering science, 20 (1980) 56-69.

[93]: H. Fujita, Diffusion in polymer-dilluent systems, Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung. 3 (1964) 1-74.

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

[95]: D. R. Paul, Gas transport in homogeneous multi component polymers, Journal of Membrane Science, 18 (1984) 75-86.

[96]: V. Teplaykov and P. Meares, Correlation aspects of the selective gas permeability of polymeric materials and membranes, Gas Separation and Purification, 4 (1990) 66-74.

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

[98]: L. Jia, J. Xu, A simple method for prediction of gas permeability of polymers from their Molecular structure, Polymer Journal. 23 (1991) 417-425.

[99]: G. S. Patil, Empirical correlations for prediction of permeability of gases/liquids through polymers, Journal of Membrane Science. 101 (1995) 145-152.

[100]: A.Y Alentiev, Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: Polyimides as alternating co-polymers, journal of Membrane Science. 167 (2000) 91-106.

[101]: Yu. Yampolskii, Translational and rotational mobility of low molecular weight compounds in polymers with different glass transition temperatures, Vysokomol. Soed, A, 24(1982) 536-541.

[102]: A. Askadskii, I. Matveev Yu, Chemical structure and physical properties of polymers, Khimiya, Moscow, 1983.

[103]: A. Y.Alentiev, K. A.Loza, Y. P.Yampolskii, , Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: polyimides as alternating copolymers, Journal of Membrane Science. 167(2000) 91-106.

[104]: V. Ryzhikh, D. Tsarevb, A. Alentieva and Yu. Yampolskii, A novel method for predictions of the gas permeation parameters of polymers on the basis of their chemical structure, Journal of Membrane Science. 487 (2015) 189–198

[105]: F. Luan, X.Y. Zhang, H.X. Zhang, R.S. Zhang, M.C. Liu, Z.D. Hu, B.T. Fan, QSPR study of permeability coefficients through low-density polyethylene based on radial basis function neural networks and the heuristic method, Computational Materials Science 37 (2006) 454–461.

[106]: M.H. Fatemi, M. Haghdadi, Quantitative structure–property relationship prediction of permeability coefficients for some organic compounds through polyethylene membrane, Journal of Molecular Structure 886 (2008) 43–50.

[107]: D. Palomba, G. Esteban Vazquez, M. Fatima Dıaz, Novel Descriptors from Main and Side Chains of high-molecular-weight Polymers applied to Prediction of Glass Transition Temperatures, Journal of Molecular Graphics and modelling ,38 (2012) 137-147.

[108]: J. Xu, H. Liang, B. Chen, W. Xu, X. Shen, H. Liu, Linear and nonlinear QSPR models to predict refractive indices of polymers from cyclic dimer structures, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 92 (2008) 152–156.

[109]: C. Hansch, T. Fujita, A Method for the Correlation of Biological Activity and Chemical Structure, Journal of the American Chemical Society. 86 (1964)1616-1626.

[110]: S.M. Free, J.W. Wilson, A Mathematical Contribution to Structure-Activity Studies, Journal of Medicinal Chemistry. 7 (1964)395-399.

[111]: A. Crum Brown, T.R. Fraser, Acute toxicity of binary mixtures: alternative methods, QSAR and mechanisms, Transaction of the Royal Society of Edinburgh. 25 (1868)151-203.

[112]: C. Richet, Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie et de ses Filiales. 9 (1893) 775.

[113]: H. Meyer, ZurTheorie der Alkoholnarkose, Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. 42 (1899) 109.

[114]: E. Overton, Studienüber die Narkose. Zugleichnein Beitragzurallgemein en Pharmakologie. Jena: Gustav Fischer, Germany, 1901.

[115]: A. K. Debnath, Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) Paradigm Hansch Era to New Millenium, Mini Reviews in Medicinal Chemistry. I (2001)187-195.

[116]: Yong-Huan Yun, Wei-Ting Wang, Min-Li Tan, Yi-Zeng Liang, Hong-Dong Li , Dong-Sheng Cao, Hong-Mei Lu, Qing-Song Xu, A strategy that iteratively retains informative variables for selecting optimal variable subset in multivariate calibration, Analytica Chimica Acta. 807 (2014) 36– 43

[117]: H. Zou, T. Hastie, Regularization and variable selection via the elastic net, Journal of the Royal. Statistical Society. Series B, Statistical. Methodology. 67 (2005) 301-320.

[118]: E. Candes, T. Tao, The Dantzig selector: Statistical estimation when *p* is much larger than *n*, Annals of Statistics. 35 (2007) 2313-2351.

[119]: V. Centner, D.-L. Massart, O.E. de Noord, S. de Jong, B.M.Vandeginste, C.Sterna, Elimination of uninformative variables for multivariate calibration, Analytical Chemistry. 68 (1996) 3851-3858.

[120]: J. Ghasemi, A. Niazi, R. Leardi, Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrophotometric determination by PLS: application on copper and zinc mixture, Talanta. 59 (2003) 311-317

[121]: H.-D. Li, Y.-Z. Liang, Q.-S. Xu, D.-S. Cao, Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration, Analytica Chimica Acta. 648 (2009) 77-84.

[122]: Yong-Huan Yun, Wei-Ting Wanga, Bai-Chuan Deng, Guang-Bi Lai, Xin-bo Liu, Da-Bing Ren, Yi-Zeng Liang, Wei Fan, Qing-Song Xu, Using variable combination population analysis for variable selection in multivariate calibration, Analytica Chimica Acta. 862(2015)14-23.

[123]: B.-C. Deng, Y.-H. Yun, Y.-Z. Liang, L.-Z. Yi, A novel variable selection approach that iteratively optimizes variable space using weighted binary matrix sampling, Analyst. 139 (2014) 4836-4845.

[124]: H. Zhang, H. Wang, Z. Dai, M.-s. Chen, Z. Yuan, Improving accuracy for cancer classification with a new algorithm for genes selection, BioMed Central Bioinformatics. 13 (2012) 298.

[125]: Tahir Mehmood , Kristian Hovde Liland, Lars Snipen, Solve Sæbo, A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 118 (2012) 62–69

[126]: R. Leardi, A. Lupiáñez González, Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when to use them, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 41 (1998) 195–207.

[127]: R. Leardi, M. Seasholtz, R. Pell, Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm: prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data, Analytica Chimica Acta 461 (2002) 189–200.

[128]: Tropsha, A., P. Gramatica, and V.K. Gombar, The Importance of Being Earnest: Validation is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models. QSAR & Combinatorial Science. 22(1) (2003)69-77.

[129]: G.Schüürman, External Validation, Prediction employing the predictive squared correlation coefficient - test set activity mean vs. training set activity mean. Journal of Chemical Information and Modeling. 48 (2008) 2140-2145.

[130]: V. Consonni, D. Ballabio, and R. Todeschini, Comments on the Definition of the Q2 Parameter for QSAR Validation, Journal of Chemical Information and Modeling. 49(7) (2009)1669-1678.

[131]: N.Chirico, P. Gramatica, Real External Predictivity of QSAR models. Part 2. New Intercomparable Thresholds for Different Validation Criteria and the Need for Scatter Plot Inspection, Journal of Chemical Information and Modeling. 52(8) (2012)2044-2058.

[132]: I. V. Tetko, simple heuristic methods for input Parameters, estimation in neural networks, processing of IEEE international conference on neural networks, Piscataway, USA, (1994) 386-390,.

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

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

[135]: L. Holmstrom, P. Koistien, Using additive noise in back-propagation training IEEE transaction on neural network, vol.3 (1992) 24-38.

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

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

[138]: M. M. Nelson, W.T. Ilingworth, A practical guide to neural nets, Addition-Wesley, New-York, USA, 1994.

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

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

[141]: G. Dreyfus, Réseaux de neurones, Méthodologie et applications, EYROLLES, collection Algorithmes, 2002.

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

[143]: Julien Rude, Développement d'un modèle statique neuronale pour la description fine de la pollution par le dioxyde d'azote : application à la région parisienne, thèse de doctorat, département de science de l'univers et de l'environnement, université de Paris XII-VAL de Marine, 2008.

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

[145]: M. L. Cecopieri-Gomez, J. Palacios-Alquisira, J.M. Domınguez, On the limits of gas separation in CO2/CH4, N2/CH4 and CO2/N2binary mixtures using polyimide membranes, Journal of Membrane Science. 293 (2007) 53–65.

[146]: Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari, Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I, Journal of Membrane Sciece. 111 (1996) 169-182.

[147]: S.A. Stern, Polymers for gas separations: the next decade, Journal of Membrane Sciece. 94 (1994) 1-65.

[148]: D. Ayala, A.E. Lozano, Gas separation properties of aromatic polyimides, Journal of Membrane Sciece. 215 (2003) 61–73.

[149]: M. Mar Lopez-Gonzalez, V. Compan, E. Saizc, E. Riande, J. Guzman, Effect of the upstream pressure on gas transportin poly(ether-imide) films , Journal of Membrane Sciece. 253 (2005) 175–181.

[150]: Y.S. Bhole, U.K. Kharul, S.P. Somani, S.C. Kumbharkar, Benzoylation of polyphenylene oxide: Characterization and gas permeability investigations, European Polymer Journal. 41 (2005) 2461–2471.

[151]: K. Tanaka, M.N. Islam, M. Kido, H. Kita, K. Okamoto, Gas permeation and separation properties of sulfonated polyimide membranes, Polymer. 47 (2006) 4370–4377.

[152]: M. Krea, Synthèse de nouveaux matériaux filmogènes à base des chaines de PSI, caractérisation de leurs propriétés de perméation pour la séparation de composés organiques à partir de mélanges gazeux, université de Saad Dahlab de Blida, Département de génie des procédés, 2005.

[153]: G.A. Polotskaya, A.A. Martynenkov, A.E. Trofimov, V.M. Svetlichnyi, V.V. Kudryavtsev, Synthesis and use of polysiloxaneimide in gas separation membranes, Macromolecular chemestry and polymeric materials, Russian Journal Applied Chemistry. 70 N 2 (1997) 307-312.

[154]: L. Starannikova, Y. Yampolskii, K. Makovetskii, T. Golenko, A novel high permeability rubbery membrane material cis-polypentenamer, Desalination. 200 (2006) 18–19.

[155]: L.-S. Teo, C.-Y. Chen, J.-F Kuo, The gas transport properties of amine-containing polyurethane and poly (urethane-urea) membranes, Journal of Membrane Science. 141 (1998) 91-99.

[156]: V.A. Kusuma, G. Gunawan, Gas permeability of cross-linked poly(ethylene - oxide) based on poly (ethylene glycol) dimethacrylate and a miscible siloxane co-monomer,Polymer. 51 (2010) 5734-5743.

[157]: S.A. Stem, V.M. Shah, B.J. Hardy, Structure-Permeability Relationships in Silicone Polymers, Journal of Polymer Science: Part H: Polymer Physics, 25 (1987) 1263-1298.

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

[159]: M. Shokrian, M. Sadrzadeh, C3H8 separation from CH4 and H2 using a synthesized PDMS membrane: Experimental and neural network modeling, Journal of Membrane Science. 346(2010) 59-70.

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

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

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

[163]: T. P.Vogl, J. K.Mangis, A. K. Rigler, W. T. Zink, D. L. Alkon, Accelerating the Convergence of the Backpropagation Method, Biological Cybernetics. 59(1988) 257-263.

[164]: T. Hagan, H.B. Demuth, M.H.Beale, Neural Network Design, PWS Publishing, Boston, MA(1996).

[165]: G.Dreyfus, J.M.Martinez, M.Samuelides, M. B.Gordon, F.Badran, S.Thiria, L.Herault, Réseaux de neurones : Méthodologie et applications, Editions Eyrolles, Paris, 2002.

[166]: HowardDemuth,Mark Beale, Neural Network Toolbox for Use withMATLAB, 2002.

[167]: J.S. Mchattie, W.J. Koros, D.R. Paul, Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings, Polymer. 32(5) (1991) 840-850.

[168]: DamiánPalomba, Gustavo Esteban Vazquez, MónicaFátimaDíaza, Novel descriptors from main and side chains of high-molecular-weight polymers applied to prediction of glass transition temperatures, Journal of Molecular Graphics and Modelling. 38 (2012) 137–147.

[169]: Chem Bio Draw Ultra 12.0.2.1076.

[170]: HyperChem release 8.0.7 for windows molecular modelling system.

[171]: Jie Xu, Hao Liang, Biao Chen, Weilin Xu, Xiaolin Shen, Hongtao Liu, Linear and nonlinear QSPR models to predict refractive indices of polymers fromcyclic dimer structures, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 92 (2008) 152–156.

[172]: R. Todeschini, V. Consonni, A. Mauri, M. Pavan, DRAGON for Windows (Software for Molecular Descriptor Calculations), TALETE srl, Milan, 2006.

[173]: D .A. Konovalov, N. Sim,E. Deconinck, Y.V. Heyden, D. Coomans, Statistical confidence for variable selection in QSAR models, Journal of Chemical information and Modeling. 48(2008) 370-383.

[174]: A. Srinivas Reddy, S. Kumar, R.Garg, Hybrid-genetic algoritnm based descriptor optimization and QSAR models for predicting the biological activity of tipranaviranalogs for HIV protease inhibition, Journal of Molecular Graphics and Modelling. 28 (2010) 852-862.

[175]: Neural Network Toolbox User's Guide. MATLAB 7.0, Release 14, MATLAB Manual, 2004.

[176]: T. P.Vogl, J. K.Mangis, A. K.Rigler, W. T.Zink, D. L. Alkon, Accelerating the Convergence of the Backpropagation Method, Biological Cybernetics. 59(1988)257-263.

[177]: Muriel Gevrey, IoannisDimopoulos, SovanLek, Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models, Ecological Modelling. 160 (2003) 249-264.

[178]: C. Fernández, E. Soria, P. Sánchez-Seiquer, L. Gómez-Chova, R. Magdalena, J. D. Martín, M. J. Navarro, and A. J. Serrano, Weekly milk prediction on dairy goats using neural networks, Neural Comput&Applic. 16 (2007) 373–381

[179]: G.D. Garson, Interpreting neural network connection weights, Artificial Intelligence Expert. 6(4) (1991) 46-51.

