UNIVERSITÉ YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de la technologie

Département de Génie Des Procédés et de l'Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés pharmaceutiques

Thème:

Modélisation de la prédiction de la perméabilité des polymères à partir de la structure moléculaire

Etudié par :

KHORCHEF Malika

TURCOU Faiza

Encadré par :

Pr. KREA Mohamed

Co-Encadré par :

Mme. HASNAOUI Hanaa

Promotion : 2016/2017

ملخص

الهدف من هذا العمل هو التنبؤ بمعامل النفاذية لعدة متماثرات للغازين(CO_2, N_2) بتشكيل شبكة عصبية اصطناعية، من اجل كل غاز قمنا بجمع (مختلف المتماثرات مع معامل نفاذيتها) في درجة حرارة معلومة، أظهر النموذج المصمم علاقة جيدة من البيانات التجريبية في حين المواصفات الجزيئية تمثل مدخل الشبكة وتشكل معاملات النفاذية للغاز مخرجها. يتم تطوير هذه النماذج من خلال طريقة الشبكة العصبية الاصطناعية، يسبقه خطوة تحليل UVE-PLS للاختيار الامثل للمواصفات الجزيئية. ووجدنا علاقة النموذج النورونية هي الاحسن بنقاوة.

النموذج المتحصل عليه أثبت فعاليته بالنتائج التالية:

Q^2=0.84،R=0.985 وREQM=0.144،بالنسبة ل N2و R=0.976، Q2=0.8 وREQM=0.146 بالنسبة ل CO2.

الكلمات المفتاحية:

المتماثرات، الغاز، النفاذية، الشبكة العصبية الاصطناعية، التنبؤ، المواصفات الجزيئية.

Résumé

L’objectif de ce travail est de prédire les coefficients de perméabilité des différents polymères aux gaz (N_2, CO_2) par un réseau de neurones artificiel, Pour chaque gaz, une base de donnée a été collecté (les différents polymères et ses perméabilités aux deux gaz) à des températures concrètes à partir les différents articles, le modèle conçus a montré une très bonne corrélation des données expérimentales tandis que les descripteurs moléculaires représentent les entrées du réseau et les coefficients de perméabilité des polymères aux gaz constituent sa sortie. Ces modèles sont élaborés par la méthode de réseau de neurone précédé d’une étape d’analyse UVE-PLS pour le choix des descripteurs moléculaires.

Les modèles obtenus présentées par des paramètres statiques : R=0.985, Q^2=0.84 et REQM=0.144 pour le N_2 et R=0.976, Q^2=0.8 et REQM=0.146 pour le CO_2.

Les mots clés :

Polymères, gaz, Perméabilité, réseau de neurone, prédiction, descripteurs moléculaires.

Abstract

The objective of this work is to predict the permeability coefficients of the various polymers to the gases (N_2, CO_2) by an artificial neural network. For each gas, a database was collected (the different polymers and its permeabilities for the two gases) at concrete temperatures from the various articles. The designed model showed a very good correlation of the experimental data while the molecular descriptors represent the entries of the network and the permeability coefficients of the polymers to the gases constitute its exit. These models are developed by the neural network method preceded by a UVE-PLS analysis step for the choice of molecular descriptors.

The obtained models presented by static parameters : R = 0.985, Q^2 = 0.84 and REQM = 0.144 for N2 and R = 0.976, Q^2 = 0.8 and REQM = 0.146 for CO2.

Keywords:

Polymers, Gas, Permeability, Neural Network, Prediction, Molecular Descriptors.



remerciement

A cœur vaillant rien d'impossible

A conscience tranquille tout est accessible

Quand il y a la soif d'apprendre

Tout vient à point à qui sait attendre

Quand il y a le souci de réaliser un dessein

Tout devient facile pour arriver à nos fins

Malgré les obstacles qui s'opposent

En dépit des difficultés qui s'interposent

Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,

Nous prions dieu que cette soutenance

Fera signe de persévérance

Et que nous serions enchantés

Par notre travail honoré

Nous voulons adresser tous nos remerciements aux personnes qui nous ont aidé pour la rédaction de ce mémoire. Nous adressons nos plus vifs remerciements au Professeur KREA Mohamed qui nous a fait l'honneur

d'être notre encadreur et pour nous avoir aidé pendant la réalisation de cette thèse, nous tenons à lui adresser nos remerciements les plus sincères pour leur patience et son encouragement continue.

Nous remercions Mme. HASNAOUI Hanaa pour nous avoir guidé comme co-promotrice. Sa rigueur et sa disponibilité alliées à une gentillesse incomparable, sa patience, sa serviabilité, son soutien, ses compétences et son efficacité ont fortement contribué à la réalisation et au couronnement de ce travail.

Nos sincères remerciements sont adressés aux membres de jury, d'avoir accepté sans hésitation de lire, d'apprécier et de juger nos travails.

Un grand merci pour GUESSAIMI Youcef et BOUREK Abdelfetah pour toute la sollicitude, son aide et son encouragement.

Nous remercions nos familles pour nous avoir toujours encouragée à continuer nos études et pour leurs encouragements tout au long de cette thèse, Merci pour avoir accepté nos décisions et pour nous soutenir. On n'oublie jamais nos amis, avec qui nous avons partagé des bons moments au cours de ces années.

Dédicace

A ma très chère mère Khadidja

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon cher Père Ouahab

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère sœur Ibtissem et son mari Faudel

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A ma chère sœur Ikram

Ma chère petite sœur présente dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments et d'amour.

A mon très cher Mohamed Saad Eddine

Mon cher petit frère présent dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Surtout mon oncle youcef Malgré la distance, tu es toujours dans mon coeur. Je vous remercie tous pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A mes chères amies

Khorchef Malika, Ben Ali Doniazed, GheffariYassemine. En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Faiza

Dédicace

A ma mère, A mon père

Pour leurs sacrifices et leurs efforts consentis,

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde affection.

A mon très cher mari Billel,

Tes sacrifices, ton soutien

Moral et matériel, m'ont permis de réussir mes études.

A ma très chère belle-mère pour son encouragement

A Mes beaux-frères.

A ma famille

A mes frères et sœurs

A mes amies

Pour leurs compréhensions et leurs encouragements, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

Malika

Table des matières

RÉSUME

REMERCÎMENT

DÉDICACE

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

ABRÉVIATION

NOMENCLATURE

Introduction générale .....**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre I .....**Erreur ! Signet non défini.**

I.1 Introduction 3

I.2 Généralités sur la structure et les propriétés des polymères.....3

I.2.1 Définition de polymère.....3

I.2.2 Différents types des polymères.....3

I.2.3 Structure moléculaire.....4

I.2.4 Classification des polymères 7

I.2.5 Méthodes de synthèse des polymères.....9

I.3 Les polymères de la microporosité intrinsèque (PIMs) 9

I.3.1 Définition.....9

I.3.2 Synthèse des PIMs.....10

I.3.3 Caractérisation des PIMS 11

Table des matières

I.3.4 Volume libre dans les membranes PIM....13
I.3.5 Séparation des gaz membranaires....14
I.4 Transport de masse dans les polymères....14
I.4.1 La diffusion....14
I.4.2 La sorption....20
I.5 La perméabilité....23
I.5.1 Paramètres influençant la perméabilité....25
I.6 Les méthodes de séparation membranaire....29
I.6.1 Filtration membranaire....29
I.6.2 Les membranes....33
I.6.3 Les modules membranaires....34
I.7 Conclusion....35
Chapitre II.....36
II.1 Introduction....36
II.2 Méthodes expérimentales de détermination des perméabilités....36
II.3 Historique de la prédiction de la perméabilité des polymères....37
II.4 Les principales méthodes de prédiction....39
II.4.1 Méthode de contribution des groupes....39
II.4.2 Théorie des graphes....43
II.4.3 Réseaux de neurones artificiels....45
II.5 Conclusion....45
Chapitre III....47

Table des matières

III.1 Introduction 47

III.2 La méthode QSPR 47

III.2.1 Méthodologie de la modélisation QSPR 49

III.2.2 Importance de la base de données 49

III.2.3 Méthodes d'analyse de données 50

III.2.4 Applications des méthodes QSPR 51

III.2.5 Domaines d'applicabilité 52

III.2.6 Les types de descripteurs moléculaires 52

III.2.7 Calcul des descripteurs moléculaires 54

III.3 Réseau de neurones 55

III.3.1 Définition 55

III.3.2 Neurone formel 55

III.3.3 Analogie avec le modèle biologique 57

III.3.4 Architecture de réseaux de neurones 58

III.3.5 Procédure de modélisation neuronale 59

III.3.6 Apprentissage des réseaux de neurones 60

III.4. Conclusion 61

Chapitre IV 63

IV.1 Introduction 63

IV.2 Etapes à suivre 67

IV.3 Polymères collectés utilisés dans ce travail : 67

IV.4 Optimisation des structures des polymères collectés 74

Table des matières

IV.5 Modélisation moléculaire des trimères par HyperChem.....75

IV.6 Les étapes de calcul des descripteurs par DRAGON :.....79

IV.7 Collection des données dans un fichier EXCEL.....84

IV.8 Réduction des descripteurs par la méthode UVE-PLS (Uninformative variable eliminationpartial least squares).....84

IV.8.1 Choix des variables selon la méthode de UVE-PLS.....85

IV.9 Application de la méthode des moindres carrées partielles PLS 93

IV.10 Répartition des données.....93

IV.11 L'optimisation des paramètres de réseau 94

IV.12 Optimisation et conception du réseau de neurones 96

IV.12.1 Optimisation de l'architecture du RNApour le CO_2.....96

IV.12.2 Optimisation de l'architecture de réseau de N2 101

IV.13 Structure du réseau obtenu 105

IV.14 Analyse des résultats 112

IV.15 Conclusion.....113

Conclusion générale.....**Erreur ! Signet non défini.**

Références 117

Liste des figures

Figure I-1 Polymères linéaires. 4

Figure I-2 Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b). 5

Figure I-3 Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes. 5

Figure I-4 Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé. 6

Figure I-5 Synthèse de PIM-1.....11

Figure I-6 Sens de diffusion du flux de particules 17

Figure I-7 Le changementde flux entrant et le flux sortant dans le volume 18

Figure I-9 Les cinq types d'isothermes de sorption (définie par le nom du modèle généralement associé)......21

Figure I-10 Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues......30

Figure I-11 Principe de l'osmose inverse.....32

Figure I-12 Schémas des différents types de membranes 34

Figure I-13 Représentation schématique d'un procédé de séparation membranaire. 35

Figure III-1 Principe de méthode QSPR. 49

Figure III-2 Quelques exemples de descripteurs et leur classification en 1D, 2D et 3D......53

Figure III-3 Représentation graphique d'un neurone artificiel......57

Figure III-4 Schéma d'un Neurone biologique......57

Figure III-5 Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel......58

Figure III-6 Exemple d'un réseau de neurones non bouclé......59

Liste des figures

Figure IV-1 Organigramme des étapes suivies pour la préparation de la base des données 67