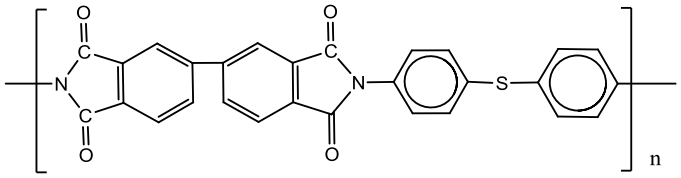
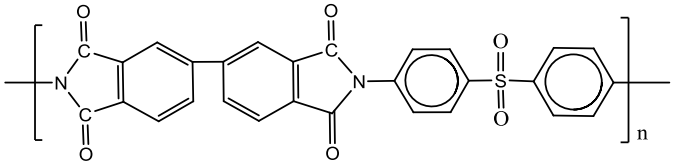
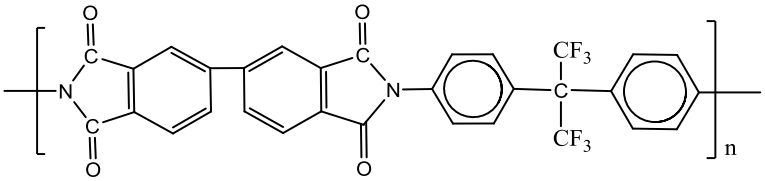
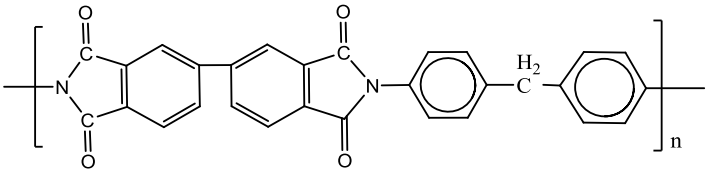
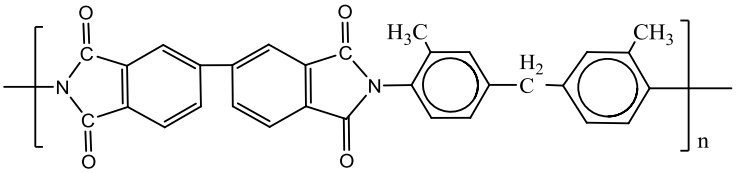
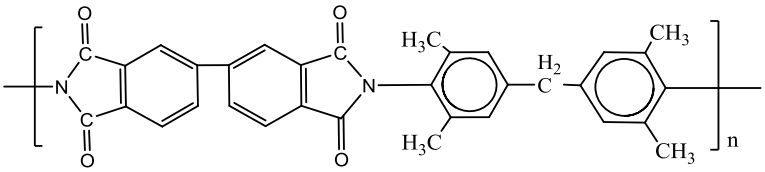
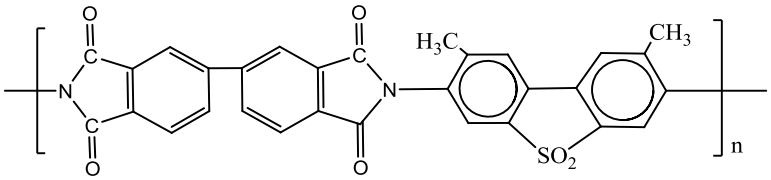
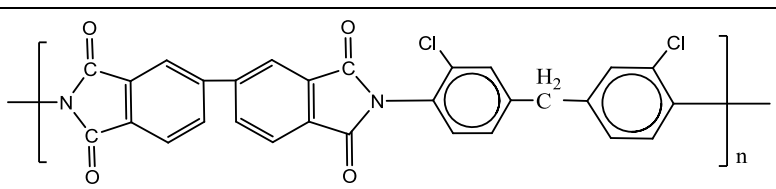
[180]: A.T.C. Goh, Back-propagation neural networks for modeling complex systems, Artificial Intelligence in Engineering. 9 (1995) 143-151.

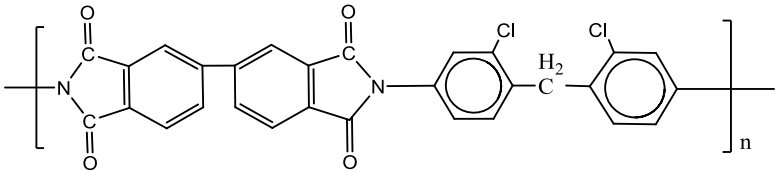
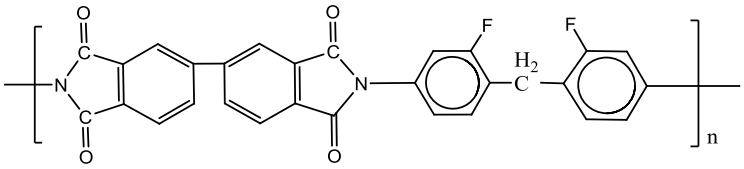
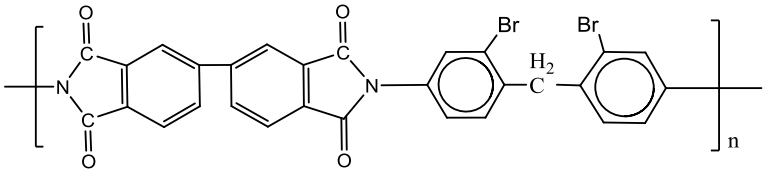
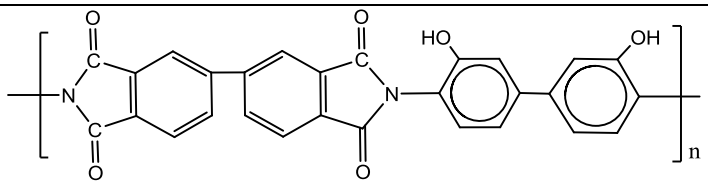
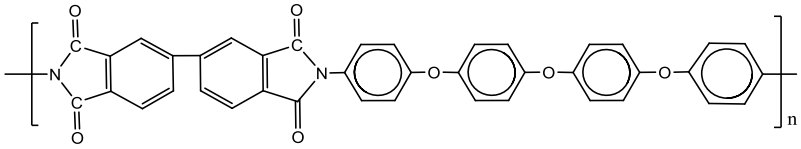
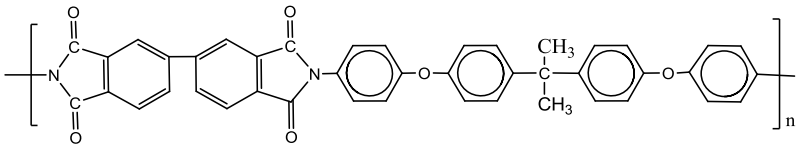
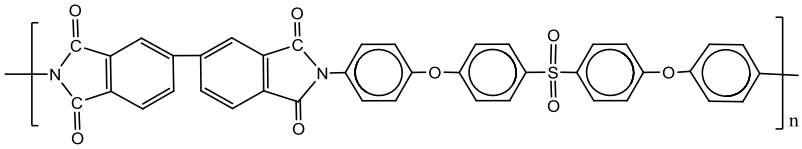
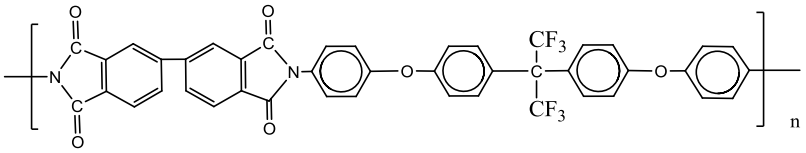
[181]: L.Eriksson, Methods for reliability and uncertainty assessment and for applicability evaluations of classification and regression-based QSARs, Environ. Health Perspect. 111 (2003) 1361–1375.

[182]: N.Chirico, P. Gramatica, Real External Predictivity of QSAR models. Part 2. New Intercomparable Thresholds for Different Validation Criteria and the Need for Scatter Plot Inspection. Journal of Chemical Information and Modeling. 52(8)(2012) 2044-2058.

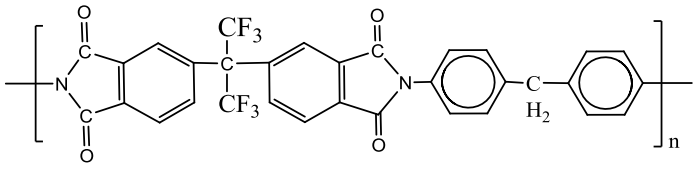
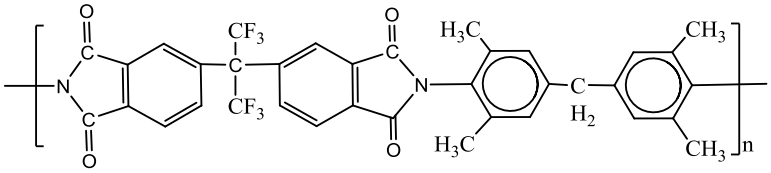
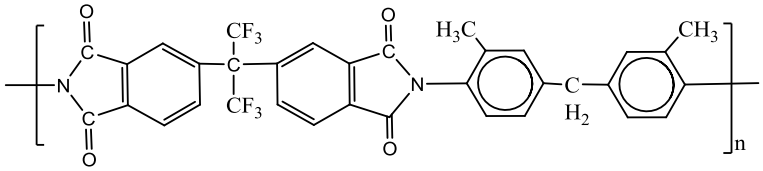
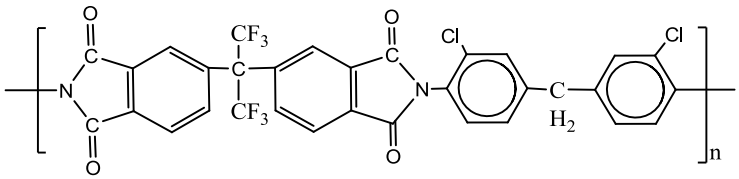
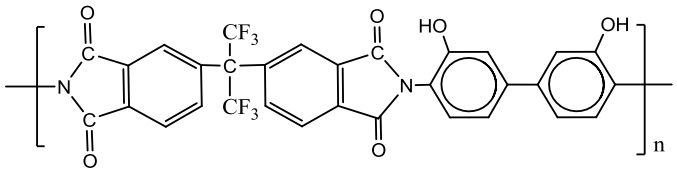
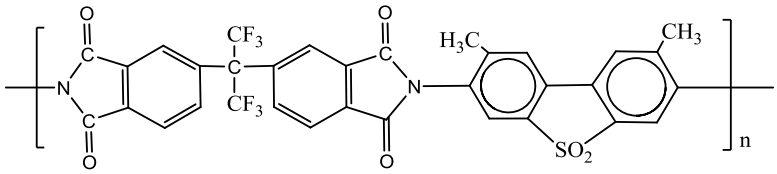
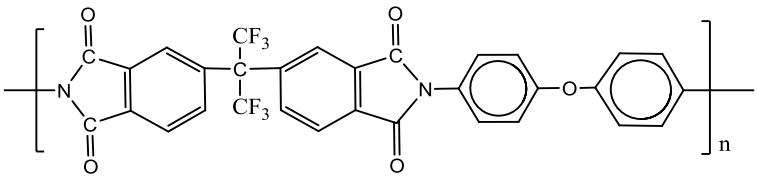
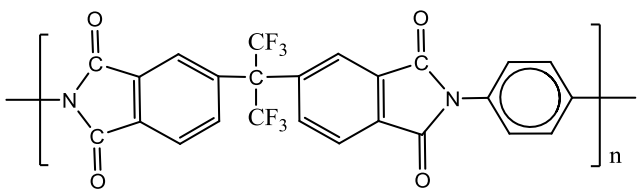
ANNEXE 1.1

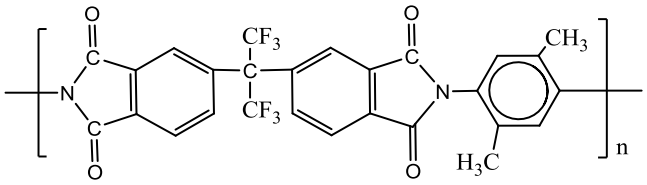
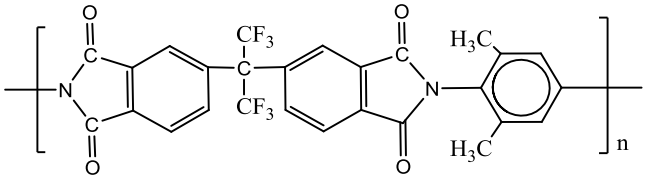
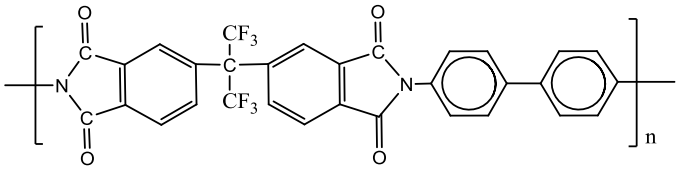
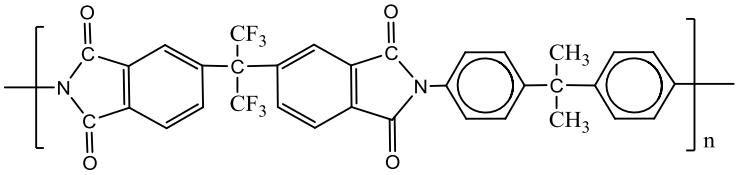
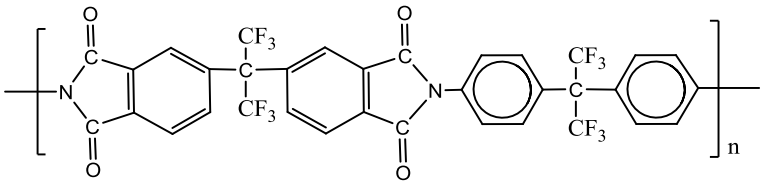
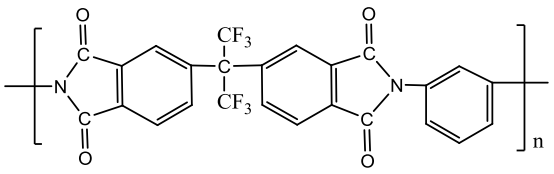
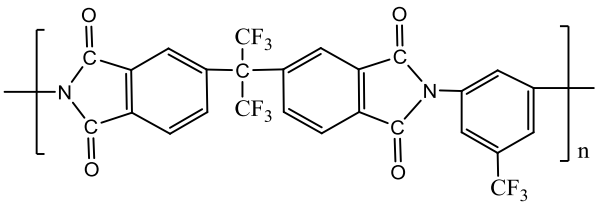
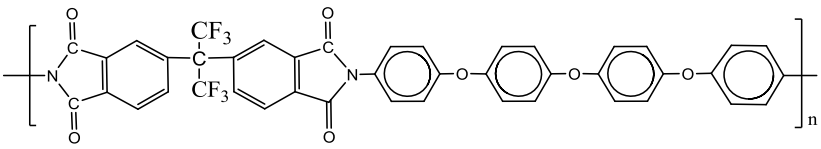
Structures chimiques des polyimides basés sur BPDA

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

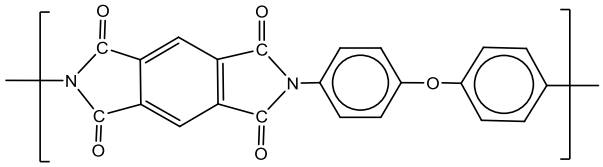
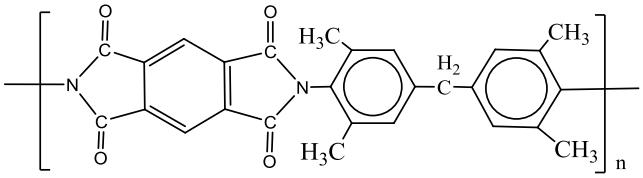
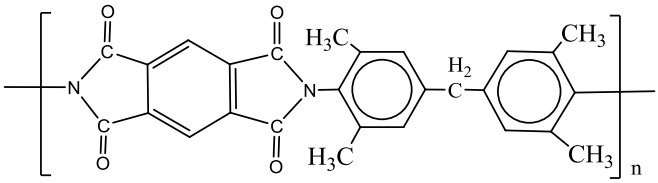
BPDA-MCA	
BPDA-MFA	
BPDA-MBA	
BPDA-HAB	
BPDA-BAPE	
BPDA-BAPP	
BPDA-BAPS	
BPDA-HFBAPP	