Figure IV-2 Première étape pour le dessin des structures par ChemDraw 75

Figure IV-3 Deuxième étape pour le dessin des structures par ChemDraw 75

Figure IV-4 Troisième étape pour le dessin des structures par ChemDraw 75

Figure IV-5 L'Hyperchem utilisé pour la modélisation moléculaire des trimères 76

Figure IV-6 Première étape de pré-optimisation des molécules 77

Figure IV-7 Deuxième étape de pré-optimisation des molécules 77

Figure IV-8 Troisième étape de pré-optimisation des molécules 78

Figure IV-9 Première étape d'optimisation des molécules 78

Figure IV-10 Deuxième étape d'optimisation des molécules 79

Figure IV-11 L'interface du logiciel DRAGON version 5.5 80

Figure IV-12 Première étape pour le calcul des descripteurs par DRAGON 80

Figure IV-13 Deuxième étape pour le calcul des descripteurs par DRAGON 81

Figure IV-14 Troisième étape pour le calcul des descripteurs par DRAGON 81

Figure IV-15 Fichier EXCEL contenant les descripteurs 84

Figure IV-16 Choix des variables selon la méthode de UVE-PLS pour CO_2 et N_2 86

Figure IV-17 Illustration des méthodes de PLS : Filtrantes, Enveloppantes et intégrés 93

Figure IV-18 Schématisation générale et répartition du contenu de la base de données 94

Figure IV-19 Les démarches d'optimisation de l'architecture du RNA. 96

Figure IV-20 Effet des fonctions d'activation sur la performance du réseau de neurones. 97

Liste des figures

Figure IV-21 Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones. 98

Figure IV-22 Effet de la normalisation 99

Figure IV-23 Effet du nombre de neurones sur la couche cachée 100

Figure IV-24 Effet du nombre de couches cachées 101

Figure IV-25 Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones. 102

Figure IV-26 Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes de REQM 102

Figure IV-27 Effet de la méthode de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes de REQM. 103

Figure IV-28 Effet du nombre de neurones sur la couche cachée 104

Figure IV-29 Effet du nombre de couches cachées 104

Figure IV-30 Architecture de réseau de neurone optimisé pour CO2. 106

Figure IV-31 Architecture des réseaux de neurone optimisé pour le gaz N2. 107

Figure IV-32 Courbe de corrélation des valeurs prédites de log P en fonction des valeurs expérimentales pour l'ensemble d'apprentissage et de test pour le gaz CO2(à gauche) et le N_2 (à droite) 110

Figure IV-34 Courbe de régression linéaire de log P calculé par RNA optimisé avec log P expérimental pour le processus de généralisation pour le gaz CO2 111

Figure IV-36 Représentation graphique des résidus en fonction de log (p_{exp}) expérimentale. 112

Nomenclature

Tableau I-1 Classification des opérations de séparation par membrane.....31

Tableau III-1 L'analogie entre les neurones biologiques et les neurones artificiels....58

Tableau IV-1 Les structures des polymères et ses perméabilités expérimentales 68

Tableau IV-2 Signification des principaux descripteurs moléculaires utilisés. 87

Tableau IV-3 les descripteurs obtenus pour chaque gaz.....89

Tableau IV-5 Fonctions de transfert usuelles.....97

Tableau IV-6 Structures du réseau de neurones optimisé 105

Tableau IV-7 Des paramètres pour les deux gaz (CO2 et N2).....108

Nomenclature

C :la concentration de particules (atome/m^3)

C (x, t) : La concentration locale de pénétrant à une position x et à un temps t.

D : coefficient de diffusion (m^2/s^2).

d_{eff} : le diamètre effectif du pénétrant.

Di : Coefficient de diffusion de l'espèce «i» ($m^2\ s^{-1}$).

e_{coh} : la densité d'énergie cohésive.

E_D : Énergie d'activation de diffusion.

E_p : Énergie d'activation de perméabilité.

f : fonction d'activation.

f_v : volume libre fractionné.

J : flux de diffusion($kg/m^2.s$).

J_{in} : flux entrant.

J_{out} : flux sortant.

l : l'épaisseur de membrane.

M_t : Prise de masse du pénétrant au temps t.

$M\infty$: Prise de masse du pénétrant au temps infini.

M_w : masse moléculaire moyenne en poids.

N_A : le flux de A à travers la membrane.

P : le coefficient de perméabilité (Barrer ou cm^3(vap.).cm/cm^2.s. cmHg).

P_i : pression partielle dans la phase gazeuse(cmHg).

Q : La quantité de pénétrant qui passe à travers la membrane

S : coefficient de solubilité.

Nomenclature

t : Temps de pénétration d'un fluide (s).

Tg : température de transition vitreuse (°C).

u : Le potentiel

V : le volume du polymère par unité de masse(cm^3).

V_0 : le volume par unité de masse occupé par les chaînes polymères (cm^3).

W_0 : Biais.

W_i : poids de connexions.

$(V_W)_k$: le volume de van der Waals pour le substituant k.

ΔH_S : Enthalpie de sorption.

ΔH_{cond} : Enthalpie molaire de condensation.

ΔH_{mix} : l'enthalpie du mélange.

ϕ_i : Fraction volumique du perméant dans le polymère.

γmk : ensemble de facteurs empiriques qui dépendent du gaz n et du substituant k.

π : valeur numérique de « Permachor » (Cal/cm^3).

$\left(\frac{\varepsilon}{K}\right)$: le paramètre d'énergie de Lenard_Jones du gaz pénétrant(°K).

Abréviation

AD : domaines d'applicabilité.

ANN : Artificiel neurone network.

BET : Brunauer Emmet et Teller.

DMF : diméthylformamide anhydre.

FFV : Fraction de volume libre.

GPC : perméation de gel chromatographie.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

MCP : La régression moindre carrée partielles.

MF : microfiltration.

MLP : Multi Layer Perceptron

MLR : régressions multilinéaires.

MM^{+} : Molecular mechanics

MMM : Mixed matrix membranes.

NF : nanofiltration.

OI : Osmose inverse.

PALS : Spectroscopie de vie d'annihilation de positron.

PCA : analyse par composantes principales

PDMS : poly-diméthylsiloxane.

PDPS : poly-diphényl siloxane.

PIM : polymères de microporosité intrinsèque (polymers of intrinsic microporosity).

PLS : partial least square regression.

Abréviation

PMHS : polyméthylhydrosiloxane.

QSPR : La relation entre structure quantitative et perméabilité.

REQM : Relative Erreur quadratique moyenne.

RNA : Réseaux de neurones artificiels.

SFV : le volume libre spécifique.

TPE : Élastomères thermoplastiques.

UF : l'ultrafiltration.

UVE-PLS : Uninformative variable elimination partial least squares

Introduction générale

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, produire de l'énergie, construire, améliorer et agrémenter son habitat, se protéger et se vêtir, se déplacer et transporter, et aussi pour décorer. Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux, permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun. L'utilisation des polymères dans le domaine de traitement et de séparation des gaz par les membranes à base de polymères filmogènes constitue un axe de recherche d'actualité. Les performances des membranes polymériques se mesure par le paramètre perméabilité qui consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de l'espèce considérée. Les propriétés de perméabilité d'un polymère dépendent de nombreux paramètres et en particulier des cinétiques de diffusion et de solubilité des perméants. Les nombreux travaux dans ce domaine a engendré un cumule très importants de données expérimentales des paramètres de perméation (coefficients de perméabilité, coefficient de diffusion et de solubilité, l'énergie d'activation, etc.) des gaz dans les polymères.

Il est très intéressant d'exploiter ces données dans l'élaboration des règles de prédiction des paramètres de perméation des polymères. Ces règles permettent d'une part, d'estimer les paramètres de perméation sans passer par des expériences et d'autre part, d'obtenir non pas seulement ceux des matériaux qui n'ont pas encore fait l'objet d'enquêtes de perméation, mais aussi ceux de nouvelles structures de matériaux filmogènes non synthétisées. Ces règles, si elles sont bien formulées, permettraient de simplifier ou de faciliter considérablement l'orientation de la synthèse de nouveaux matériaux membranaires aux propriétés améliorées pour une séparation ciblée.

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et constitue une contribution dans l'exploitation des données expérimentales pour élaborer un modèle QSPR capable de prédire la perméabilité au gaz des polymères à partir de leurs microstructures tridimensionnelles.

Pour réaliser cette relation QSPR nous avons utilisé les réseaux de neurones qui sont des constructions abstraites simulant l'activité d'un réseau de neurones biologique simplifié. Ils sont utilisés en apprentissage automatique pour construire un modèle à partir de données existantes dans le but d'effectuer des prédictions sur de nouvelles

données. Les réseaux de neurones constituent une technique de traitement de données bien maîtrisée.

Donc l'objectif de ce travail consiste à développer une approche basée sur les réseaux de neurones pour la prédiction du coefficient de perméabilité des gaz pour une classe particulière des polymères, les polymères à microporosité intrinsèques (PIM).

Ce travail s'organise comme suit :

Le premier chapitre présente les polymères et leurs différentes classifications, définition de la perméabilité et comment calculer cette dernière et le transfert de gaz dans les films polymériques.

Dans le deuxième chapitre, est dédié aux méthodes de prédiction de la perméabilité décrite dans la littérature.

Qu'est-ce qu'un QSPR et les notions fondamentales de ce dernier, et des connaissances concernant les réseaux de neurones, le neurone formel et les algorithmes d'apprentissage sont représentées dans un troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré aux applications des différentes méthodes de modélisation pour la prédiction de la perméabilité et les résultats d'application du modèle de prédiction suivi par des interprétations de ces résultats.

En fin une conclusion tirée à partir de ce travail.

Chapitre I Perméabilité des polymères

I.1 Introduction

Un matériau polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante.

Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux. L'enchaînement des motifs monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères). Du fait des degrés de liberté de la conformation (disposition dans l'espace) de chaque motif monomère, la conformation du polymère résulte de cet enchaînement, mais également des interactions entre motifs [1].

Les polymères interviennent aussi dans d'autres domaines pharmaceutiques. L'amidon est utilisé comme sérum physiologique sous forme de perfusion, les inulines sont utilisées comme diluants dans la fabrication des comprimés et des sirops.

Les polymères naturels sont aussi utilisés comme excipients dans les produits pharmaceutiques. L'amidon, les gommes végétales, la cellulose. Leur rôle principal est de supprimer les caractères organoleptiques défavorables [2].

I.2 Généralités sur la structure et les propriétés des polymères

I.2.1 Définition de polymère

Un polymère est dérivé de la terminologie grecque poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux avec des liaisons chimiques covalentes. Ainsi, cette grosse molécule est appelée macromolécule [3].

I.2.2 Différents types des polymères

Il existe deux types de polymères :

I.2.2.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu’une seule unité.

I.2.2.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent deux ou plusieurs unités différentes[4].

I.2.3 Structure moléculaire

Les matériaux polymères (ou plastiques) sont des enchaînements macromoléculaires organiques de motifs simples appelés monomères. Selon la nature chimique des monomères constituant les macromolécules, les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables [5]. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois, ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.2.3.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes (Figure I.1). Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Les propriétés mécaniques des polymères/copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

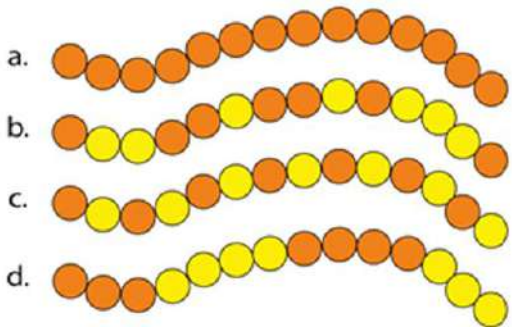


Figure II-1 polymères linéaires.