Les structures chimiques des 6FDA- polyimides

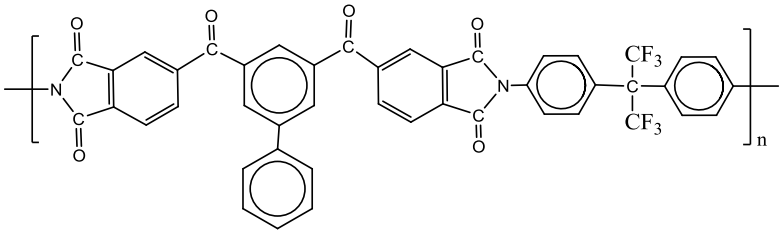
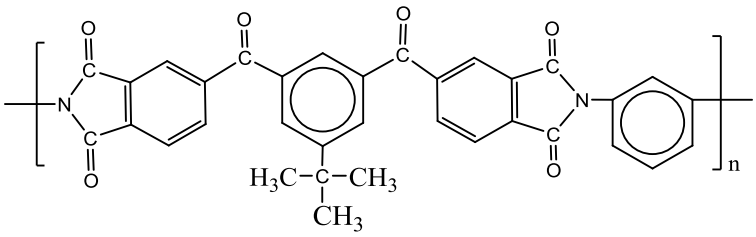
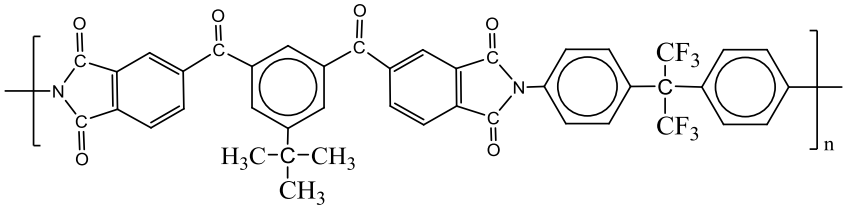
Polymère	Structure
6FDA-DADM	
6FDA-MDX	
6FDA-MDT	
6FDA-CDM	
6FDA-HAB	
6FDA-TSN	
6FDA-DADE	
PI-1	

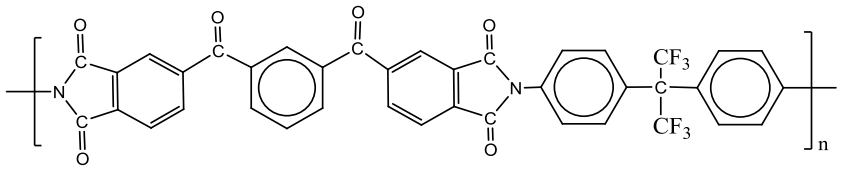
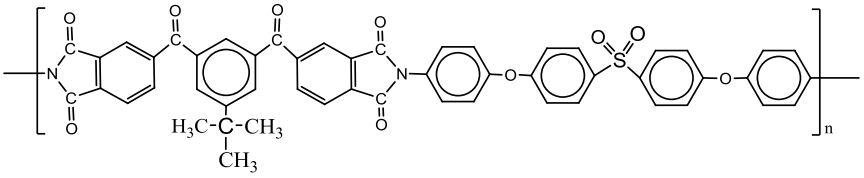
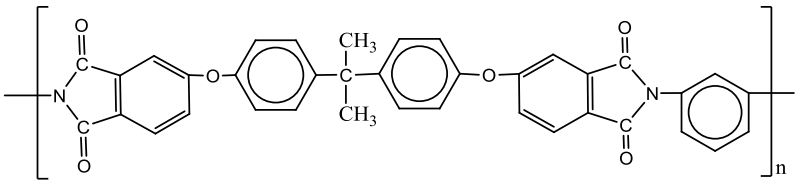
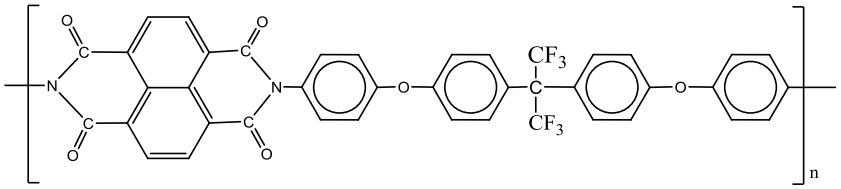
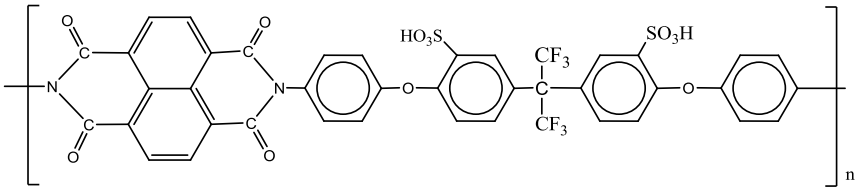
PI-2	
PI-4	
PI-8	
PI-9	
PI-10	
PI-11	
PI-12	
6FDA-BAPE	

Structure des PMDA-PI

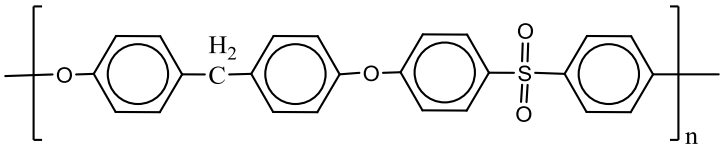
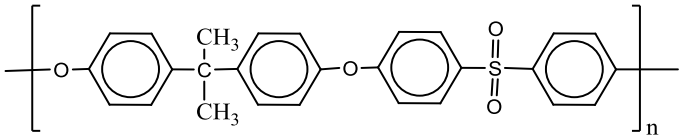
Polymère	Structure
PMDA-DADE	
PMDA-DADM	
PMDA-MDX	

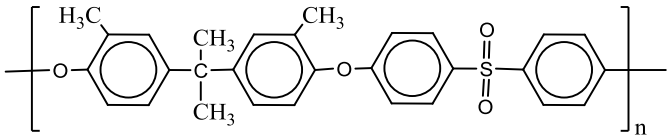
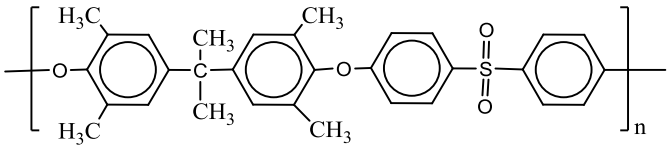
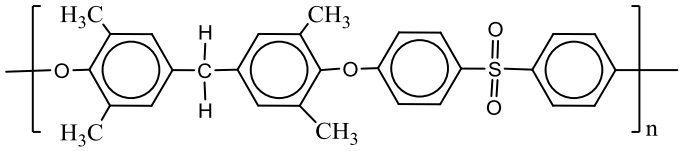
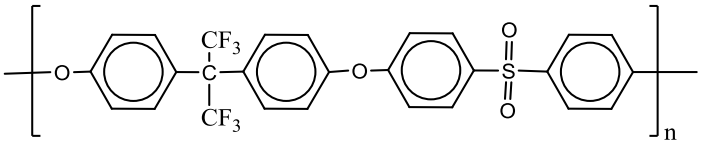
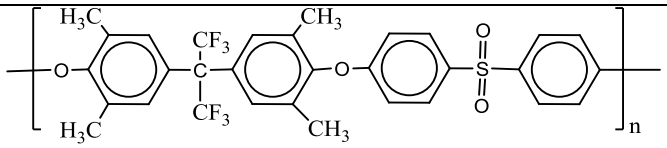
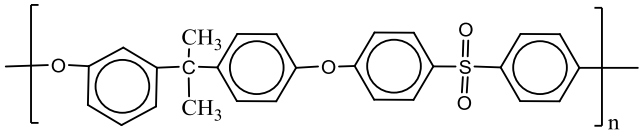
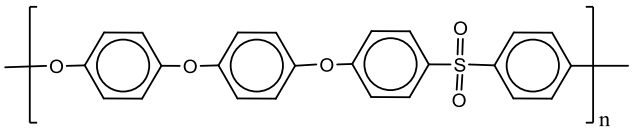
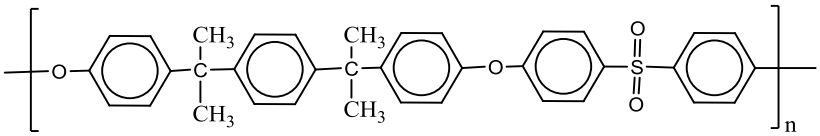
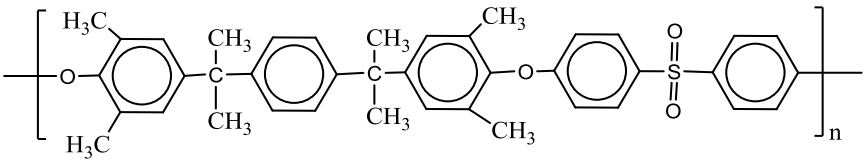
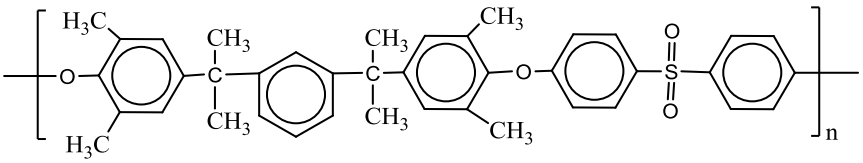
Structure des PEI et d'autres PI

Polymère	Structure
PDCDA-6F	
BDCDA-MPD	
BDCDA-6F	

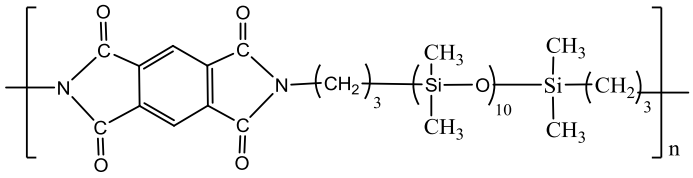
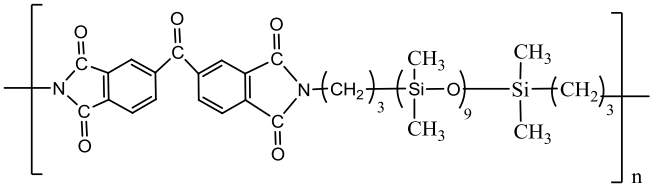
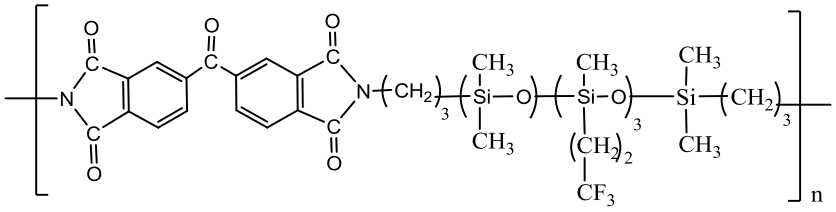
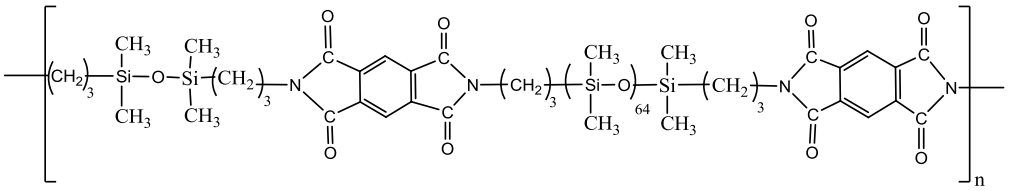
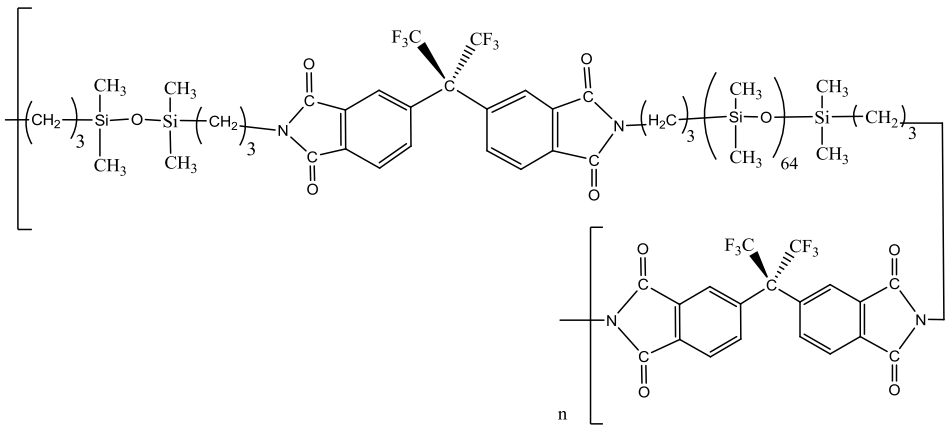
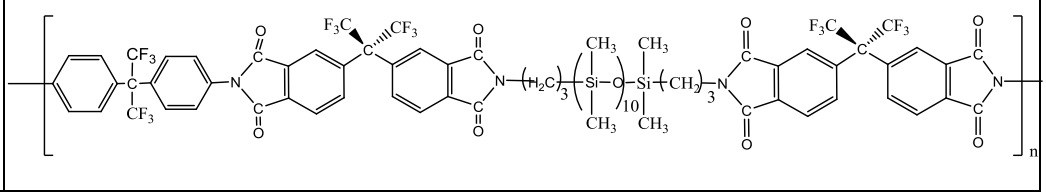
HDCDA-6F	
BDCDA-DDSO	
PBNPI	
NTDA-BAPHF	
NTDA-BAPHFDS(H)	