(a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé)

I.2.3.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (Figure I.2) [6]. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

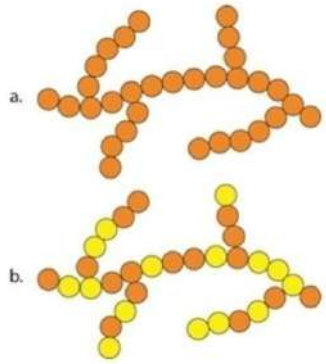


Figure II-2 : homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

I.2.3.3. Polymères réticulés (les polymères tridimensionnels)

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents (Figure I.3)[7].La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. Dans certains cas, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler [4].

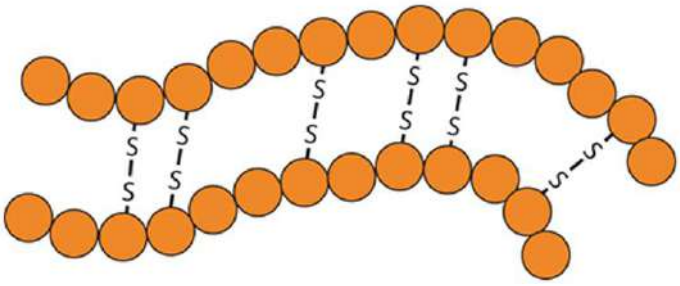


Figure II-3 polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

I.2.3.4. Polymères amorphes

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides caractérisés par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires.

I.2.3.5. Polymères cristallisés

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres, et entre elles s'établira un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines.

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (Figure I.4) [8]. Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps.

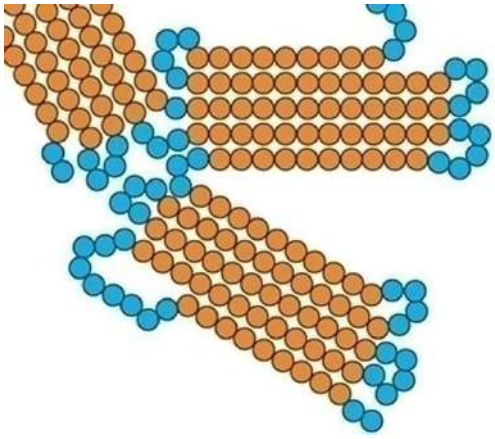


Figure II-4 représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

I.2.4 Classification des polymères

I.2.4.1. Selon la structure chimique et la microstructure

- Constitution : chaîne carbonée ou non (silicones), homo et copolymères.

- Dimensionnalité : linéaires, ramifiés, réticulés.

- Enchaînements des comonomères : copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés.

- Configuration : isotactique, syndiotactique, atactique.

-Étatphysique : amorphe, semi-cristallin.

I.2.4.2. Selon leurs origines

- Naturels : cellulose, caoutchouc naturel, etc.

- Artificiels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite.

- Synthétiques : les polymères préparés par polymérisation de molécules monomères [9].

I.2.4.3. Selon leurs propriétés

- **Les polymères thermoplastiques**

Ce sont des polymères linéaires (ou monodimensionnels), issus de la polymérisation de monomères bivalents. Les unités monomères sont liées de façon covalente. Ils deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme.

- **Les polymères thermodurcissables**

Ils durcissent de façon irréversible sous l'action de la chaleur et/ou par ajout d'un réactif, les liaisons covalentes se développent dans les trois dimensions, ce sont des polymères tridimensionnels.

- **Elastomères**

Selon le type de réticulation, les élastomères sont classés en deux familles :

- Élastomères thermodurcissables : caractérisé par une faible réticulation avec des liaisons covalentes.

-Élastomères thermoplastiques (TPE) : ils ont une faible réticulation avec des liaisons non-covalentes comme les liaisons hydrogène [1].

I.2.4.4. Selon l'utilisation

Colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matières plastiques, caoutchoucs, fibres textiles, mousses.

I.2.4.5. Selon le mode de synthèse

- Polymérisation en chaine (polyaddition).

- Polymérisation par étape (polycondensation) [9].

I.2.4.6. Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique

Les liaisons covalentes constituant le squelette macromoléculaire peuvent être des liaisons :

- **Organiques carbone-carbone :**

- Les polyoléfines (ou poly-alcènes).

- Les poly-alcadiènes (ou polymères de diènes).

- Les polymères acryliques.

- Les polymères vinyliques.

- **Organiques carbone-hétéroatome :**

Les familles de polymères les plus connus sont classées ci-dessous selon le groupe fonctionnel constituant leur chaîne squelettique :

- Oxygène : poly-cétones, polyéthers, polyesters, polycarbonates, poly-anhydrides.

- Azote : polyamines, poly-imines.

- Oxygène-azote : polyamides, poly-imides, polyuréthanes, polyurées.

- Oxygène-soufre : poly-sulfones, ...

- **Inorganiques :**

- Oxygène-silicium : poly-siloxanes : poly-diméthylsiloxane(PDMS), poly-diphénylsiloxane (PDPS), polyméthylhydrosiloxane (PMHS).

- Azote-soufre : polythiazyle (SN)x, appelé aussi nitrure de soufre polymère.

- Azote-phosphore : polyphosphazènes.

- Azote-bore : polyborazylènes.

- Etain-étain : polystannanes. L'étain est le seul élément métallique connu qui forme des polymères organométalliques composés d'une chaîne d'atomes métalliques liés entre eux par des liaisons covalentes [1].

I.2.5 Méthodes de synthèse des polymères

- **Polymérisation par étape (polycondensation)**

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

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

- **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) [10].

I.3 Les polymères à microporosité intrinsèque (PIMs)

I.3.1 Définition

Récemment, Budd et ses collaborateurs ont décrit une nouvelle classe de matériaux microporeux polymères à volume libre élevé dérivé de monomères nitrile

appelés "polymères de microporosité intrinsèque" (PIM) dont les structures rigides et aléatoirement tordues [11].

Les polymères de microporosité intrinsèque (PIM) sont des polymères vitreux avec des cycles combinées. Comme il n'y a pas de liaisons simples dans le squelette autour desquelles la rotation peut se produire, mais les chaînes ont néanmoins des structures tordues. Par conséquent, les polymères possèdent un volume libre élevé et se comportent comme des matériaux microporeux tels que définis par IUPAC (taille de pores <2 nm) [12].

Ils sont définis comme des solides qui contiennent des pores interconnectés de moins de 2 nm de diamètre. Ces matériaux sont d'intérêt technologique général pour la catalyse hétérogène, les séparations moléculaires, et stockage de gaz. En particulier, il y a eu un développement rapide des matériaux microporeux qui sont préparés en utilisant des composants organiques plutôt que les bloc constitutifs inorganiques des matériaux microporeux conventionnels tels que les zéolites [13].

I.3.2 Synthèse des PIMs

Les PIM sont préparés par une réaction de polymérisation basée sur un mécanisme de substitution nucléophile double-aromatique pour former la liaison dibenzodioxine. Cette réaction est capable de former deux liaisons covalentes simultanément et avec une efficacité suffisante pour fournir un groupe de liaison composé de cycles combinée set pouvant ainsi former des polymères à échelle de masse moléculaire moyenne élevée. Généralement, des substitutions nucléophiles aromatiques sont connues pour procéder aisément particulièrement si le monomère contenant des halogénures est activé par un substituant électro-attracteur. Cette réaction a été employée précédemment par le groupe de recherche de l'auteur pour préparer des oligomères de phtalocyanine et molécules planaires prolongées et oligomères pour les cristaux liquides discotiques [13].

Un certain nombre de variations de la synthèse PIM utilisant la réaction de formation de dibenzodioxine ont été décrites dans la littérature. La méthode originale (parfois appelée le « procédé à basse température ») consiste à mélanger les deux monomères (par exemple A1 et B1 pour PIM-1) (Figure I.5) [14]en quantités équimolaires dans une solution de diméthylformamide anhydre (DMF) avec un double

excès de carbonate de potassium sec finement pulvérisé à 50-60 ° C pendant 24 à 72 heures.

Alternativement, la méthode « à hautes températures », développée par le groupe de Michael Guiver aux laboratoires canadiens de NRC, implique une agitation à grande vitesse du mélange dans du diméthylacétamide à 155 ° C pendant seulement 8 minutes avec l'ajout de toluène pour permettre la suite de l'agitation. Les deux méthodes fournissent du PIM-1avec une masse moléculaire moyenne suffisamment élevée pour fournir des films moulés par solvant mécaniquement robustes, mais généralement la méthode à basse température est favorisée, car elle est plus facile à contrôler et plus adaptée à l'échelle [13].

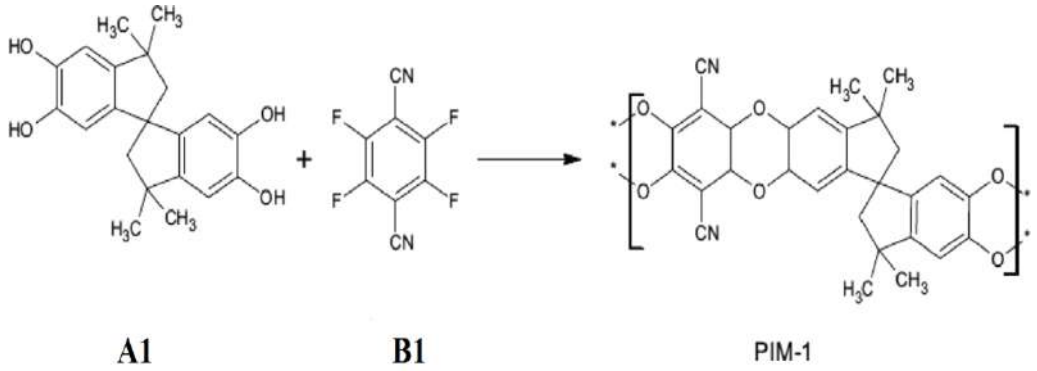


Figure II-5 Synthèse de PIM-1.

I.3.3 Caractérisation des PIMS

I.3.3.1. Caractérisation structurale

Les PIM peuvent être structurellement caractérisé de la même manière que d'autres polymères solubles en utilisant la solution ^{1}H et ^{13}C RMN et la perméation de gel chromatographie (GPC). GPC donne une estimation du nombre moyenne (M_n) et masse moléculaire moyenne en poids (M_w) à partir de laquelle la polydispersité (M_w/M_n) peut être calculée. Les chiffres obtenus à partir de GPC doivent être traités avec une certaine précaution, car ils sont calculés à partir d'étalonnages contre des polymères standard de masse moléculaire connue (par exemple, le polystyrène), qui sont structurellement différents. Toutefois, comme les PIMs et le polystyrène sont tous deux des polymères aléatoires de bobine, bien qu'avec une bobine aléatoire fixe dans le

cas des PIM, tout écart devrait être relativement faible. La spectrométrie de masse par ionisation à désorption laser assistée par matrice peut être utile pour déterminer la présence d'oligomères cycliques et la nature des groupes terminaux [13].

I.3.3.2. Caractérisation de la microporosité

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur la structure microporeuse obtenue à partir de l'enchevêtrement des macromolécules PIM dans l'état solide. Cependant, il faut noter que la microstructure d'un PIM amorphe obtenue et l'absence d'un réseau covalent signifient que le choix de ces méthodes dépendent de la mise en œuvre des polymères, de son état solide (par exemple, Poudre, film mince, traitement thermique etc...)et l'historique antérieur du solide (solvant de fabrication solide, exposition au vide, exposition à la chaleur, vieillissement, etc...).La structure des micropores peut même être modifiée au cours de l'analyse, par exemple, l'adsorption des molécules de gaz entraînant un gonflement du matériau [13].

- **Analyse de sorption de gaz**

Les matériaux microporeux sont généralement caractérisés par adsorption /désorption de N_2 à température de l'azote liquide (77 K). Aux pressions les plus basses, les plus petits pores accessibles à N2 sont remplis, car les interactions multi-parois donnent lieu à une adsorption accrue. En augmentant la pression, des pores progressivement plus grands sont remplis. Au-dessus, d'une certaine taille (en pratique autour de 2 nm), le mécanisme de remplissage des pores change, avec la construction de condensats des parois vers le centre. Cela représente la transition entre les micropores et les mésopores [13].

- **Spectroscopie de vie d'annihilation de positron (PALS)**

La méthode basée sur l'Ortho-positronium (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy : PALS), une particule métastable produite par la réaction d'un positron avec un électron, peut agir comme sonde de volume libre dans un matériau. Le PALS a été utilisé pour étudier la distribution de la taille des pores de PIM-1 et les PIM étroitement liés [13].

- **Simulation par ordinateur**

Les simulations par ordinateur peuvent donner un aperçu et fournir des représentations graphiques de l'enchevêtrement des macromolécules PIM à l'état solide. Les premiers travaux nécessitaient une mesure expérimentale précise de la densité du PIM, ce qui est difficile à réaliser sous forme de film et presque impossible en tant que poudre.

Cependant, les études ultérieures utilisant unesérie de compression et de relaxa tion à haute pression simulées permettent d'obtenir un garnissage réaliste sans avoir besoin de mesures de densité. Une observation intéressante qui peut être faite à partir de la garniture simulée est la déformation de la macromolécule due à la formation énergétiquement défavorisée de la microporosité intrinsèque et la tentative du polymère de minimiser la surface et de maximiser les interactions intermoléculaires. L'application de la simulation de l'enchevêtrement pour comprendre et prédire la performance des PIMs en tant que membranes de séparation de gaz est également un domaine de recherche actif. Cependant, il est à noter que les simulations de PIM ne tiennent pas compte de la dynamique des polymères, qui est importante pour la prédiction exacte des diffusivités gazeuses, et ne donnent pas non plus d'informations sur les effets de gonflement dus à l'adsorption des gaz. Néanmoins, les simulations auront un rôle majeur à jouer dans la conception de nouveaux polymères et auront une importance croissante pour la prédiction de la performance des PIM pour l'adsorption de gaz et les séparations membranaires [13].

I.3.4 Volume libre dans les membranes PIM

Comme il est bien connu, les polymères de microporosité intrinsèque (PIM) sont des polymères vitreux, qui présentent un volume libre élevé et une surface interne élevée en raison de leurs squelettes macromoléculaires relativement inflexibles et tordus. Le volume libre élevé de ces polymères conduit à les considérer comme un matériau potentiel pour des applications membranaires telles que la pervaporation, la nanofiltration et la séparation de gaz membranaire. Les PIM peuvent avoir jusqu'à 20% de volume libre.

En raison de cette caractéristique particulière des PIM, ils présentent une perméabilité élevée aux gaz, qui présentaient des performances de séparation de gaz importantes pour diverses paires de gaz telles que O2 / N2, H2 / N2 et CO2 / N2. Les structures nanoporeuses exceptionnelles de ces polymères sont définies par la forme et

la rigidité de la chaîne moléculaire. Les anneaux incorporés empêchent la rotation des liaisons dans le squelette polymère, aboutissant à l'inhibition de changements conformationnels [15].

I.3.5 Séparation des gaz membranaires

En général, il existe différents mécanismes de transport de gaz présents dans les membranes polymères en fonction de leur taille de pores, tels que le transport Solution-Diffusion, le transport de Knudsen-diffusion, la diffusion de surface, la condensation capillaire, le débit visqueux (Poiseuille) et le tamisage moléculaire. Dans le cas des membranes poreuses, elles peuvent présenter de façon aléatoire l'un quelconque des mécanismes précités et dépendent des caractéristiques de la membrane. Alors que les membranes denses et non poreuses sont principalement régies par le transport par solution-diffusion.

Enfin, le transport du gaz dans les MMMs (Mixed matrix membranes) basés sur les PIM utilisant des charges inorganiques dépend de l'interaction entre la matrice polymère et le type de charge utilisé. Les changements dans le volume libre, ainsi que la présence et le volume des cavités vides, jouent un rôle important dans la description du mécanisme de transport du gaz dans ces membranes [15].

I.4 Transport de masse dans les polymères

I.4.1 La diffusion

Ce curieux phénomène qu'est la diffusion a été découvert par Joseph Priestley à la fin du 18ème siècle. A la suite de ses travaux, Thomas Graham et John Dalton permirent des avancées considérables sur la compréhension des gaz, avec notamment les premières mesures de diffusion dans les gaz qui apparurent vers 1830 [16]. Le phénomène de diffusion est un transfert de matière (donc de particules) qui tend à uniformiser la distribution, donc s’effectuant dans le sens des concentrations décroissantes donc la diffusion est un phénomène irréversible [17].

I.4.1.1. Les lois de diffusion de Fick

a. Première loi de fick

La première loi de Fick constitue l'équation fondamentale de diffusion de molécules. Elle s'applique aussi bien au gaz, qu'aux liquides ou qu'aux solides. Considérons le flux de particules d'une certaine espèce, les particules peuvent être des molécules, des atomes, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques, etc....soit C (x,t) leur concentration, exprimée en nombre de particules ou d'atomes par unité de volume.

On définit le flux de diffusion J comme la quantité de matière (particules) qui traverse par seconde l'unité d'aire d'une surface normale au mouvement de transfert étudié. J est aussi appelé la densité de courant de particules.

En présence d'un gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules (un écoulement de particules) dans les sens descendant le gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} = -DgradC \text{.....I.1}$$

Où D est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité, il est généralement exprimé en cm^2/s ou m^2/s.

C : est la concentration de particules exprimée en atome/m^3 ou atome/cm^3.

Le signe négatif indique que le flux diffuse de la région ayant une forte concentration de particules à la moins forte (figure I.6) [18].

Si l'on considère le cas de la diffusion plane qui s'effectue suivant la direction normale à un plan se trouvant à la distance x de l'origine, le flux d'une espèce « i » à travers ce plan au temps t noté Ji(x,t) représente le nombre de moles de «i» traversant ce plan par unité de temps et par unité de surface (mol m^{-2} s^{-1}).

Les lois de Fick décrivent le flux d'une espèce et sa concentration en fonction du temps t et de la distance x.

La première loi de Fick établit que le flux est proportionnel au gradient de concentration ($\frac{\partial c_i}{\partial x}$). La constante de proportionnalité Di est le coefficient de diffusion (m^2 s^{-2}) :

$$J_i(x,t) = -D_i\left[\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x}\right]x \text{.....I.2}$$

Di = Coefficient de diffusion ($m^2\ s^{-1}$) de l'espèce « i » [.

$$J = -\left[D_x\frac{\partial c}{\partial x} + D_y\frac{\partial c}{\partial y} + D_Z\frac{\partial c}{\partial z}\right] \text{.....I.3}$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope) , on peut écrire:

$$J = -D\left[\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right] \text{.....I.4}$$

La relation (I.1) est connue sous le nom de première équation de Fick. Elle se généralise à 3 dimensions :

$$J = -D\nabla C \text{.....I.5}$$

∇ est l'opérateur LAPLACIEN.

La loi de Fick affirme alors qu'il y a proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de diffusion.

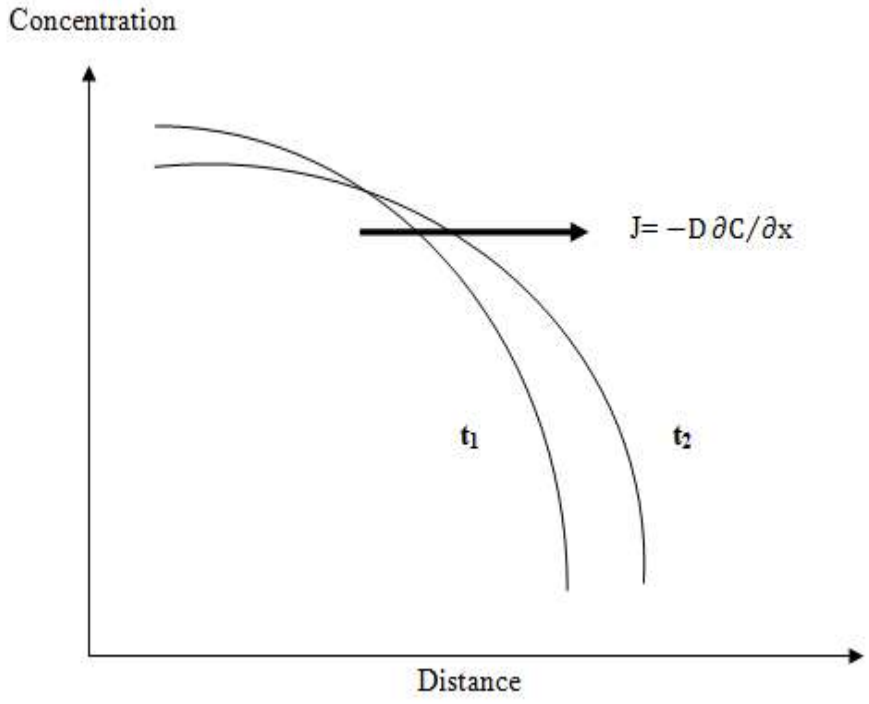


Figure II-6 Sens de diffusion du flux de particules

b. Deuxième loi de fick

Aussi appelée équation de la diffusion, la seconde équation de Fick exprime en tout point x la variation temporelle de la concentration C (x,t) en fonction de sa variation spatiale au voisinage de ce point. La première équation de Fick (1) est utilisée en régime permanent seulement, c'est-à-dire lorsque le flux de particules ne dépend pas du temps.

La deuxième loi de Fick exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire où l'on suppose $\partial C/\partial t \neq 0$. La variation de la concentration en fonction du temps est alors définie par la relation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \text{.....I.6}$$

La deuxième équation de Fick décrit comment le changement dans la concentration dans un élément de volume est déterminée par le changement (variation)de flux entrant et le flux sortant dans le volume **(figure I.7)**.

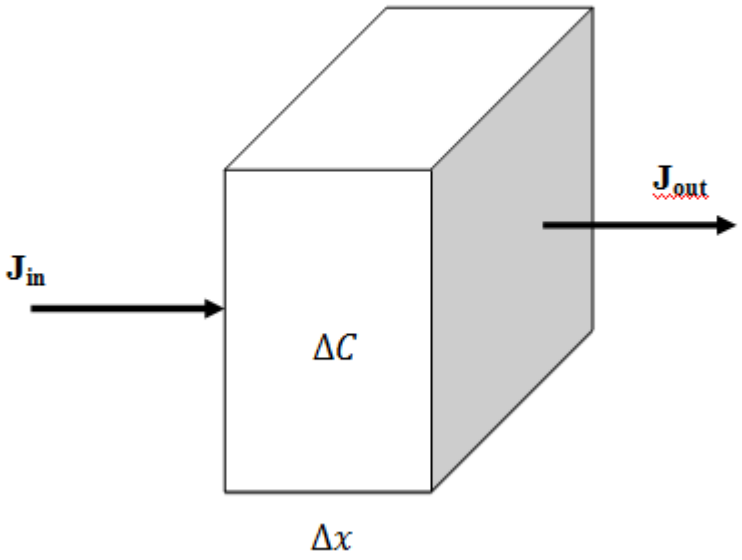


Figure II-7 le changementde flux entrant et le flux sortant dans le volume

En combinant les équations (I.1) et (I.6) , on obtient:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{.....I.7}$$

L'équation générale de la diffusion (ou deuxième équation de Fick), la relation (I.7) est une équation aux dérivées partielles du second ordre de type parabolique, qui caractérise un processus irréversible. Elle intervient ainsi dès que l'on s'intéresse à la diffusion en tant que processus spatio-temporel. Elle est pratiquement impossible à résoudre analytiquement. Par contre si D est indépendant de la concentration, elle se simplifie notablement. L'équation (I.6) s'écrit alors:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{.....I.8}$$

C'est la seule forme de la deuxième loi de Fick qui peut être analytiquement résolu. On pourra considérer un nombre fini de solutions. L'équation (I.8) admet des solutions analytiques qui expriment la forme du profil de diffusion C(x, t) et permet de calculer le coefficient de diffusion D à partir de profils expérimentaux [18].