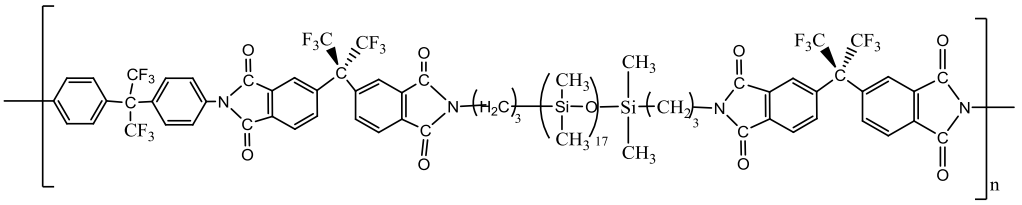
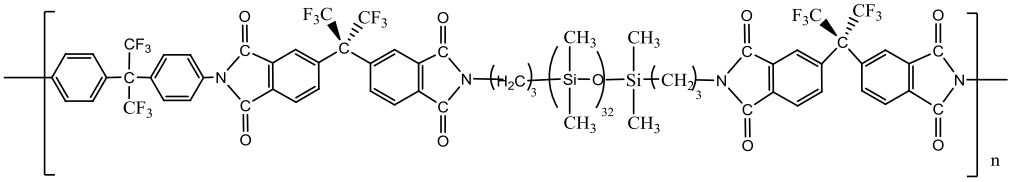
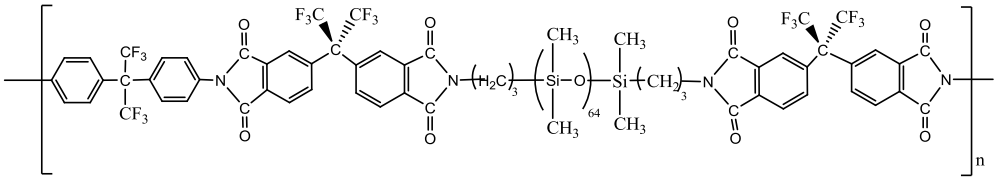
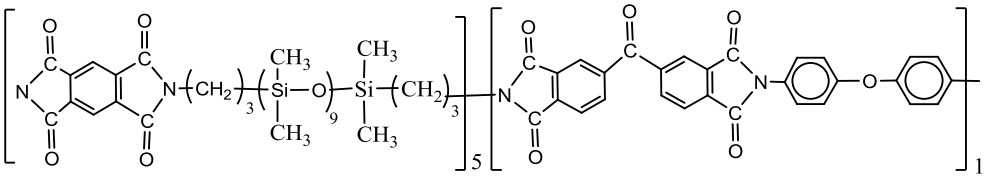
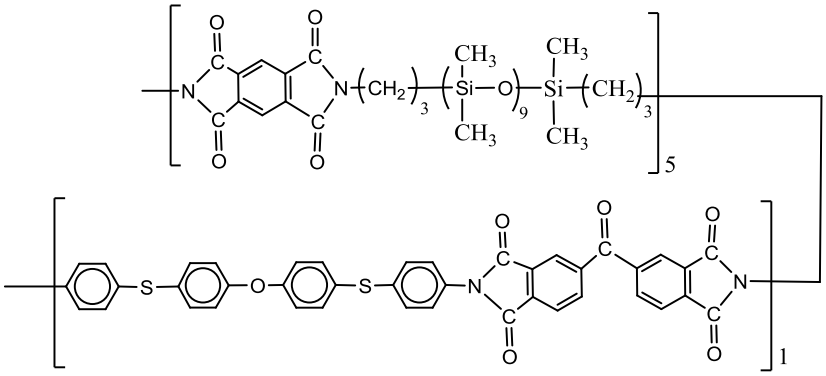
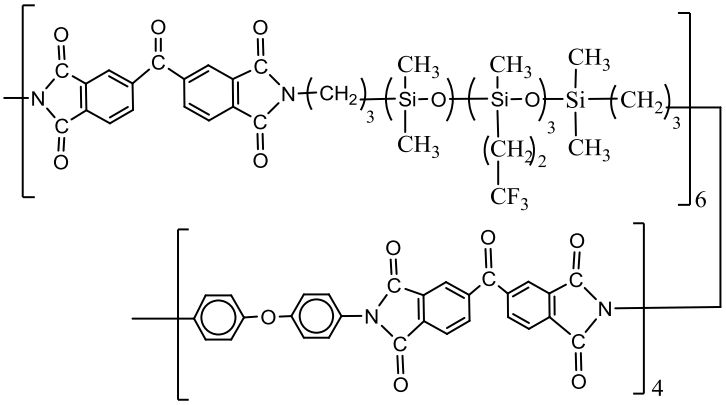
Structure des polysulfones (PSF)

Polymère	Structure
PSF-F	
PSF	

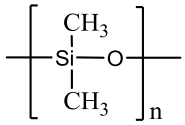
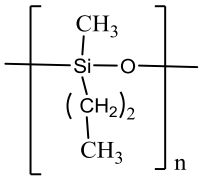
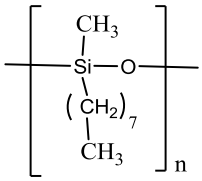
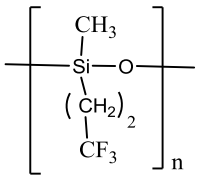
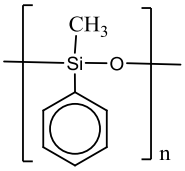
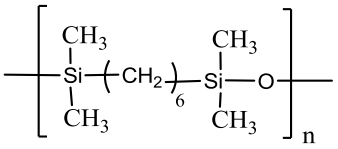
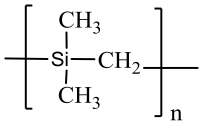
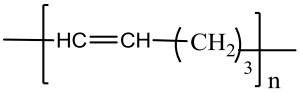
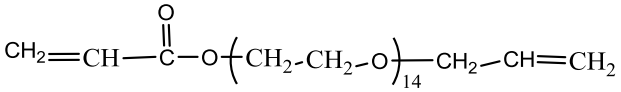
DMPSF	
TMPSF	
TMPSF-F	
HFPSF	
TMHFPSF	
3, 4’ PSF	
PSF-O	
PSF-P	
TMPSF-P	
TMPSF-M	

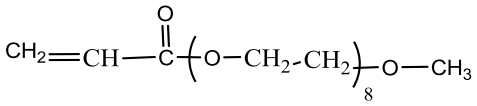
Structure chimique des PSI

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

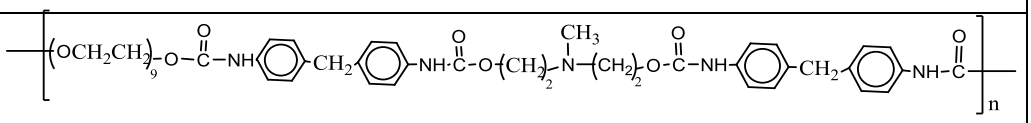
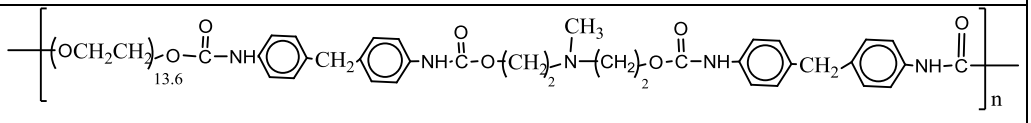
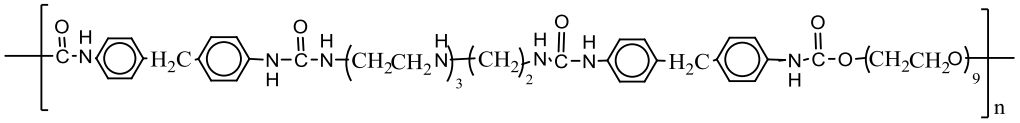
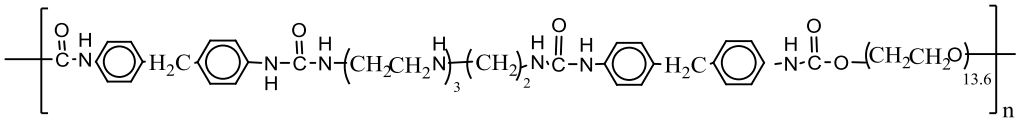
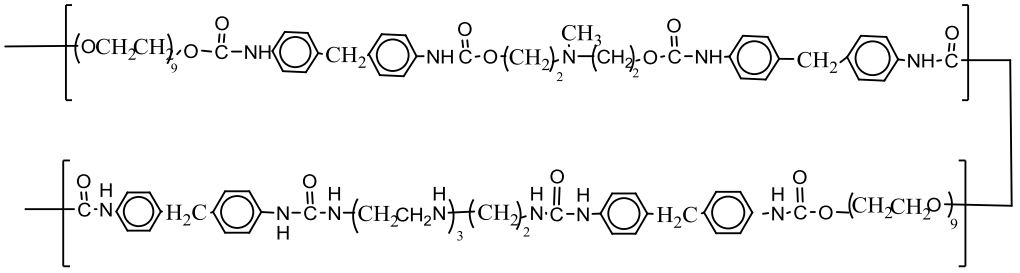
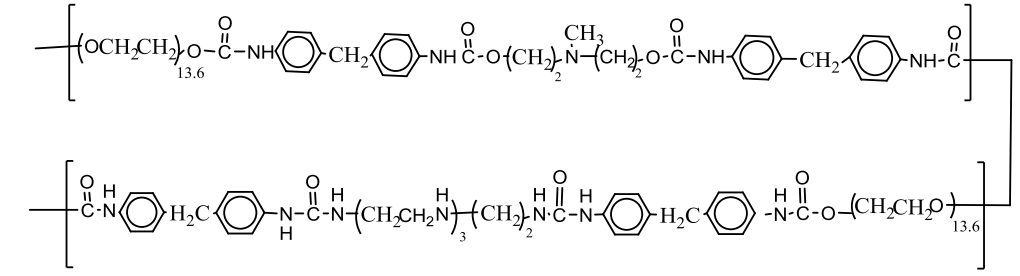
T2	
T3	
T4	
PSI-4	
PSI-5	
PSI-6	

Structure chimique des polysiloxanes (Psi) et d'autres élastomères

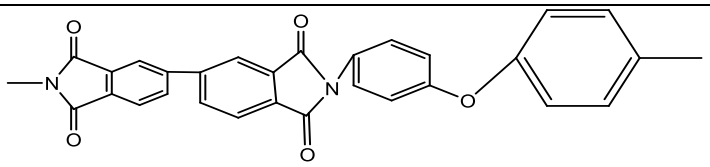
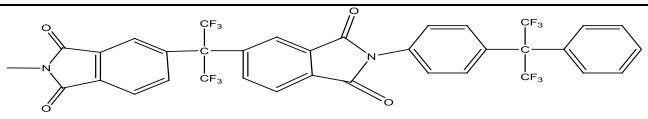
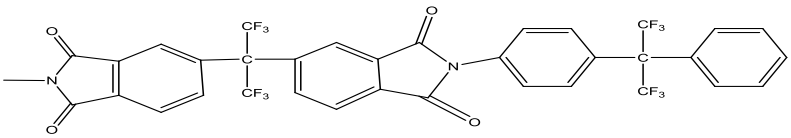
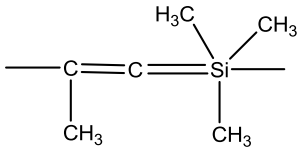
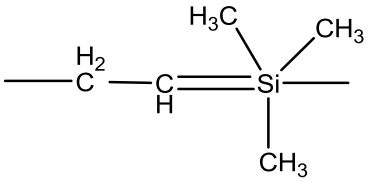
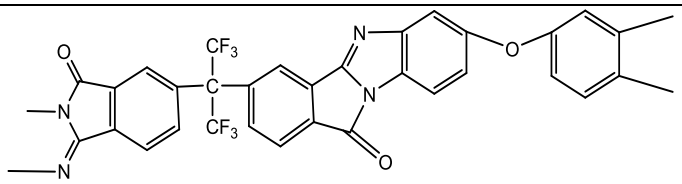
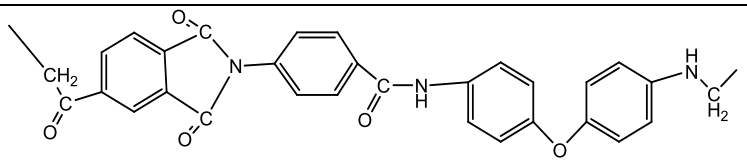
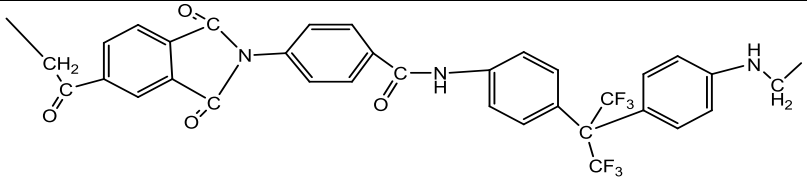
Polymère	Structure
PDMS	
Psi-2	
Psi-3	
Psi-4	
Psi-5	
Psi-6	
PDMSM	
PPM	
PEGDA	

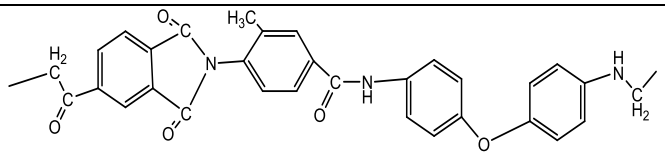
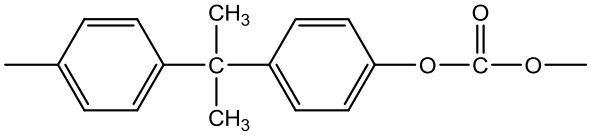
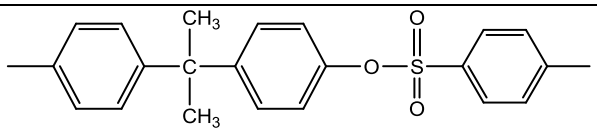
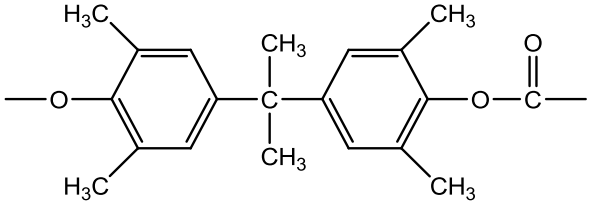
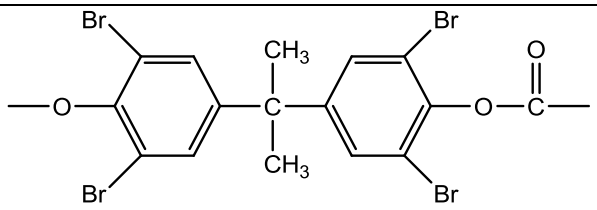
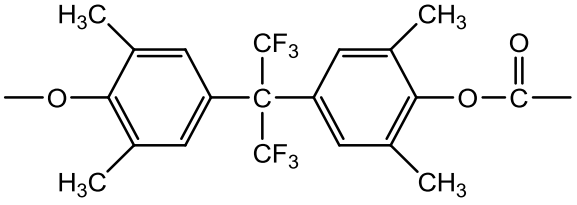
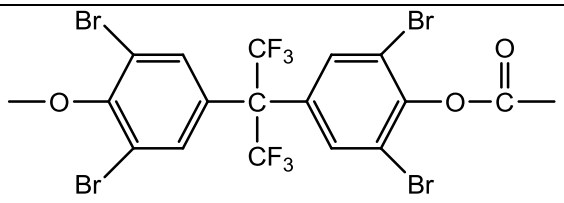
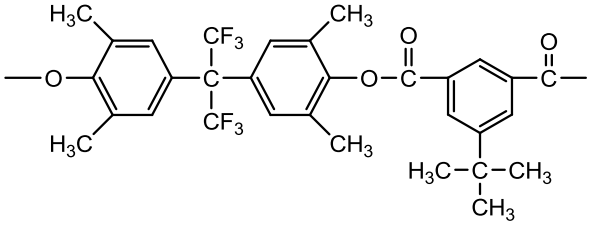
PEMEA	