I.4.1.2. Les mécanismes de diffusions

Dans l'étude de la diffusion de solvants dans les polymères, différents comportements peuvent être observés. La diffusion du solvant est liée aux propriétés physiques du polymère et aux interactions entre le polymère et le solvant.

Alfrey et al. [19] ont proposé une classification fondée sur les vitesses relatives de diffusion et de relaxation du polymère. Selon les cas de figure, ces auteurs distinguent une diffusion soit Fickienne (Cas I), soit non Fickienne (Cas II) ou soit une diffusion anormale. La quantité du solvant absorbée par unité de surface de polymère et par unité de temps t, M_t, est représentée par :

$$M_t = Kt^n \text{.....I.9}$$

Où K est une constante et n un paramètre relié au mécanisme de diffusion dont la valeur peut être comprise entre ½ et 1.

L'équation peut être utilisée pour décrire le comportement diffusionnel du solvant pour n'importe quel système polymère/pénétrant quelles que soient la température et l'activité du pénétrant.

- **Cas 1 : Diffusion Fickienne:**

Le Cas 1 est généralement observé quand on travaille au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g). Quand le polymère est à l'état caoutchoutique, les chaînes macromoléculaires ont une mobilité élevée qui permet une diffusion facilitée du solvant, donc la vitesse de relaxation du polymère est supérieure à la vitesse de diffusion du solvant.

$$M_t = Kt^{1/2} \text{.....I.10}$$

- **Cas 2 : Diffusion non Fickienne:**

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, quand la température de l'étude est en dessous de T_g.

En général, l'étape de diffusion est le facteur limitant dans le transfert de matière. Cette diffusion, pour une température constante, est un phénomène complexe

qui dépend fortement de la concentration locale en solvant dans le film polymère et donc du degré de gonflement de ce dernier. Ce qui veut dire que le coefficient de diffusion varie à son tour entre l'amont et l'aval du film polymère. En conséquence, cela reste un défi de comprendre, prédire et contrôler la diffusion des molécules à travers un matériau polymère.

Les modèles qui permettent d'étudier la diffusion des solvants organiques à travers un film polymère dense, peuvent être classés en deux types :

- Les lois de diffusion qui sont une fonction exponentielle de la composition locale.

- Les lois de diffusion dont la variation est linéaire avec la composition locale, ces dernières étant souvent des développements limités au premier ordre des précédentes [19].

I.4.2 La sorption

Il est nécessaire de connaître la relation entre les concentrations et les pressions partielles des composés gazeux, i.e. l'équilibre thermodynamique de sorption.

Cet équilibre de sorption est très variable selon le couple pénétrant-polymère. En réalité, le terme 'sorption' inclut différents phénomènes : l'absorption dans la phase polymère, mais aussi l'adsorption dans des cavités ou en encore la formation d'amas de molécules de pénétrants ('clustering'). Les isothermes de sorption observées peuvent d'ailleurs être très différentes. Les cinq cas les plus courants sont représentés sur la figure (I.8) **[20].**

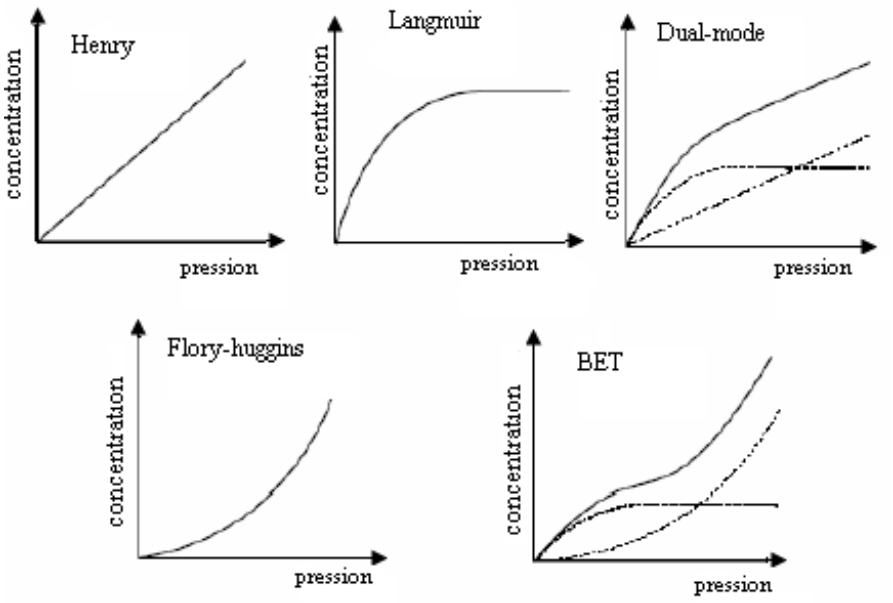


Figure II-8 Les cinq types d'isothermes de sorption (définie par le nom du modèle généralement associé).

- **Loi de Henry pour la sorption**

Les conditions aux limites du problème de diffusion dépendent de la sorption aux interfaces polymère/gaz. La sorption est un terme général pour la dissolution de l'espèce transportée dans le polymère, qui inclut l'absorption, l'adsorption, et le piégeage dans des microvides. La loi la plus simple est celle de Henry, qui suppose une relation linéaire à température fixée entre la concentration de l'espèce dissoute dans la membrane à l'interface et sa pression partielle dans la phase gazeuse :

$$C_i = S_i P_i \text{.....I.11}$$

S_i est le coefficient de solubilité, c'est une constante à température donnée si la Loi de Henry est respectée. La Loi de Henry est le plus souvent respectée pour les gaz parfaits à faible pression en sorption dans les élastomères [21].

- **Modèle de Flory-Huggins**

Le modèle de Flory-Huggins est le plus célèbre et le plus usité. Il a été établi pour des systèmes idéaux, c'est à dire pour des solvants non-polaires qui ne présentent pas de fortes interactions solvant-solvant et solvant-polymère.

Cette théorie se permet de calculer d'une part, les contributions entropiques et d'autre part les contributions enthalpiques qui accompagnent la pénétration de molécules de solvant dans un polymère. Dans sa plus simple expression, elle ne fait intervenir qu'un seul paramètre ajustable χ, le paramètre d'interaction :

$$\ln(a_S) = \ln \phi_S + (1 - \phi_S) + x(1 - \phi_S)^2 \quad \text{.....I.12}$$

Les deux premiers termes représentent l'entropie traduisant la pénétration des molécules desolvant dans le réseau polymère. Le dernier terme traduit l'enthalpie correspondant aux affinités plus ou moins fortes solvant polymère [22].

- **Sorption à Double Mode (Dual Mode)**

Ce modèle prend en compte deux modes de sorptions : le mode de sorption de Henry et le mode de sorption de Langmuir [21].

Cette modalité était proposée pour décrire les courbes observées dans les cas de sorption des volatiles de faible activité dans les polymères. Elle postule l'existence de deux populations de molécules diffusantes. Ce modèle est valide pour des pressions modérées en 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 sorption selon Langmuir**

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

- **Le mécanisme Brunauer-Emmet et 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 :

$$\frac{M_t}{M\infty} = Kt^n \text{.....I.13}$$

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 que n=1 est associé au cas non-Fickien.

Des valeurs intermédiaires suggèrent une combinaison de ces deux mécanismes. D'un autre côté, les divergences entre les courbes expérimentales de sorption et de désorption sont représentatives de cinétiques différentes et donc d'un coefficient de diffusion dépendant de la concentration [23].

I.5 La perméabilité

Afin d'évaluer l'utilité d'un polymère comme membrane de séparation de gaz, ses coefficients de perméabilité aux composants dans le mélange et le facteur de séparation sont nécessaire. Le coefficient de perméabilité pour le composant A dans un mélange de gaz, $\hat{P}_A$, peut être défini en termes de différence de pression partielle à travers la membrane par l'expression :

$$N_A = \hat{P}_A \left[\frac{p_{A2} - p_{A1}}{l} \right] \text{.....I.14}$$

là où le Na est le flux de A à travers la membrane, l est l'épaisseur de membrane, et P_{A2} et P_{A1}sont les pressions partielles de A en amont et en aval, respectivement. Une expression semblable peut être écrite pour le composant B [24].

La perméabilité est un flux de vapeur à travers une matrice. Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible. La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la

quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de l'espèce considérée. Les propriétés de perméabilité d'un polymère dépendent de nombreux paramètres et en particulier des cinétiques de diffusion et de solubilité des perméants :

$$P = D \times S \text{.....I.15}$$

Où P est le coefficient de perméabilité ou perméabilité, *D* est le coefficient de diffusion, et S est le coefficient de solubilité.

Tous les paramètres influant sur Det Sjoueront également des rôles importants sur la perméabilité. Généralement, ces coefficients évoluent dans le même sens. La perméabilité sera donc plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique, pour des polymères à l'état caoutchoutique que pour des polymères vitreux, et pour des polymères amorphes que pour des polymères semi-cristallins et ou orientés. Elle sera également plus importante pour des polymères plastifiés par le perméant.

Par contre, une augmentation de la taille du perméant entraîne des effets opposés une augmentation de la solubilité et une diminution du coefficient de diffusion. Cependant, d'une façon générale, la perméabilité dépend beaucoup plus des variations du coefficient de diffusion.

Dans la littérature des chercheurs ont également recensé des travaux concernant les études de la perméabilité des gaz présents dans l'atmosphère à travers les emballages thermoplastiques.

La plupart de ces travaux donnent une importance à l'effet des conditions de stockage des produits et à l'épaisseur de l'emballage. D'ailleurs, Techavises et Hikida ont même développé un modèle mathématique basé sur la loi de Fick permettant la simulation de la perméabilité aux gaz (O_2, CO_2, N_2) et à la vapeur d'eau d'un film en polyéthylène basse densité [8].

I.5.1 Paramètres influençant la perméabilité

I.5.1.1. Facteurs liés au film 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 le volume libre, la température de transition vitreuse et la cristallinité du polymère, qui sont fonction des caractéristiques intrinsèques des emballages. Celles-ci sont le poids moléculaire du polymère, la symétrie de la chaîne principale, la présence de chaines latérales (branchements), le degré d'insaturation des chaînes, la présence de groupements polaires, l'orientation des chaînes, le degré de réticulation, l'énergie cohésive du polymère et la présence d'additifs.

- **T_g et volume libre**

La transition vitreuse est la phase au cours de laquelle le polymère amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux A cette phase correspond une température appelée température de transition vitreuse, dont l'abréviation est T_g. Quand le polymère est refroidi en dessous de sa Tg, il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa T_g, 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 (T_g) 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. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du volume libre et de la T_g sur les transports dans les matériaux polymères. En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre. La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg. La plastification, par l'eau par exemple, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts.

Inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts, par exemple dans les systèmes CO_2 polysulfone et toluène/polystyrène.

Toutefois, lors du gonflement du polymère, qui est souvent une conséquence de sa plastification, sa T_g et le volume libre ne sont pas toujours directement reliés [23].

- **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. D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente [23].

I.5.1.2. Facteurs liés aux molécules transportées

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

- **Poids moléculaire**

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transportées, mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande. 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 [23].

- **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. Par exemple, la sorption du limonène (ε =2,30) dans un film de PE (ε =2,26) est donc plus importante que la sorption de l'hexanol (ε =13,30) dans ce même film [23].

I.5.1.3. Facteurs liés à l'environnement

- **Température**

Barrer (Barrer, 1937) [23] a été le premier à montrer que la diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux était un processus activé thermiquement. Un grand nombre de données dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température, à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de températures :

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad \text{.....I.16}$$

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{.....I.17}$$

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad \text{.....I.18}$$

Les termes exponentiels représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infini ($T \rightarrow \infty$). E_P représente

l'énergie d'activation apparente pour le processus de perméation et est égale à la somme de E_D, l'énergie apparente d'activation du processus de diffusion, et ΔH_S, l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans la matrice :

$$E_P = E_D + \Delta H_S \text{.....I.19}$$

Cette enthalpie de sorption peut être exprimée comme suit :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \text{.....I.20}$$

Avec ΔH_{cond}, l'enthalpie molaire de condensation et ΔH_{mix} , l'enthalpie du mélange.

Pour les gaz "permanents" (les moins condensables) qui sont bien en-dessous de leur température critique en conditions ambiantes (O_2, N_2), ΔH_{cond} est très faible. Comme les interactions sont négligeables entre les gaz et le polymère, ΔH_{mix} et ΔH_S sont positifs et la sorption augmente avec la température.

Pour des gaz plus condensables (CO_2, NH_3, SO_2 et les hydrocarbures) mais aussi pour les composés organiques volatils et donc les composés d'arômes, ΔH_{cond} apporte une importante contribution par rapport à ΔH_{mix} du fait des interactions non négligeables entre les molécules pénétranteset la membrane polymérique. Comme ΔH_{cond} est toujours négatif, ΔH_S l'est aussi et la sorption devrait diminuer lorsque la température augmente. Cependant, de nombreuses études ont montré que la sorption des composés d'arômes dans les films polymériques augmentait avec l'accroissement de la température.

L'effet de la température sur la perméabilité est principalement déterminé par l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption [23].

- **Humidité**

L'effet de l'humidité relative sur le transfert de l'oxygène a été étudié pour les polymères hydrophiles, mais quelques études ont également été réalisées avec des polymères hydrophobes (PET, PP, PE) bien qu'ils ne puissent sorber que très peu d'eau, généralement moins de 2% en poids à l'équilibre de saturation.

Pour les polymères hydrophiles amorphes, quand l'humidité relative augmente, il y a un effet compétitif entre la vapeur d'eau et l'oxygène pour la sorption dans le

volume libre du polymère. Comme les polymères hydrophiles ont une plus grande affinité pour la vapeur d'eau que pour l'O_2, lorsque l'humidité relative augmente le volume libre est comblé par les molécules d'eau et la sorption d'O_2 diminue.

Pour les polymères hydrophiles semi-cristallins (PA, EVOH), un mécanisme à deux modes peut être observé. En générale, pour les HR inférieurs à 50%, un phénomène de compétition entre les molécules de gaz et d'eau est observé. Pour une HR plus grande que 50%, les molécules d'eau s'auto-associent (clusters), ce qui peut provoquer des réarrangements dans la conformation des chaines de polymère entrainant la biodisponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs. Par conséquent, la sorption et la perméation des molécules d'O_2 augmentent.

Pour les molécules hydrophobes, le transfert d'eau dépend seulement de la différence des pressions de vapeur d'eau des deux côtés du film et non des interactions eau / polymère. On constate un effet indirect de l'humidité relative. En effet, les perméabilités des films étudiés diminuent avec la température, cela serait dû à l'effet prépondérant de la température sur la diffusion de l'eau. L'énergie d'activation apparente de la perméation de l'eau augmente avec la différence d'humidité relative parce que ce paramètre tient compte de tous les phénomènes qui ont lieu pendant la perméation (sorption de l'eau, gonflement, solubilisation, etc.) et correspond à la sensibilité du film vis-à-vis de l'eau [23].

I.6 Les méthodes de séparation membranaire

I.6.1 Filtration membranaire

Dans le cas de la filtration membranaire, la membrane est une structure poreuse avec des pores de l'ordre de 0,1 à 10 µm pour la microfiltration, 10 nm à 1 µm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense pour l'osmose inverse (Figure I.9) [25].

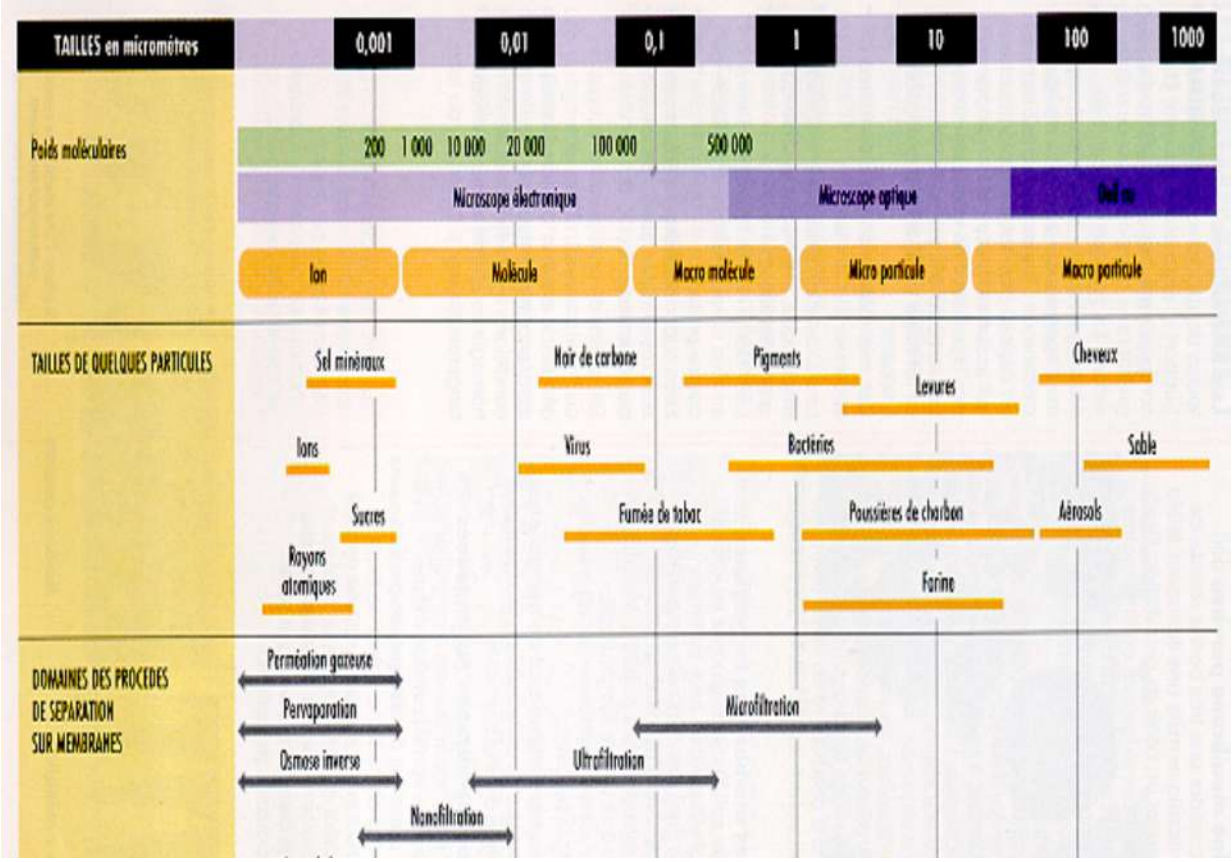


Figure II-9 Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues.

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse (OI), de la nanofiltration (NF), de l'ultrafiltration (UF) et de la microfiltration (MF)), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse) [26].

***Tableau II-1 Classification des opérations de séparation par membrane* [27].**

Force motrice	Opération
Gradient de pression	Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, perméation de gaz.
Gradient de potentiel chimique	Prevaporation, dialyse, membranes liquides.
Gradient de potentiel électrique	Electrodialyse, électrolyse sur membrane, électrophorèse sur membrane.
Gradient de température	Distillation membranaire.

On va s'intéresser aux cinq procédés correspondant au gradient de pression :

I.6.1.1.L'osmose inverse (OI)

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtant tous les sels.

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer.

- Le dessalement des eaux saumâtres.

- La production d'eau ultra pure.

- La production d'eau de process…

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un

phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée Pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique (Figure I.10).

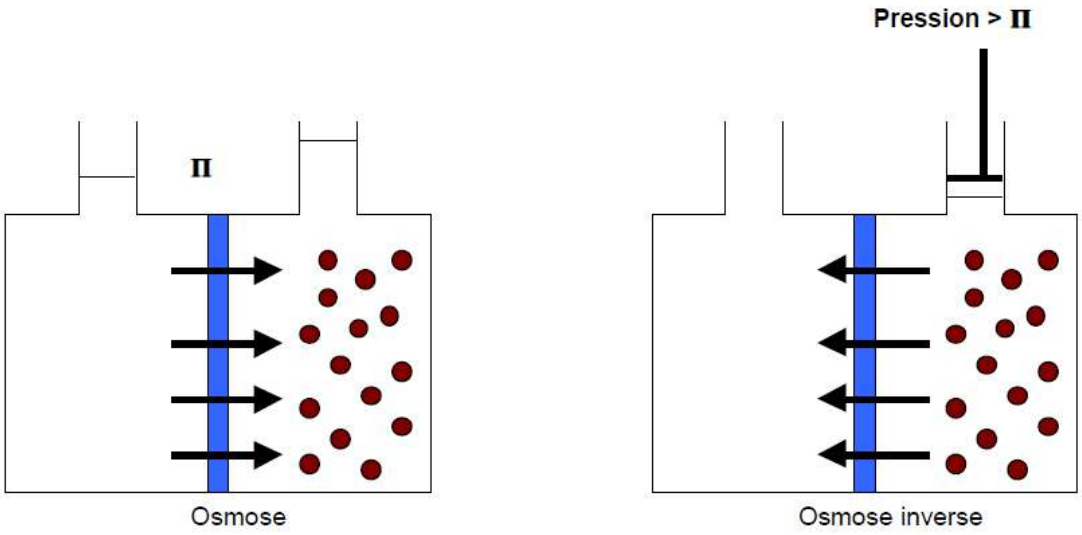


Figure II-10 Principe de l'osmose inverse

La pression osmotique II est d'autant plus importante que la concentration est élevée et que la masse molaire est faible [28].

I.6.1.2. Nanofiltration (NF)

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux. La nanofiltration offre la très intéressante potentialité de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles ou moyennes [29].

I.6.1.3. Ultrafiltration (UF)

Contrairement à l'osmose inverse et à la nanofiltration qui effectuent une séparation à haute pression transmembranaire, l'ultrafiltration est une opération de filtration membranaire conduite à faible pression transmembranaire de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar). Elle repose sur l'utilisation de membranes microporeuses avec des diamètres de pores de 3 à 100 nm qui laissent passer partiellement tout soluté d'une taille inférieure au seuil de coupure de celles-ci (Maurel et al., 2013b)[26]. L'ultrafiltration trouve des applications diverses notamment dans l'agroalimentaire (clarification du vin, des jus de fruit, fractionnement du lait…) et dans l'environnement (potabilisation de l'eau ou en association à un traitement biologique dans les bioréacteurs à membranes…).