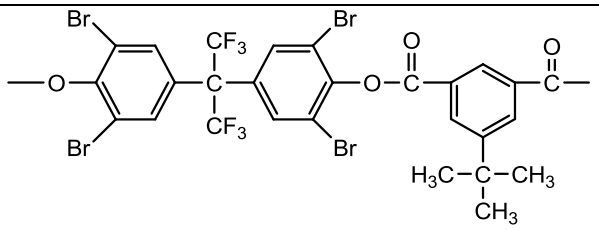
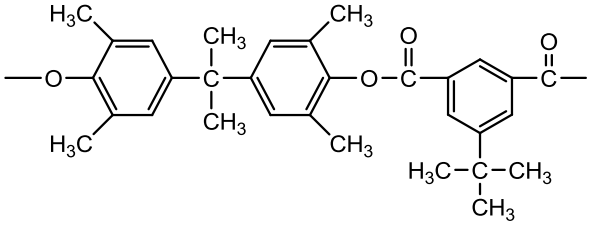
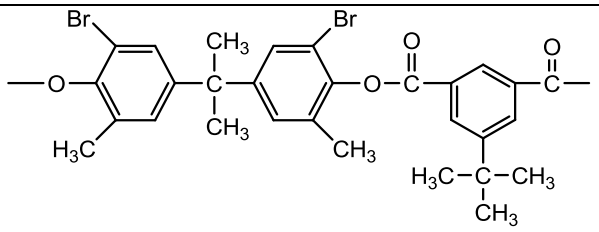
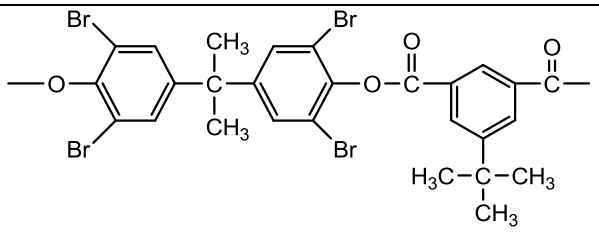
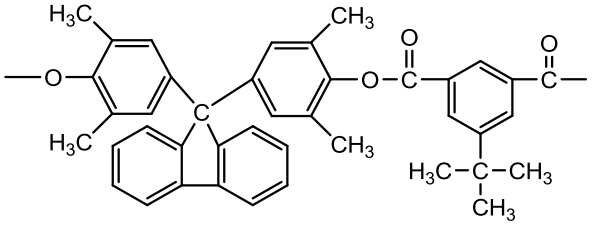
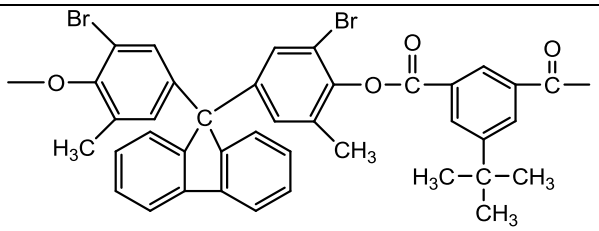
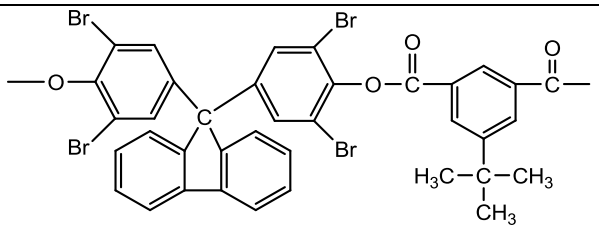
Structure chimique des PUU

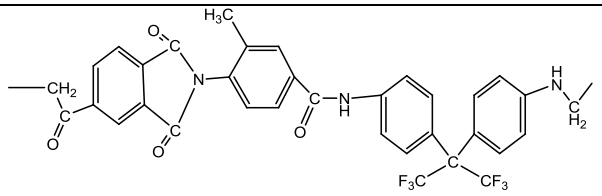
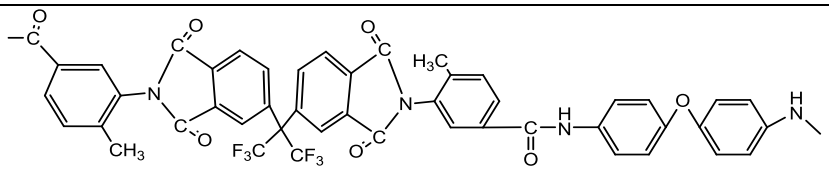
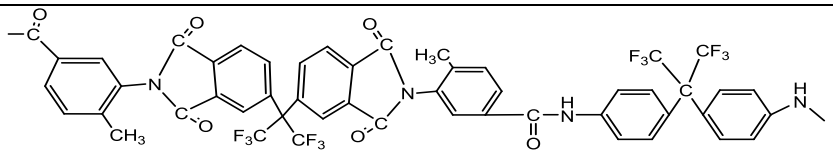
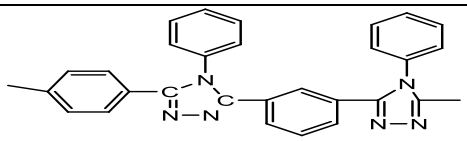
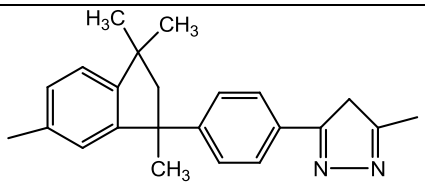
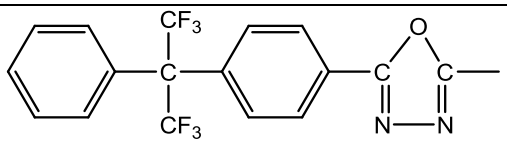
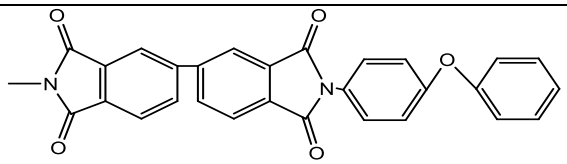
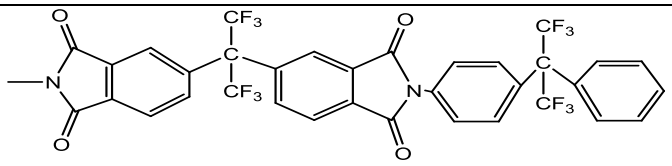
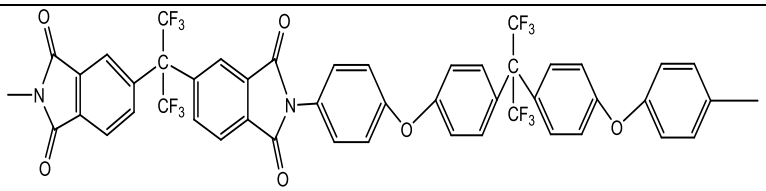
Polymère	Structure
MPU4	
MPU6	
TPUU4	
TPUU6	
MTPUU4	
MTPUU6	

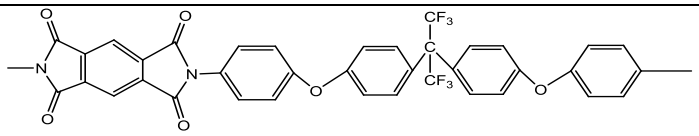
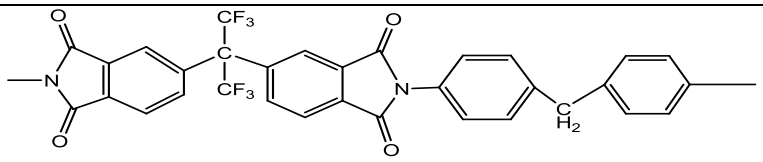
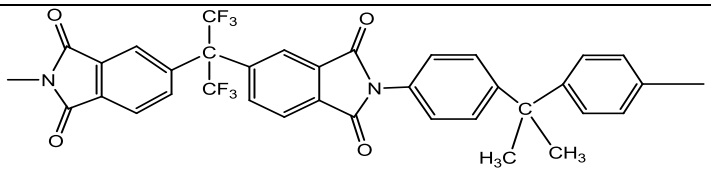
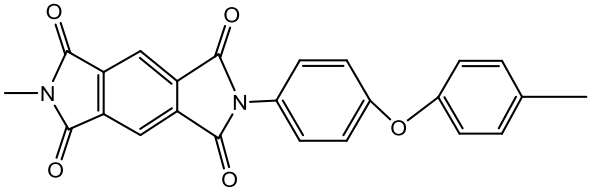
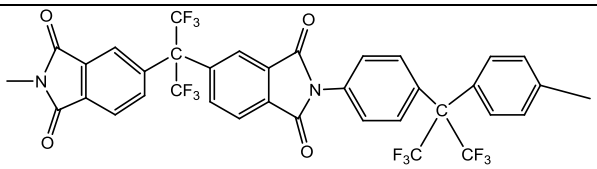
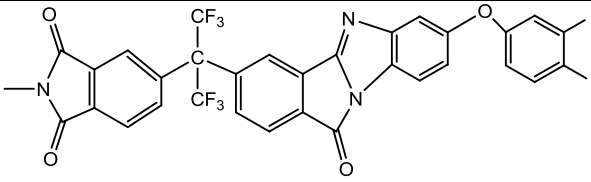
Structure chimique des Polyacétyléne et autre polymères vitreux

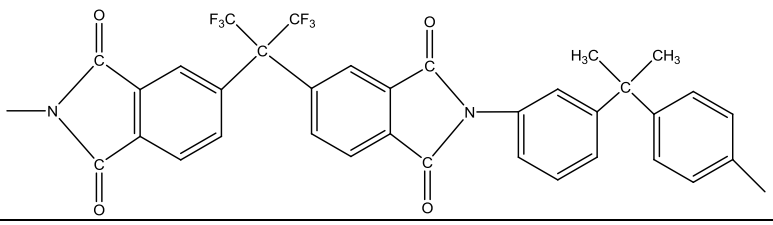
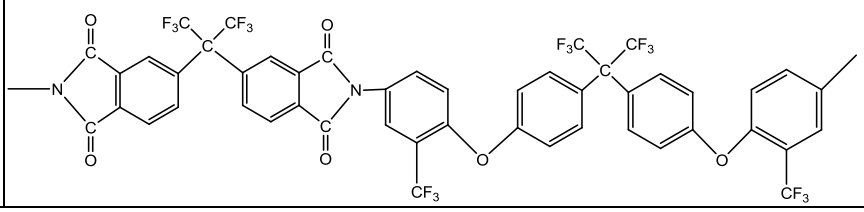
BPDA-DADE	
6FDA-HFIP	
6FDA-mPDA	
PTMSP	
PVTMS	
6FDA-TADPO	
TMA-ABA/ODA	
TMA-ABA/DA6F	

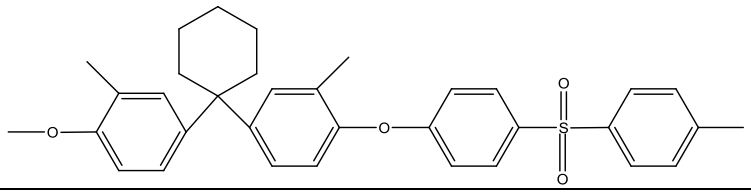
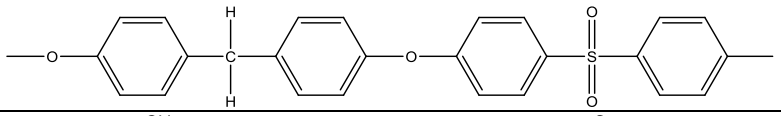
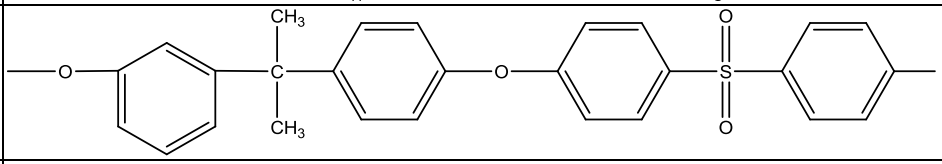
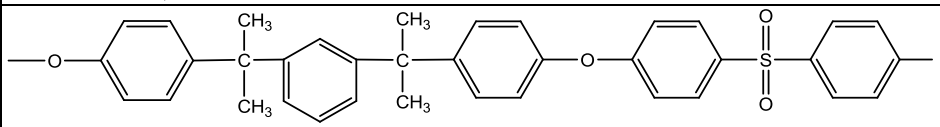
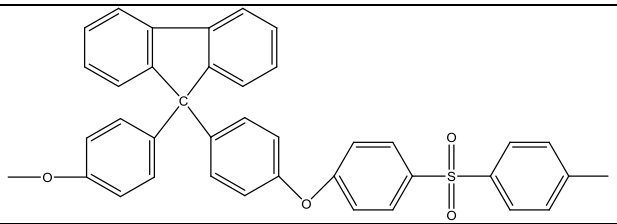
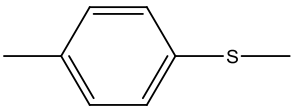
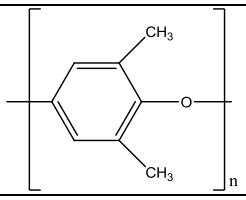
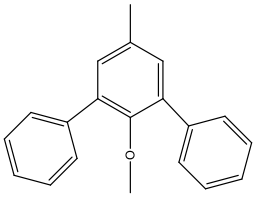
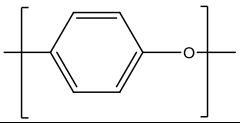
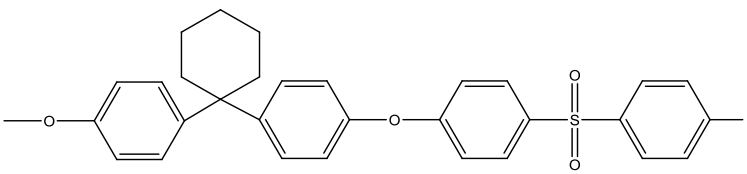
TMA-A Me BA/ODA	
PC	
PSF	
TMPC	
TBPC	
TMHFPC	
TBHFPC	
TMHFBP-tBIA	
TBHFBP-tBIA	

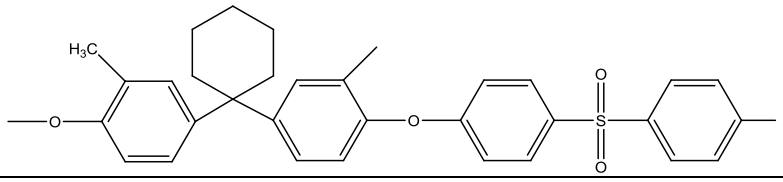
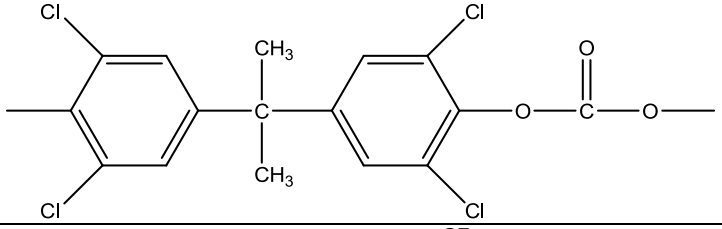
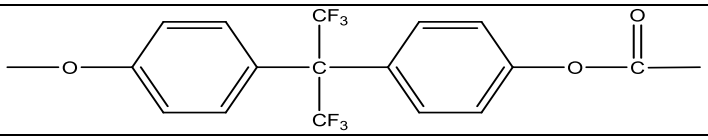
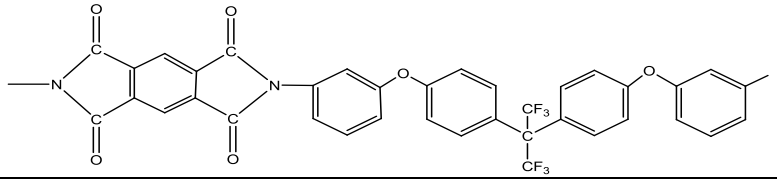
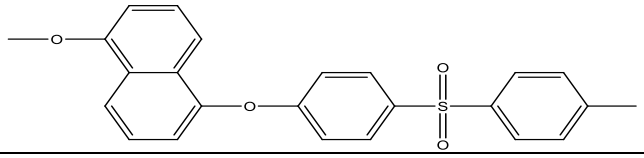
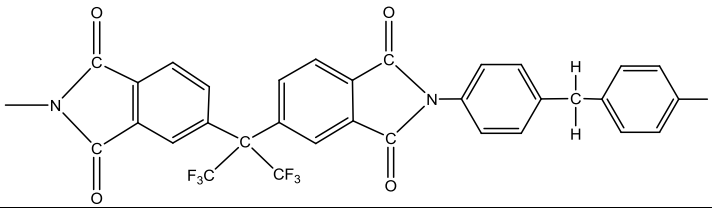
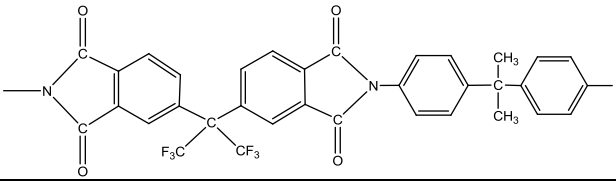
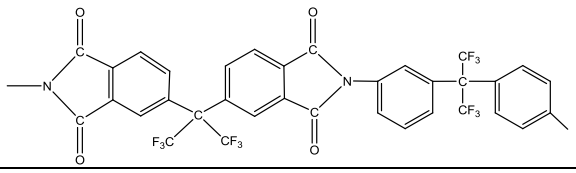
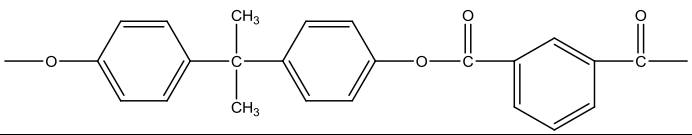
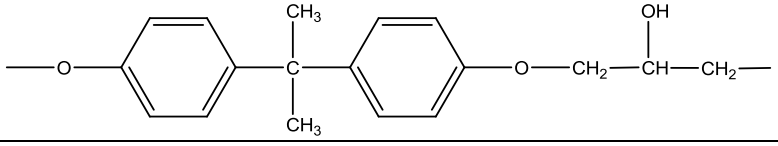
	
TMBPA-tBIA	
DMDBBPA-tBIA	
TBBPA-tBIA	
TMFBP-tBIA	
DMDBFBP-tBIA	
TBFBP-tBIA	

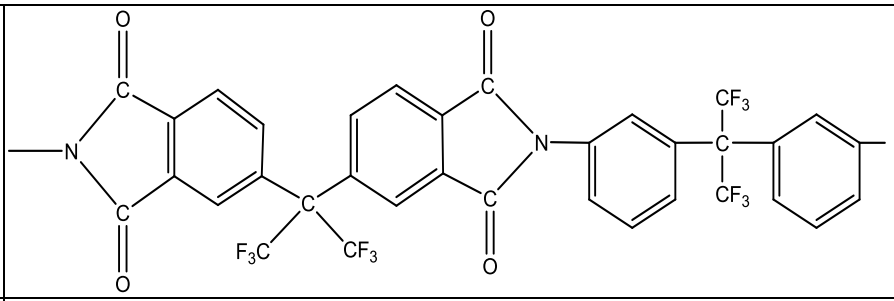
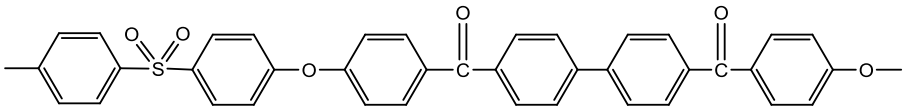
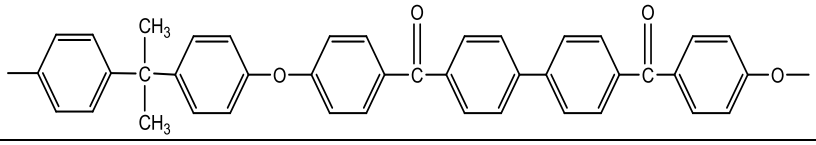
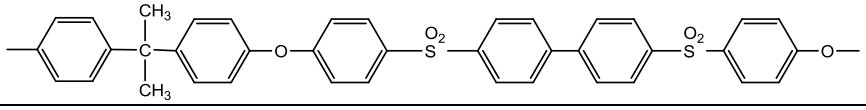
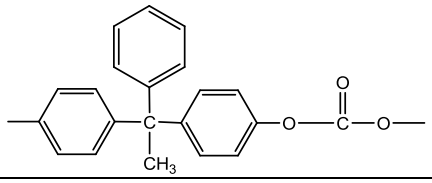
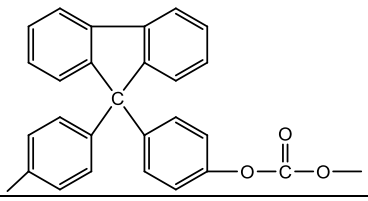
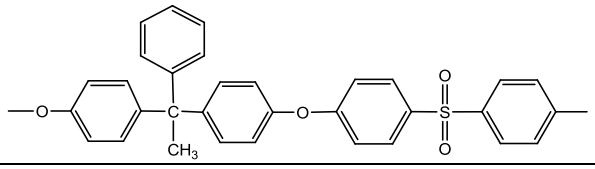
TMA-A Me BA/DA6F	
6FDA-A Me BA/ODA	
6FDA-A Me BA/DA6F	
TIPT	
PIDA-POD	
HF-POD	
BPDA-DADE	
6FDA-HFIP	
6FDA-HFBAPP	

PMDA-HFBAPP	
6FDA-MDA	
6FDA-IPDA	
PMDA-pp'-ODA	
6FDA-BAHF	
6FDA-TADPO	

6FDA-APAP	
6FDA-BATPHF	

DMPSF-Z	
PSF-F	
3',4' PSF	
PSF-M	
FBPSF	
PPS	
PDMPO	
PDPPO	
PPO	
PSF-Z	

DMPSF-Z	
TcPc	
HFPc	
PMDA-3BDAF	
1,5-NPSF	
6FDA-MDA	
6FDA-IPDA	
6FDA-6FpDA	
PA	
PH	

6FDA-6FmDA	
PBK	
PBK-S	
PBSF	
PC-AP	
FBPC	
PSF6AP	

ANNEXE 4.1

Les valeurs expérimentales de perméabilités d'O_2, N_2, CO_2 et CH_4

Polymère	Perméabilité (Barrer)				ref	Polymère	Perméabilité (Barrer)				ref
	N_2	CO_2	CH_4	O_2			N_2	CO_2	CH_4	O_2	
1,5_NPSF	0.057	1.6	0.036	0.42	[5]	**PDMS**	470	4550	1430	960	[150]
3,4_PSF	0.066	1.5	0.052	0.39	[5]	**PDMSM**	40	542	130	99	[150]
6FDA_2,4'_DATr	1.31	28.63	0.71	7.44	[5]	**PDPPO**	1.5	39.9	2.7	7.7	[5]
6FDA_3,5'_DBTF	1.17	21.64	0.45	6.43	[5]	**PEGDA**	0.88	100	5.5	2.2	[159]
6FDA_4BDAF	0.98	19	0.51	5.4	[5]	**PEGMEA**	-	-	40	-	[155]
6FDA_6FmDA	0.261	5.1	0.08	1.8	[5]	**PH**	0.015	0.4	0.019	0.1	[5]
6FDA_6FpDA	3.4	64	1.6	16	[5]	**PI_1**	0.8	15.0	0.29	4.2	[147]
6FDA_APAP	0.473	10.7	0.217	2.89	[5, 148]	**PI_10**	3.5	60.0	1.4	16	[147]
6FDA_BAHF	3.11	51.2	1.34	14.2	[148]	**PI_11**	0.45	9.00	0.15	3	[147]
6FDA_BAPE	0.313	7.85	0.215	1.73	[149]	**PI_12**	1.2	21.6	0.45	6.4	[147]
6FDA_BAPHF	0.981	19 .1	0.52	5.13	[148]	**PI_2**	2.7	43.0	1.1	13.4	[147]

6FDA_BATPHF	1.3	22.8	0.703	6.5	[5 , 148]	**PI_4**	0.7	19.0	0.4	3.6	[147]
6FDA_CDM	0.269	6.78	0.121	1.81	[149]	**PI_8**	0.9	23.0	0.53	5	[147]
6FDA_DADE	0.516	13.8	0.273	2.93	[149]	**PI_9**	1.3	30.0	0.7	7.5	[147]
6FDA_DADM	0.563	15.1	0.321	3.15	[149]	**PMDA_3,3'_ODA**	0.018	0.5	0.008	0.13	[5]
6FDA_HAB	0.168	4.85	0.0562	1.22	[149]	**PMDA_3BDAF**	0.29	6.12	0.17	1.4	[5, 148]
6FDA_HFIP	3.11	50.0	1.3	14.2	[5]	**PMDA_4BDAF**	0.66	11.8	0.36	2.9	[5]
6FDA_IPDA	1.34	30	0.7	7.5	[5, 148]	**PMDA_BAPHF**	0.943	17.6	0.638	4.98	[150]
6FDA_m_PDA	0.363	8.23	0.14	2.61	[5]	**PMDA_BATPHF**	1.5	24.6	0.937	7.06	[5]
6FDA_MDT	0.406	8.75	0.198	2.51	[149]	**PMDA_DADE**	0.0256	0.858	0.0183	0.171	[149]
6FDA_MDX	2.13	43.9	1.45	10.3	[149]	**PMDA_DADM**	0.0327	0.990	0.0223	0.205	[149]
6FDA_mp'ODA	0.259	6.11	0.125	1.57	[5, 148]	**PMDA_HFBAPP**	0.943	17.6	-	4.98	[149]
6FDA_ODA	0.83	23	0.38	4.34	[5]	**PMDA_IPDA**	1.5	27	0.9	7.1	[5]
6FDA_TADPO	0.17	27.6	-	7.9	[150]	**PMDA_MDA**	0.2	4.03	0.093	0.98	[5]
6FDA_TSN	2.82	55.9	1.49	14.2	[149]	**PMDA_MDX**	7.08	97.6	8.21	27.4	[149]
BDCDA_MPD	0.13	3.70	0.1	1	[151]	**PMDA_mp'ODA**	0.0454	1.118	0.0258	0.31	[5,

					148]						
BDCDA-6f	0.64	15.6	0.4	3.8	[151]	**PMDA_pp'_ODA**	0.0454	3.55	-	0.825	[150]
BDCDA-DDSO	0.14	4.2	0.12	0.93	[151]	**PPM**	100	2000	430	310	[157]
BIPSF	0.24	5.60	0.25	1.3	[5]	**PPO**	4.6	51.0	2.3	13.7	[153]
BPDA_BAPE	0.0392	1.25	0.0305	0.256	[149]	**PPO_BzBr**	2.13	18	1.13	8.45	[153]
BPDA_BAPHF	0.245	4.96	0.145	1.54	[5, 148]	**PPO_BzCH3**	2.42	21.4	1.49	7.36	[153]
BPDA_BAPP	0.0938	2.80	0.0846	0.596	[149]	**PPO_BzCl**	1.8	16.8	0.98	8.6	[153]
BPDA_BAPS	0.0544	1.85	0.397	0.368	[149]	**PPO_BzH**	1.59	14.3	0.95	6	[153]
BPDA_BATPHF	0.563	9.15	0.279	3.11	[5, 148]	**PPO_BzNO2**	1.27	11.4	0.76	5.04	[153]
BPDA_CDM	0.0307	0.978	0.0164	0.26	[149]	**PPS**	0.046	1.6	0.066	0.38	[5]
BPDA_DADM	0.0302	1.00	0.0205	0.208	[149]	**PSF**	0.25	5.6	0.25	1.4	[5]
BPDA_DADS	0.022	0.774	0.0164	-	[149]	**PSF_AP**	0.278	8.12	0.32	1.56	[5]
BPDA_HAB	0.00101	0.0313	0.000412	0.0096	[149]	**PSF_F**	0.2	4.5	0.19	1.1	[5]
BPDA_HFBAPP	0.305	7.33	0.216	1.67	[149]	**PSF_M**	0.11	2.8	0.11	0.69	[5]
BPDA_HFIP	0.757	16.8	0.46	3.79	[149]	**PSF_O**	0.196	4.3	0.18	1.1	[5]
BPDA_MBA	0.0103	0.315	0.0054	0.0923	[149]	**PSF_P**	0.32	6.8	0.34	1.8	[5]
BPDA_MCA	0.0107	0.335	0.0055	0.0957	[149]	**PSF_Z**	0.11	2.54	0.1	0.74	[5]

BPDA_MDT	0.0483	1.41	0.0278	0.369	[149]	**PSI-2**	-	2380	-	-	[156]
BPDA_MDX	0.913	22.4	0.818	4.73	[149]	**PSI-4**	-	1710	-	-	[156]
BPDA_MFA	0.0203	0.542	0.0129	0.143	[149]	**PSI-5**	-	1660	-	-	[156]
BPDA_PASN	0.0499	1.75	0.0399	0.348	[149]	**PSI-6**	-	524	-	-	[156]
BPDA_pp'ODA	-	0.642	0.0099	0.642	[5, 148]	**Poly(methyl propyl siloxane)**	-	1520	531	-	[150]
BPDA_TSN	0.0763	2.74	0.037	0.577	[149]	**Poly(methyl heptyl siloxane)**	-	917	314	-	[150]
BTDA_BAPHF	0.195	4.37	0.105	1.14	[5]	**Poly(trifluoropropyl methyl siloxane)**	-	1210	201	-	[150]
BTDA_pp' ODA	0.0236	0.625	0.109	0.191	[5]	**Poly(methyl phenyl siloxane)**	-	226	36.3	32	[150]
DMPSF	0.091	2.1	0.07	0.64	[5]	**Poly(tetramethyl silhexylene siloxane)**	-	1310	395	265	[150]
DMPSF_Z	0.057	1.4	0.041	0.41	[5]	**PSI-7**	-	148	-	-	[156]
FBPC	0.592	15.1	0.581	3.18	[5]	**T1**	45.4	668	-	120	[155]
FBPSF	0.484	13.8	0.531	2.76	[5]	**T2**	162	2160	-	446	[155]
FD5000	312	3720	-	705	[155]	**T3**	280	3940	-	752	[155]
HDCDA-6F	0.12	4.10	0.1	1.06	[151]	**T4**	408	5850	-	908	[155]