I.6.1.4. Microfiltration (MF)

Tout comme l'ultrafiltration, la microfiltration se classe dans les procédés nécessitant une faible pression transmembranaire pour leur mise en œuvre (< 1 bar). Toutefois, la microfiltration s'applique plutôt à la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20 µm) (Belfort et al., 1994) [24]. Les membranes utilisées ont des tailles de pores variant entre 0,1 et 10 µm (Baker, 1991). La microfiltration est particulièrement utilisée pour la stérilisation de produits thermosensibles (lait, jus de fruit...)

I.6.1.5. La perméation gazeuse

La perméation gazeuse est un procédé de séparation qui repose sur la différence de vitesse de perméation à travers une membrane des composants d'un mélange gazeux. Un flux d'alimentation, délivré à haute pression, est porté au contact de la membrane. La fraction la plus perméable de ce flux va traverser préférentiellement la membrane sous l'effet d'une différence de pression partielle des composants [30].

I.6.2 Les membranes

De nombreuses membranes sont disponibles dans le commerce. Elles sont de nature organique ou minérale. Les membranes organiques furent historiquement les premières à être synthétisées. Elles forment encore aujourd'hui la majorité des membranes commercialisées. Les membranes minérales sont apparues relativement récemment. Elles se distinguent généralement par une plus grande tenue mécanique et donc une plus grande résistance à des conditions de fonctionnement extrêmes (PH, température, milieux abrasifs,...).

Outre le ou les matériaux la constituant, une membrane est caractérisée essentiellement par sa morphologie ou structure. Différents types de structures peuvent être rencontrées (Figure I.11) [27].

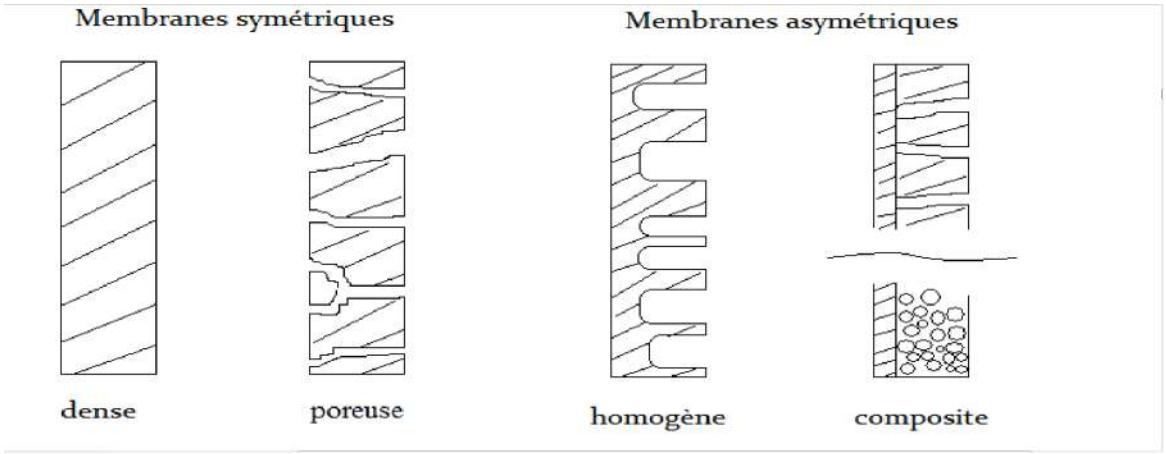


Figure II-11 Schémas des différents types de membranes

Une membrane poreuse est une structure rigide présentant de nombreuses cavités ouvertes appelées pores. De par sa structure et sa fonction, une membrane poreuse ressemble fortement à un filtre conventionnel [31].

Les membranes denses sont des membranes non poreuses. La diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau membranaire [32].

Par ailleurs, des combinaisons de membranes denses et poreuses sont réalisables et sont appelées membranes asymétriques, les premières ayant été conçues par Loeb et Sourirajan en 1960 [31] pour des applications en osmose inverse. Parmi les membranes asymétriques, on retrouve les membranes homogènes qui sont constituées d'un seul et même polymère présentant deux structures différentes : une partie poreuse et une partie dense. Les membranes composites sont caractérisées par le recouvrement d'un support poreux avec une couche dense d'un autre polymère.

I.6.3 Les modules membranaires

Il existe différentes façons d'agencer les membranes pour en faire un procédé de séparation : membrane plane, spiralée, tubulaire, fibres creuses. Dans la plupart des cas, le module membranaire est constitué au final d'une entrée (l'alimentation) et deux sorties, la partie du fluide étant passé à travers la membrane (le perméat) et la partie ayant été retenue (le retentât) (Figure I.12) [33].

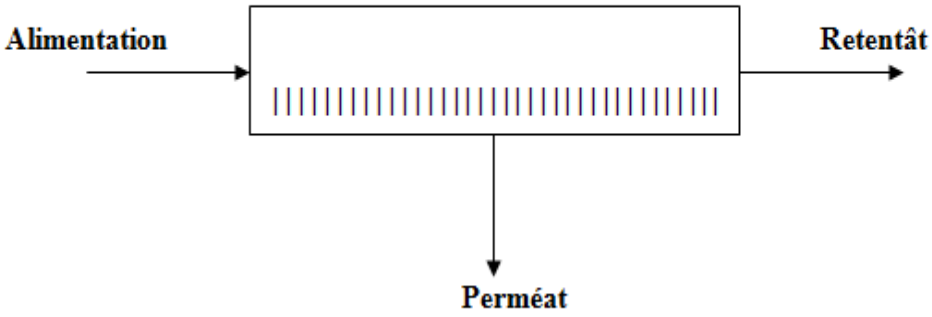


Figure II-12 Représentation schématique d'un procédé de séparation membranaire.

I.7 Conclusion

Nous avons débuté cette étude par un rappel sur les polymère, la perméabilité des gaz et de la diffusion [6].

D'après ce chapitre nous avons pu comprendre les relations étroites structure du matériau polymère, ses propriétés de perméation vis-à-vis des gaz et de l'humidité, les phénomènes de transport de gaz, de composés volatils à travers un système polymérique et comment décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère.

II. Chapitre II. Modélisation de la perméabilité et méthodes de prédiction

II.1 Introduction

La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de l'espèce considérée. Les propriétés de perméabilité d'un polymère dépendent de nombreux paramètres et en particulier des cinétiques de diffusion et de solubilité des perméants [34].

De nombreuses données ont été publiées en vue d'apprendre les principes qui régissent la relation entre la perméabilité aux gaz et la structure de l'unité de répétition polymère en raison de l'intérêt de développer de meilleures membranes de séparation de gaz. Il est important de développer des moyens simples pour corréler quantitativement cette information, un tel outil prédictif peut être utile pour guider le développement de nouveaux polymères.

Plusieurs approches ont été utilisées pour la corrélation ou la prédiction des coefficients de perméabilité des polymères aux gaz parmi ces méthodes [35], méthode de contribution des groupes, théorie des graphes et les réseaux de neurones artificiels qui sont indiqués dans ce chapitre.

II.2 Méthodes expérimentales de détermination des perméabilités

Certaines méthodes expérimentales ont été utilisées pour étudier le transport des gaz dans les polymères [36].

- La méthode de perméation intégrale : dans laquelle la quantité cumulée du gaz qui traverse une membrane est calculée en aval du film.
- La méthode de perméation différentielle : Dans lequel le flux de gaz à travers une membrane est mesuré directement.
- La méthode de sorption : Ou la détermination de la quantité cumulée d'un gaz absorbé dans un échantillon de polymère.

- Application des méthodes de corrélation N-dimensionnelles pour le calcul des paramètres de perméabilité aux gaz [37]: l'une des approches d'une estimation de la perméabilité aux gaz de polymères comprend le traitement statistique du fichier de données lorsque le polymère lui-même est accepté comme un «bloc noir». Dans ce cas, la méthode d'analyse en perspective et la prédiction du coefficient de perméabilité sont la méthode de corrélation N-dimensionnelle, Où le coefficient de perméabilité du composant requis est présenté comme fonction composite des coefficients de perméabilité ou de certaines de leurs fonctions pour les composants N, où N≥2.

II.3 Historique de la prédiction de la perméabilité des polymères

Plusieurs versions de modèles de volume libre sont apparues. Le plus simples étant celui proposé par Lee. Il a montré des corrélations impressionnantes pour une large gamme de polymères en utilisant l'équation :

$$P = Ae^{\frac{-B}{SFV}} \text{.....II.1}$$

Où P est le coefficient de perméabilité, A et B sont des constantes pour un gaz particulier et SFV est le volume libre spécifique.

Paul [38] a proposé une corrélation basée sur l'utilisation de concepts de la fraction de volume libre (FFV) à des polymères complexes, c'est une excellente description de la perméabilité des copolymères aux gaz, mais elle nécessite la connaissance de la densité de l'énergie de cohésion et la fraction du volume libre.

Salam [39] a proposé une autre méthode de corrélation basée sur la théorie de la contribution des groupes, ce qu'il a fait, en observant la perméabilité de polymères spécifiques et en calculant à la fois la densité d'énergie cohésive (e_{coh})et le volume libre fractionné (f_v)du polymère, est d'affecter des valeurs numériques segmentaires π_i, ces valeurs numériques, une fois additionnées pour la chaîne , est appelé la valeur de « Permachor » du polymère (π). Cette valeur est alors insérée dans une équation, et la perméabilité au gaz est calculée. Cela fonctionne comme suit : étant donné la constitution chimique de l'unité de répétition du polymère n en ajoutant alors les

différentes valeurs segmentaires de Permachor pour le polymère pour obtenir la valeur totale de permachor π.

Des corrélations améliorées sont décrites par Teplyakov et al [40] pour corréler des données sur la diffusion D et la solubilité S au lieu de la perméabilité de différents polymères, dans les cas où les données n'existent pas déjà. Selon leur corrélation, les valeurs de Permachor ne sont pas les même pour tous les gaz, ni pour tous les homopolymères, et ne sont pas un outil fiable de prédiction de nouveaux copolymères, ou un mélange de polymère. Donc le coefficient de perméabilité est calculé comme suit :

$$\log D = k_1 - k_2 d_{eff}^2 \text{.....II.2}$$

$$\log S = k_3 + k_4\left(\frac{\varepsilon}{k}\right) \text{.....II.3}$$

Où K_i sont des constantes qui dépendent de la nature du polymère, d_{eff} est le diamètre effectif du pénétrant et $\left(\frac{\varepsilon}{\mathrm{K}}\right)$ est le paramètre d'énergie de Lenard Jones [40] du gaz pénétrant.

Robeson et al [41] ont décrits une autre corrélation pour la prédiction de perméabilité pour les polymères aromatiques. Cette procédure utilise l'équation suivante :

$$\ln P = \sum_{i=1}^{n} \phi_i \ln P_i \text{.....II.4}$$

Ou ϕ_i respectivement la fraction volumique d'une unité structurale i et P la perméabilité de l'unité de structure.

Les valeurs de $\emptyset_i$ sont calculées à l'aide de logiciels informatiques pour prédire les contributions en volume molaire.