HFPC	1.7	24	1.05	6.9	[5]	**TBBPA _tBIA**	0.89	21.5	0.853	5.66	[5]
HFPSF	0.67	12	0.55	3.4	[5]	**TBHFPC**	1.8	32	0.89	9.7	[5]
HMBIPSF	1.6	25.5	0.94	6	[5]	**TBPC**	0.2	4.2	0.12	1.5	[5]
MPU4	0.0847	1.12	0.0969	0.317	[158]	**TCPC**	0.36	6.7	0.22	2.3	[5]
MTPUU4	0.0629	1.07	0.0828	0.274	[158]	**TMBIPSF**	1.21	31.8	1.27	5.8	[5]
NTDA-BAPHF	0.72	21.0	0.48	4.4	[152]	**TMHFPC**	7.7	111	4.7	32	[5]
NTDA-BAPHFDS(H)	0.37	13.0	0.16	2.8	[152]	**TMHFPSF**	4	72	3	18	[5]
P900	247	3930	-	796	[155]	**TMPC**	1.1	18.6	0.89	5.6	[5]
PA	0.33	7.5	0.4	1.7	[5]	**TMPSF**	1.06	21	0.95	5.6	[5]
PBK	0.13	3.3	0.14	0.75	[5]	**TMPSF_F**	0.61	5.5	0.58	3.3	[5]
PBK_S	0.11	3.27	0.12	0.64	[5]	**TMPSF_P**	0.57	13.2	0.6	3.2	[5]
PBNPI	0.07	1.55	1.68	0.5	[152]	**TPUU4**	0.0558	1.01	0.0744	0.255	[158]
PBSF	0.47	10.8	0.5	2.39	[5]	**BTDA-BATPHF**	0.37	6.94	0.189	2.17	[5]
PC	0.38	6.8	0.36	1.6	[5]	**6FDA-MDA**	0.81	19	0.42	4.6	[5,148]
PC_AP	0.361	9.48	0.419	1.84	[5]	**MPU6**	0.374	12.9	-	1.75	[158]
PD5000	416	4780	-	1020	[155]	**MTPUU6**	0.334	12.3	-	1.51	[158]
PDCDA_6F	0.18	5.00	0.16	1.2	[151]	**TPUU6**	0.298	11.9	-	1.4	[158]
PDMPO	3.5	65.5	4.1	14.6	[5]						

ANNEXE 4.2

O_2

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée

j	$W^I j,1$	$W^I j,2$	$W^I j,3$	$W^I j,4$	$W^I j,5$	$W^I j,6$	$W^I j,7$	$W^I j,8$	$W^I j,9$	$W^I j,10$	$W^I j,11$	$W^I j,12$	$W^I j,13$	$W^I j,14$	$W^I j,15$	$W^I j,16$	$W^I j,17$	$W^I j,18$	bj
1	-2.7335	2.1147	-1.042	2.6771	-2.0911	1.0757	0.88606	0.2191	1.2551	-0.6398	-0.3666	1.0532	-1.2264	-0.1714	-0.1285	0.3655	-5.4942	-1.36808	-0.5389
2	-3.7942	-1.0078	-1.0519	-1.424	-0.0558	-1.1577	0.2693	-1.8382	-2.2627	2.5948	1.1677	-1.4234	-1.534	0.0627	-0.5253	-0.0829	2.5915	-1.7952	3.0267
3	-3.7524	1.0416	0.0474	1.7218	1.0579	1.3702	0.8409	1.9103	-0.89801	-2.7479	-0.8038	1.3475	1.63508	0.0259	0.6027	1.1433	-3.1125	2.1822	-3.2324
4	-0.2678	1.6371	1.7768	-5.1739	-1.01404	-0.5796	-5.38004	-0.0678	-4.5654	-0.60903	0.7463	2.5337	-2.8066	-0.9684	-2.5649	-1.8241	2.0105	0.6386	1.7311
5	-2.05639	2.2816	0.21908	1.5853	-1.3011	-0.49715	1.0362	-0.1299	-0.35506	-1.1683	-0.1253	0.7369	-1.885	-0.4134	-0.1557	0.6343	-2.9454	-2.0993	-0.9361

Connexions Couche cachée-Couche de sortie

$W^H 1,1$	$W^H 1,2$	$W^H 1,3$	$W^H 1,4$	$W^H 1,5$
1.4375	-1.1985	-1.151	-0.2447	-1.8646
$b^0 1$= -0.1339				

N_2

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée

J	W^I1,j	$W^I,2j$	W^I3,j	W^I4,j	W^I5,j	W^I6,j	W^I7,j	W^I8,j	W^I9,j	W^I10,j	W^I11,j	W^I12,j	W^I13,j	W^I14,j	W^I15,j	W^I16,j	W^I17,j	W^I18,j	bj
1	-1.8649	-1.9284	2.6528	2.1708	0.8739	1.6515	2.1986	-0.6607	0.2553	-3.0775	0.3016	0.9229	0.1828	2.5825	-0.8411	0.0218	-1.4435	-1.6423	-2.1843
2	3.4133	-0.7043	0.2253	0.0262	1.1704	-2.6853	-1.4015	0.8628	-0.7084	0.4172	-0.38	2.1385	-1.0125	-0.2904	-3.2097	1.2082	0.4477	3.0326	5.3906
3	-2.0948	1.7354	-1.627	-0.6404	-5.0306	-0.7272	-1.8959	-0.6291	1.5334	-3.3883	-0.2645	-1.9576	-2.2635	-1.3282	1.4347	-2.8599	4.6091	3.1105	-2.3687
4	-0.6491	2.169	0.9634	0.2849	-3.6733	-1.8982	-1.6961	-0.5829	-0.7627	2.2414	1.817	0.0358	-0.5696	-1.5507	-1.7681	2.9197	-2.5068	-5.5778	3.8491
5	-1.4623	1.3391	-1.8673	0.0257	3.0937	1.0319	1.0209	0.7223	2.1355	-0.9701	-0.2896	3.2954	-2.8161	0.1862	0.4592	1.5912	3.2464	2.0611	-11.2719
6	-2.5375	-1.5503	0.0803	0.8733	-0.5388	-2.6293	-0.5872	-0.5058	-0.3738	-0.6309	-0.6414	-0.6986	-2.2225	1.0276	-1.0245	-1.6788	2.9955	0.4695	5.3194
7	0.2144	-0.442	1.0578	1.3352	-1.165	1.1629	-1.408	-3.643	-0.096	-3.200	1.721	-0.245	-2.804	-1.766	0.4197	-1.120	0.8791	3.0134	-10.43

		8			1		6	1	8	6		1	2	6		2			31
8	-1.2819	-3.0508	1.4984	0.9392	-2.8403	-1.6164	2.7481	-0.2919	-0.0638	-0.1789	-0.3908	1.8102	-1.3655	2.5386	-3.0141	0.5091	0.1485	1.8863	-0.6021
9	-1.7134	-0.0257	-3.1559	-2.2912	2.0529	1.9668	0.4854	0.9036	-1.7631	1.1067	-2.763	2.3837	2.8207	0.6935	-2.3066	3.5704	-0.5203	1.4094	1.9404
10	-1.1482	-0.7916	-1.0445	2.3383	-0.8892	1.991	-1.6648	0.4703	-1.4042	3.5091	-0.8738	0.9442	2.4976	-0.87	-1.282	-0.8406	0.4687	-6.5826	5.8474
11	-2.5009	-1.7192	-2.0925	2.8287	-2.679	2.0147	-1.2608	-1.6021	0.197	-6.8294	-0.4925	0.3848	-1.9848	1.2081	-1.2621	0.4076	4.0055	5.1843	-5.7755
12	-2.2907	1.9277	-3.5365	-2.3291	-0.3653	1.1973	-2.573	1.8522	-0.5824	2.5202	3.8867	-1.5145	-0.6052	0.5854	-0.6063	2.2099	-2.2316	-1.7115	0.4017

Connexions Couche cachée-Couche de sortie

J	$W^{H}j,1$	$W^{H}j,2$	$W^{H}j,3$	$W^{H}j,4$	$W^{H}j,5$	$W^{H}j,6$	$W^{H}j,7$	$W^{H}j,8$	$W^{H}j,9$	$W^{H}j,10$	$W^{H}j,11$	$W^{H}j,12$	$b^{0}1$
1	-0.7823	2.7975	-4.4269	3.8759	1.6759	-2.6854	1.9256	-2.8222	1.9776	-2.101	4.5085	-2.4502	3.3127
2	-1.6836	-2.9586	-2.5069	0.5408	3.8917	1.0328	-3.5545	1.5676	1.4056	-1.4612	-2.0552	1.0579	-0.9759
3	1.0085	1.1555	-0.7014	-4.0248	5.3829	1.7881	3.0554	3.7394	1.4527	2.3899	-2.7693	1.1855	-4.8751
4	2.342	-3.3176	0.8347	0.1299	0.2062	-0.7871	-1.3229	1.8227	-4.1059	-1.7282	-0.0493	2.0384	-2.2013
5	-0.8067	-1.2851	1.6389	-0.8882	-0.5596	-3.0407	-0.9284	-2.1622	-0.7399	-4.2196	1.8807	3.3529	0.8858
6	-1.5486	-0.6019	-5.289	2.8496	-0.3791	-0.3506	2.8537	-2.8991	-0.2489	0.0065	-5.672	2.5642	1.4601
7	1.4757	0.9528	-1.2936	0.8486	1.6878	0.5997	-3.2489	-1.4306	4.0725	2.6226	-1.2943	3.3328	2.0921
8	-2.3307	-2.2259	2.0065	-0.4317	2.179	1.0475	2.071	1.627	1.2465	0.4013	0.1678	-0.4488	-3.7894

j	$W^H j,1$	$W^H j,2$	$W^H j,3$	$W^H j,4$	$W^H j,5$	$W^H j,6$	$W^H j,7$	$W^H j,8$	$b^0 2$
1	-0.5553	3.7442	-0.766	-1.8796	-2.8657	-2.9575	3.5207	-0.1679	6.2633
2	-1.0089	4.036	0.2942	1.6113	-1.1833	-2.2254	-2.5722	-3.2879	7.5889
3	3.1316	-2.0619	-5.622	-1.3668	-0.9111	-4.589	0.6935	4.4162	5.504
4	-3.5216	-3.2267	-0.8753	2.2961	-2.6677	-4.6329	-1.4251	0.4769	6.0298
5	-0.6717	-3.5441	5.7438	0.9439	0.8214	3.3339	-1.3798	-2.4547	-1.7865
6	-5.9315	-2.3795	3.4731	-3.846	-3.51238	-2.8415	-0.9924	0.9242	2.1648

$W^H 1,1$	$W^H 1,2$	$W^H 1,3$	$W^H 1,4$	$W^H 1,5$	$W^H 1,6$
6.2633	6.2633	6.2633	6.2633	6.2633	6.2633
$b^0 3$=2.0453					

CO_2

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée

j	$W^I j,1$	$W^I j,2$	$W^I j,3$	$W^I j,4$	$W^I j,5$	$W^I j,6$	$W^I j,7$	$W^I j,8$	$W^I j,9$	$W^I j,10$	$W^I j,11$	$W^I j,12$	$W^I j,13$	$W^I j,14$	$W^I j,15$	$W^I j,16$	$W^I j,17$	$W^I j,18$	$W^I j,19$	$W^I j,20$	$W^I j,21$	bj
1	-13.4293	0.2211	-9.8042	-9.8109	52.4463	-83.4502	-1406.0643	80.5504	-11.7215	-1.2276	-14.3123	-2.5913	0.213	-110.0929	-3.0846	1.0779	-28.1543	-15.1163	36.4957	-64.5384	-2.06009	-1.14887
2	-	-	-	-	5.2	-9.5937	-	47.9049	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	4.

ANNEXE 4.2

	7.6999	3.145	3.8099	12.6908	127		1458.2392		46	25.5626	2814.2519	2.0176	711.1449	21.0083	9.5589	0.2775	1446.974	4225.3209	319	2.9743	6.0515	6251
3	-19.8109	0.0296	-5.9048	-9.0925	11.2535	-12.0783	-1458.0712	28.1845	-7.5226	-9.1186	-9.5081	-3.3302	-2.8649	-19.0639	-4.3428	0.2496	-5.164	-841 1.3111	3.3107	-14.9769	-0.2921	0.2846
4	-25.3565	9.7519	-3.0656	-22.9654	-14.9839	-197,683,324,341,864	-1426.37	57.0898	-21.1358	-7.8156	-2807.4208	-3.6564	-5.6038	-19.5081	-4.8097	-1.8415	-1.6226	-4183.3938	10.6238	-29.8785	-1.0886	-1.2067
5	-3.2059	-0.9627	-2.7924	-1.9954	-1.078	9.6805	3.4377	102.4839	2.3733	6.0921	-284 6.5137	-14.1291	0.2892	-1.3029	-5.2295	-3.1138	-1437.9225	-4244.2538	3.8788	-5.4513	-5.1174	-2.8945
6	-20.5581	7.2148	-10.7075	-4.4562	41.2405	-78.2249	-1458.0005	35.168	-6.7985	-26.1367	-2824.8726	3.6883	-719.9163	-4.2031	-4.0533	-0.3681	-2146.4907	-10.9464	-1.0171	-23.3267	-1.9417	0.9965
7	-46.2269	38.0096	-19.2793	-20.5407	104.5953	-195.8277	-1419.4993	47.5959	-0.3353	10.3714	-11.5547	-5.5891	5.6999	-5.3404	-3.6188	-4.776	0.3768	0.4231	9.1589	-78.7734	-3.9879	2.1608
8	-11.0033	-2.4704	-9.5673	-12.4599	-0.9658	-31.4189	-1451.3504	52.6561	-5.7967	-7.9836	-284 7.4308	-1.9391	-306.536	-13.5247	-5.9802	-2.3316	-2.9329	-425 5.0139	-7.9474	-15.2547	-1.3292	-2.3367
9	-13.995	-4.2016	-14.4152	-4.9366	2.1299	-90.5857	-1442.26	32.2768	4.3112	5.7849	0.7865	-1.798	2.2378	-1.5715	-5.4812	-2.553	1.2191	-8492.78	-10.824	-13.519	-2.14	-1.12

ANNEXE 4.2

	9						45					8						41	6	8	48	85
10	-30.6089	-4.3985	-536.2968	-11.4504	326.6481	-190.6525	-1478.2145	80.153	-6.2581	-14.4031	-6.2585	-9.3765	-709.0471	-55.9996	-5.8795	-0.5202	-280.8832	-837.751	3.0597	-31.242	0.5678	-2.8116
11	-20.8581	19.5595	-44.4914	-6.7931	108.2246	-28.631	-142 6.7622	76.1649	-6.6196	-101.655	-281 3.8203	4.7479	-719.6514	-8.2957	-4.9039	-3.5307	-142 4.9027	-423 4.4636	0.5745	-23.0532	-4.6157	1.6185
12	-13.8607	-5.9462	-2.5163	-16.6326	-3.1448	-253.0694	-2.5072	29.3198	-1.1297	-9.2322	-283 3.5803	-49.6048	-255.8424	-4.9817	-0.5592	-51.8764	-144 4.9917	-10.6784	4.1485	-17.1617	4.9221	-4.1297
13	-30.3033	90.9038	-32.4505	-28.0748	231.7659	-187.748	-142 6.9615	59.9621	-9.4977	-29.4995	-283 5.4584	-2.2264	-709.0324	-130.9992	12.3879	-1.5472	-21.8816	-25.3159	-140.1404	-43.7133	-2.0515	1.2956
14	-12.1623	37.3227	2.1163	-13.2944	-30.0407	-39.6104	-142 8.9529	109.2669	-12.1453	-76.643	-284 6.8691	-2.0841	-723.2977	-11.1461	-7.1328	-0.5603	-0.8979	-422 6.7928	2.5795	-36.4759	0.4716	-2.3232
15	-8.7668	10.3698	-39.23	-6.1814	-89.0124	6.8881	6.3705	50.6496	3.6927	-12.9096	-283 6.0321	6.4319	-65.4828	7.6342	6.8651	-3.7674	-140 8.3747	-421 2.9892	22.4595	-6.2635	-4.2639	-2.7989
16	-38.7169	28.1983	-7.0226	-20.08	186.0678	-190.6884	-140 9.9461	110.2954	-5.7727	-24.2589	-2.6799	-4.3602	-709.6443	-73.9722	-7.4797	-5.0493	-21.2578	-34.6149	-28.9131	-160.9655	-5.2837	3.3361
1	-	-	9.79	-	15.	-0.6469	-	533.336	-	122	-	0.5	4.3	-	-	1.3	-	-	13.	-	5.	-

7	18.4715	24.7007	32	16.0034	8177		1457.8094	4	8.723	.4968	2874.2193	731	082	7.0738	126.1733	267	1410.6011	4.7884	2534	16.8917	0066	6.1339
18	-15.0171	-2.2757	-10.8399	-4.8529	1.8825	-73.8628	0.4919	29.2635	-11.1218	-3.4272	-2826.3921	-4.6633	-7.0345	-1.9867	3.4633	-2.1356	-1438.1409	-4250.8573	-6.9626	-14.5349	-5.4555	4.1018
19	-59.8367	252.2617	-133.6719	-151.8441	299.4189	-83.1857	-1420.6015	-17.026	-7.2302	-12.7147	-279 4.8266	-10.9034	-702.3271	-103.1914	-44.5842	-0.7853	-141 2.0406	-61.6554	3.8591	-54.1403	-4.7691	3.2265
20	-16.5993	34.8489	17.7445	-1.6819	2.6779	-38.3934	9.4448	108,117284800569	-1.9928	7.3539	7.6061	-3.5106	4.3601	-4.2578	16.7073	-1.9956	0.0679	13.7087	23.3917	-72.5551	-5.9956	2.7281
21	-1.9989	7.5357	-0.5654	2.4336	-26.3876	-1455.766	1.0204	101,571620525039	-1.3396	21.0192	-0.2686	-4.9889	-1.2157	-21.3127	8.191	-1.8637	-1.9289	-4.4445	3.7274	0.4792	-2.8791	0.3426
22	-26.2596	24.8529	-12.6409	-16.7271	76.0529	-463.8897	-1407.8811	48,6106630820216	-6.7116	3.0764	-280 7.8233	-2.6659	-7.6158	-19.243	-4.2625	-1.3203	-6.8984	-30.9982	9.5678	-67.9029	-4.2318	2.4721
23	-184.4807	10642.3053	-17248.4687	-6705.6917	331.7486	-84.0023	-1371.24	135,792148139543	-8.4152	-226.3421	-2.9934	-39.9239	-171.1647	-2664 4.2824	-173 4.9304	1.7308	-1967.5199	-666 0.3355	-158.7922	-37.9646	6.6163	-6.5688

Connexions Couche cachée-Couche de sortie

$W^H1,1$	$W^H1,2$	$W^H1,3$	$W^H1,4$	$W^H1,5$	$W^H1,6$	$W^H1,7$	$W^H1,8$	$W^H1,9$	$W^H1,10$	$W^H1,11$	$W^H1,12$	$W^H1,13$	$W^H1,14$	$W^H1,15$	$W^H1,16$	$W^H1,17$	$W^H1,18$	$W^H1,19$	$W^H1,20$	$W^H1,21$	$W^H1,22$	$W^H1,23$
206.3794	348.5876	658.8821	872.6279	279.518	266.7348	142.0689	715.0225	115.8826	159.7137	236.3181	-944.0443	146.6652	90.2686	40.5955	673.1593	-112.3103	288.9099	141.9113	110.5402	207.0888	142.1439	3524.8522
$b^01=-1.6981$																						

CH_4

Connexions Couche d'entrée-Couche cachée

j	$W^Ij,1$	$W^Ij,2$	$W^Ij,3$	$W^Ij,4$	$W^Ij,5$	$W^Ij,6$	$W^Ij,7$	$W^Ij,8$	$W^Ij,9$	$W^Ij,10$	$W^Ij,11$	$W^Ij,12$	$W^Ij,13$	$W^Ij,14$	$W^Ij,15$	$W^Ij,16$	$W^Ij,17$	$W^Ij,18$	$W^Ij,19$	$W^Ij,20$	bj
1	0,5871	1,1676	-0,4586	-1,0312	0,6487	1,1269	0,3829	0,2439	0,9889	2,1415	0,3922	0,0212	0,2865	-0,9065	0,4501	1,1163	0.8811	-0.2758	-0.5907	1.3175	-5.6608
2	-2.0287	-0.1854	1.3372	0.1381	-1.5271	1.0697	0.9727	1.0491	1.1794	0.4816	0.2692	-1.1275	0.5886	-1.1615	0.1425	-0.4316	-0.3335	0.7261	-1.6965	0.0977	-1.6554
3	0.0731	-0.426	-0.0839	-0.1398	1.0888	-0.9362	0.7599	0.8914	0.0779	1.3487	-0.1364	1.1253	-0.2798	-0.6166	1.1951	-1.3332	1.1025	-0.2926	0.5892	1.2484	4.1792
4	0.99	2.29	1.75	0.75	-	-	0.76	-	-	-	1.22	0.67	0.06	0.88	-	0.77	-	0.80	0.38	-	-

ANNEXE 4.2

	64	39	97	88	0.9359	0.523	43	0.6909	1.7239	0.8243	74	18	66	87	1.4223	16	1.4591	06	28	0.7351	1.8918
5	0.0394	0.2471	0.9037	0.9686	0.2967	0.9341	-1.0078	-0.3985	1.1729	-1.7962	-0.7605	0.0133	-0.8635	0.4057	-0.5004	1.5462	-2.1014	0.6951	1.9025	-0.0159	-2.7805
6	-0.3385	-0.4067	-0.0537	0.1251	-0.6639	-1.1589	-0.1232	0.3177	-1.3202	-2.3889	-0.3582	-0.5383	0.1088	0.1349	-0.826	-0.1159	-3.7569	1.2187	0.1112	1.596	3.3174
7	-0.2989	-0.4677	-0.7222	-1.2053	-0.0683	0.2475	-0.9619	0.8792	0.3168	-1.7762	-0.1035	0.3824	-0.5489	-0.9062	-0.2124	-1.0211	3.1246	-0.8812	-0.5242	2.5828	1.7989
8	1.2181	-1.4162	-5.0117	1.0718	6.0158	-1.6063	-2.6911	2.2349	-1.1289	2.2117	-3.8017	-0.5089	0.1877	0.5172	-2.6345	-0.2194	-0.3039	-5.3651	-0.2254	-0.7767	-0.8187
9	-2.1906	-0.0089	0.2846	-0.6263	-2.4089	1.9327	-0.1999	2.4896	1.2524	-1.0705	0.3308	1.5429	-0.0524	-2.2642	0.6055	0.1883	-3.4665	2.0453	-1.8126	1.9626	-0.2215
10	1.9056	0.6007	-0.9991	-0.7433	3.6724	-1.2409	0.0186	-0.0217	-0.2082	-1.2349	-1.2641	0.327	-0.751	1.171	-1.4289	-0.6801	-0.7028	-1.5519	-0.3451	-1.2526	1.7005
11	0.3004	0.5296	-0.3894	0.4419	0.4964	0.6286	0.0259	-0.8909	-0.6545	1.6681	-0.6771	0.3751	0.4359	0.4293	1.0834	0.2594	-0.9899	-0.9647	0.0967	-3.4464	-1.4646
12	0.2929	0.1562	0.1605	-0.9034	-0.9453	-0.1919	1.7066	2.9824	0.7141	1.654	-1.8809	0.4891	0.3012	-0.8648	0.3235	0.9599	-0.9251	2.0597	0.9949	-1.1098	2.0934
13	-0.9822	0.6378	0.3933	0.9984	0.0603	1.1573	-1.458	-2.2865	1.1465	-0.4056	-0.0541	1.368	-0.0423	0.9364	0.1723	1.3106	-0.2071	0.3747	1.1399	3.1857	-3.3115
1	-	-	0.08	-	1.44	-	2.29	0.36	-	-	-	-	-	0.00	-	-	1.25	1.95	-	2.95	0.26

ANNEXE 4.2

4	2.394	0.4353	02	0.5429	71	0.1753	58	73	0.0825	1.8879	0.0923	0.3713	1.1444	59	1.5799	1.9913	28	68	1.2412	64	89
15	1.3027	-0.6536	1.1051	-0.2613	0.2755	0.1417	1.1679	-2.4882	-0.2084	-2.5499	0.5381	0.2119	0.0866	-1.1266	0.9298	0.9779	-0.0159	0.3185	1.0889	-1.3739	-1.3225
16	-0.1416	0.9478	1.0708	0.5085	-0.4846	1.1212	-0.2872	-0.5415	0.4721	1.1171	-0.059	-0.9745	0.1504	0.9759	0.0252	-0.9613	2.8154	-0.0789	-0.5514	-3.1729	-0.2619
17	0.3934	0.4226	0.9007	0.5796	1.8356	0.7413	0.3218	-4.2612	-1.2042	-1.7752	-0.7645	0.4063	0.0714	0.2129	-0.9015	0.3389	2.3988	0.0952	-1.5727	-1.3097	2.1727
18	-0.239	0.8827	-0.8729	1.1717	1.0221	-0.8515	0.2091	0.6508	-1.9509	-3.1562	-1.3341	-0.3748	-0.8165	0.1444	-2.5431	-0.7786	3.5444	-1.3755	-0.4038	-2.5366	3.0366
18	-0.788	-0.6142	0.1428	-0.7718	-0.229	-0.0692	-0.4506	2.0328	1.2115	-0.0019	-0.3816	-0.2716	0.8677	1.4929	-1.9339	1.054	-1.3844	0.4374	1.0697	0.5581	1.6967
19	0.7406	2.1926	1.0897	0.3893	-1.0449	0.6491	-1.5133	0.4282	-0.6142	-1.7258	1.5092	-0.7524	-0.1189	-0.4993	1.6994	-0.5478	2.395	0.1918	-0.2374	-2.6954	0.2812
20	-0.3803	0.4862	-0.5379	0.4332	1.4127	-1.159	-0.2132	-0.6682	0.9132	1.884	-0.8114	-1.1836	0.6945	1.5179	0.9731	0.3269	-1.8212	-0.0677	-0.3492	0.0115	1.5079
21	0.7945	0.9557	-0.9004	1.7959	0.6928	-1.0939	0.3632	2.7874	0.7483	0.2244	-0.613	-0.1648	1.1461	0.0202	0.3582	1.0182	2.5427	0.3733	1.5504	-0.8269	0.2164
22	1.2233	1.2803	2.5443	-0.8676	-1.1616	-0.4319	1.5532	0.7685	0.4689	2.2712	0.9958	0.9099	-0.3685	-0.6207	4.0021	0.0513	0.1332	2.0582	-0.6689	-3.8228	-0.3172
2	0.58	1.16	-	-	0.64	1.12	0.38	0.24	0.98	2.14	0.39	0.02	0.28	-	0.45	1.11	0.88	-	-	1.31	-

3	71	76	0.4586	1.0312	87	69	29	39	89	15	22	11	65	0.9065		63	11	0.2758	0.5907	75	5.6608

Connexions Couche cachée-Couche de sortie

j	$W^H_{j,1}$	$W^H_{j,2}$	$W^H_{j,3}$	$W^H_{j,4}$	$W^H_{j,5}$	$W^H_{j,6}$	$W^H_{j,7}$	$W^H_{j,8}$	$W^H_{j,9}$	$W^H_{j,10}$	$W^H_{j,11}$	$W^H_{j,12}$	$W^H_{j,13}$	$W^H_{j,14}$	$W^H_{j,15}$	$W^H_{j,16}$	$W^H_{j,17}$	$W^H_{j,18}$	$W^H_{j,19}$	$W^H_{j,20}$	$W^H_{j,21}$	$W^H_{j,22}$	$W^H_{j,23}$	b^0_1
1	0.5045	-0.3603	-0.5711	-0.6477	0.3035	-0.539	0.1569	0.6026	0.7336	-0.0156	0.073	-0.0051	0.2752	-0.1149	-0.5014	-0.0418	0.0993	-0.1205	-0.6488	0.6363	0.3633	-0.0798	-0.6058	-1.6206
2	-1.0673	-0.3067	0.2408	0.7946	-0.4455	0.3535	0.0197	0.4031	-0.3769	0.0789	-0.5096	-0.0661	-0.1516	0.0359	-1.2176	-0.5823	-0.3771	0.2584	-0.2952	-0.6498	-0.2211	0.001	-0.2069	1.7216
3	0.1189	1.328	1.5273	0.4597	-0.7281	0.2169	0.3029	-3.872	3.9758	0.8168	-0.1089	-1.2677	-2.3331	-3.2712	-1.0643	0.283	-1.0236	3.5441	-0.8625	-1.5845	-1.042	0.731	-1.6024	-0.4968
4	-0.4179	1.2174	-1.8688	-0.7675	0.5551	0.3359	0.3715	3.4309	0.5158	-0.3428	0.0877	-0.5396	0.8339	2.1604	-0.3303	-0.6911	-0.8289	-0.1419	-2.7573	0.228	1.357	1.4662	1.0983	0.4949
5	-0.1619	-1.3568	-0.2086	0.1064	0.0760	-0.1157	0.1343	-1.0233	0.2969	0.7484	-0.7399	-0.7699	0.5066	0.2788	0.2924	-0.3279	1.9069	2.0322	-0.3792	-0.0465	-0.497	-0.3043	-0.3959	0.3494
6	0.1227	-1.7027	-0.5615	2.7724	-1.268	-0.0626	-0.4358	-1.6201	-1.8695	0.4984	1.0568	-0.2059	0.5974	-2.4793	-0.0890	0.4844	0.7299	2.6565	0.3562	-0.3296	-0.4688	-2.2935	1.2661	0.5579
7	0.3496	-1.2323	-0.6806	-2.3153	0.3187	-0.1087	0.0445	0.0622	2.3935	-1.2088	-0.3477	-2.2326	2.2688	-0.1712	0.4794	0.0296	3.2648	-1.0494	-0.8561	0.4659	-0.2423	-1.7705	-0.4134	0.4263

ANNEXE 4.2

8	0.3601	-1.1685	-0.4771	0.1639	0.156	-0.2392	0.2189	-1.7236	-0.7641	-1.0793	0.4896	-1.4685	2.3974	-0.5458	-1.2994	-0.443	1.7027	-0.7953	-0.2868	0.8461	-0.0852	-0.6835	0.3231	1.1291
9	0.727	-1.4322	0.2303	-0.7091	-0.2285	-0.4285	-0.0423	4.4412	2.9135	2.7833	0.397	-1.7539	-0.4698	-1.3353	1.7114	0.6147	-0.752	3.1201	-2.3976	0.0443	-0.2092	-0.7682	-2.5313	1.1811

$W^H1,1$	$W^H1,2$	$W^H1,3$	$W^H1,4$	$W^H1,5$	$W^H1,6$	$W^H1,7$	$W^H1,8$	$W^H1,9$
-2.3192	1.1802	-0.0006	1.1863	0.0002	-0.0031	0.0328	0.0029	5.4907
b^02=3.0233								