Wessling et al ont étudié la prédiction de la perméabilité du dioxyde de carbone à travers différents polymères utilisant un réseau neuronal. Un réseau neuronal est une construction numérique-mathématique qui peut modéliser des relations non linéaires

complexes, il a utilisé le spectre IR des polymères comme information sur la structure chimique des polymères [42].

Des corrélations empiriques ont été proposé par Patil et al pour la perméabilité des gaz d'hydrocarbures et des alcools à travers des polymères basés sur les descripteurs moléculaires. Les descripteurs utilisés sont la connectivité moléculaire, la polarisabilité moléculaire moyenne et le poids moléculaire [43].

Une nouvelle approche est décrite par Yampolskii pour la prédiction de paramètres de perméation de gaz (perméabilité et coefficients de diffusion) de polyimides amorphes. Le procédé est basé sur une recherche des contributions de groupe caractéristiques pour divers dianhydrides et diamines [44].

La relation entre structure quantitative et perméabilité (QSPR) est réalisée par Luan et al pour l'étude des coefficients de perméabilité de divers composés par le polyéthylène basse densité. Cette méthode est basée sur les réseaux de neurones artificiels et les descripteurs chimiques utilisés sont collectés par CODESSA software [45].

Un réseau neuronal artificiel a été construit et formé par Fatemi et al pour la prédiction des coefficients de perméabilité de divers composés organiques à travers le polyéthylène, basé sur la méthode quantitative de relation structure-propriété, des descripteurs moléculaires ont été sélectionnés par la technique de régression linéaire multiple par étapes [46].

II.4 Les principales méthodes de prédiction

II.4.1 Méthode de contribution des groupes

II.4.1.1. Méthode de Permachor proposée par Salame

Le travail de Salame porte sur la corrélation de la structure du polymère et de la morphologie avec la barrière aux gaz et sur l'utilisation de la corrélation pour prédire la perméabilité, à condition qu'il n'y ait pas d'interaction spécifique ou de gonflement entre le perméant et le polymère. Le concept Permachor est basé sur l'exploitation des forces moléculaires du polymère : la densité d'énergie cohésive et la fraction du volume libre des polymères. Comme ces deux propriétés ne sont pas facilement trouvées ou

mesurées (en particulier pour les nouveaux polymères), l'approche « Permachor », décrite ci-dessous, est extrêmement utile pour relier les structures nouvelles et existantes à leur valeur de perméabilité.

La méthode de calcul de π pour le polymère est simplement :

$$\pi = \frac{\sum \pi_i}{n} \text{.....II.5}$$

Où πest le polymère Permachor, $\pi_i$sont les valeurs individuelles de segment du squelette et des groupes latéraux, et n est le nombre d'unités individuelles dans l'unité répétitive du squelette.

L'équation prédictive fondamentale relative à la perméabilité à πen utilisant la méthode Permachor s'écrit comme ça :

$$P = Ae^{-s\pi} \text{.....II.6}$$

Où *A* et s sont des constantes d'un gaz particulier [39].

II.4.1.2. Méthode proposée par Paul et Park

La relation entre la perméabilité, la diffusivité et la solubilité peut être décrite par l'équation suivante :

$$P = D.S \text{.....II.7}$$

Où P est le coefficient de perméabilité ; (une mesure du flux de la membrane), D le coefficient de diffusivité : (une mesure de la mobilité des molécules à l'intérieur de la membrane) et S est le coefficient de solubilité ; (une mesure de la solubilité des molécules de gaz à l'intérieur de la membrane).

La fraction du volume libre (FFV) est une mesure du volume théorique du polymère divisé par le volume réel du polymère. Le volume fractionnaire libre est généralement défini comme suit :

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \text{.....II.8}$$

Où V est le volume du polymère par unité de masse et V_0 le volume par unité de masse occupé par les chaînes polymères.

Park et Paul ont proposé une définition de FFV, qui suppose que le FFV n'est pas constant pour tous les types de gaz :

$$(FFV)_n = \frac{(V - V_0)_n}{V} \text{.....II.9}$$

$$(V) = \sum_{K=1}^{K} \gamma nk \left(V_w\right)_k \text{.....II.10}$$

Où γnk est un ensemble de facteurs empiriques qui dépendent du gaz n et du substituant k. $(V_W)_k$ est le volume de Van der Waals pour le substituant k. En utilisant cette FFV révisée, les auteurs peuvent obtenir une bonne corrélation entre les perméabilités expérimentales et les perméabilités calculées avec la relation suivante :

$$P = A e^{\left(-\frac{B}{FFV}\right)} \text{.....II.11}$$

Où A et B sont les constantes d'un gaz particulier.

Une autre méthode pour déterminer les perméabilités théoriquement est l'approche de contribution de groupe. Les auteurs ont utilisé un certain nombre de polymères de la littérature pour calculer les contributions de volume et de perméabilité pour un grand nombre de fractions structurelles couramment présentes dans les polymères utilisés dans la construction de membranes de séparation de gaz. Les perméabilités peuvent alors être calculées en utilisant l'expression suivante :

$$\ln p = \sum_{i=1}^{n} \phi_i \ln p_i \text{.....II.12}$$

Où $\emptyset_i$ est la fraction volumique du groupe i et P_i est la contribution de perméabilité du groupe i [47].

II.4.1.3. Méthode proposée par Yampolskii et al

Ils ont montré que l'approche de contribution de groupe était adaptée à la prédiction des paramètres de transport (perméabilité aux gaz et coefficients de diffusion) des polymères vitreux basés sur la structure chimique de leurs unités répétées.

La méthode des contributions de groupe de yampolskii est fondée sur la validité de plusieurs hypothèses :

- La structure de molécules complexes et en particulier de polymères peut être représentée par une somme de plusieurs groupes ou fragments communs à l'ensemble des structures (atomes, radicaux mono ou multivalents), chacun étant caractérisé par un certain incrément dans la propriété en question (perméabilité aux gaz et coefficients de diffusion).
- Les incréments sont constants pour tout l'ensemble des structures complexes, c'est-à-dire ne dépendent pas d'un arrangement mutuel des groupes ou de leurs interactions possibles.
- Les propriétés des molécules complexes peuvent être représentées sous forme de sommes des incréments correspondants après prise en compte des facteurs de pondération.

Dans cette formulation, on n'utilise aucune régularité fondamentale ou semi-empirique concernant les propriétés et la structure chimique des polymères. Considérons une certaine propriété A d'un polymère comme la somme :

$$\log A = \frac{1}{k}\sum_i q_i X_i \text{.....II.13}$$

Où k est un coefficient de normalisation, Xi la caractéristique d'incrément d'un groupe de i^{ème} type dans l'unité de répétition, et qi est le nombre de ces groupes dans l'unité de répétition.

Il existe une différence fondamentale dans l'application de la méthode de contribution de groupe pour les prédictions de propriétés de composés à faible masse moléculaire et de polymères. Dans le cas de composés de masse moléculaire élevée, l'unité de répétition n'est pas une structure réelle d'une macromolécule. Par conséquent, l'introduction de certains facteurs de normalisation est nécessaire. De toute évidence, sans ces facteurs, on peut obtenir des résultats absurdes en essayant de prédire les paramètres de perméation pour les polymères avec une structure sensiblement plus complexe d'une unité récurrente. Afin de surmonter cette difficulté, Van Krevelen a fait une normalisation en divisant chaque contribution par masse moléculaire du groupe,

tandis que Askadskii et Robeson et al. Ont utilisé le volume ou le volume moléculaire de Van der Waals respectivement, dans le même but.

En principe, le nombre d'atomes dans une unité récurrente (k=Q) peut également être utilisé comme facteur de normalisation en plus de la masse moléculaire d'une unité récurrente (k=M) ou Van der Waals volume ($k=V_w$) . Trois approches d'analyse ont été choisies par Yampolskii: pas de normalisation (k=1), et la normalisation par Q et M.

Yampolskii a choisi l'ensemble de groupes de base suivante: 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, comme les paramètres de perméation par rapport à l'ensemble de gaz les plus populaires (He, H2, N2, O2, CO2, CH4) ont été signalés pour plusieurs structures de polymères, c'est-à-dire que N est suffisamment grand, là-bas est une possibilité d'augmenter le nombre n ou de discriminer entre différentes positions du même groupe dans une unité répétée [48].

II.4.1.4. Méthode proposée par Robeson

Robeson a proposé une méthode de contribution des groupes basée sur le volume fractionnel de l'unité structurelle i, la perméabilité est calculée comme suit :

$$\ln P = \sum_{i=1}^{n} \phi_i \ln P_i \text{.....II.14}$$

Où $\emptyset_i$ est le volume fractionnel de l'unité structurelle, P_i est La contribution de perméabilité de l'unité structurelle. Les valeurs de $\emptyset_i$ sont calculées à l'aide de logiciels pour prédire les contributions en volume molaire.

Cette relation a été établie pour les polymères aromatiques tels que les polysulfones, les polycarbonates et les polyimides [49].

II.4.2 Théorie des graphes

La théorie des graphes est une approche topologique qui attribue un ensemble d'indices à une molécule pour décrire sa structure. Étant donné que de nombreuses propriétés physiques des molécules dépendent de leur structure, les indices de la théorie graphique peuvent être utilisés pour décrire les propriétés importantes des molécules [50].

Chapitre II Modélisation de la perméabilité et méthodes de prédiction

Jusqu'à présent, la théorie des graphes a été utilisée dans la chimie organique, principalement dans le domaine suivant : Le problème d'énumération des molécules organiques avec structure prescrite est résolu en utilisant les outils efficaces de la théorie des graphes

L'hypothèse fondamentale de la théorie de la connectivité moléculaire est que la structure moléculaire peut être décrite de manière unique par un groupe d'indices qui sont calculés à partir des types d'atomes et des relations topologiques de ces atomes dans une molécule. Randic a développé un tel ensemble d'indices, ${}^{m}\chi_{t}$, Où la valeur *m* se réfère au nombre de bords dans le graphique (molécule), et peut avoir des valeurs entre zéro et le nombre total de bords dans le graphique. Un bord est simplement la liaison reliant deux sommets (atomes). Le paramètre t indique le type de sous-graphe.

Pour calculer ${}^{m}\chi_{t}$, chaque atome reçoit une valeur, δà partir de laquelle les indices sous-graphiques, ${}^{m}S_{j}$, doivent d'abord être calculés. À une première approximation, δ est la valence de l'atome iδ_i moins le nombre d'hydrogènes. Toutefois, la valeur de $\delta_i$est habituellement déterminé empiriquement. Cela peut être décrit mathématiquement ci-dessous :

$$ {}^{m}\chi_{t} = \sum_{j=1}^{n_m} {}^{m}S_{j} \quad \text{.....II.15} $$

$$ {}^{m}S_{j} = \prod_{i=1}^{d} \left(\delta_i\right)_j^{-0.5} \quad \text{.....II.16} $$

Où i = nombre de sommet (atome) ; J = numéro de sous-graphe ; M = nombre de bords (aussi le descripteur de sous-graphe) des liens simples, les doubles liaisons et les liens triples sont considérés comme un seul bord; N = nombre de sous-graphes de m bords; test le descripteur duχ, δ_i valeur attribuée au sommet i, d est le nombre total représentant les unités répétitives dans cette théorie, T le nombre de liaisons triples dans la théorie des graphes unité récurrente.

Les propriétés d'intérêt, c'est la forme logarithmique du coefficient de perméabilité $\log p(\chi)$, peuvent être exprimées en fonction de ${}^{m}\chi_{t}$:

$$ \log p(\chi) = \Sigma C_i \left({}^{m}\chi_{t}\right) Z_i + b_0 \quad \text{.....II.17} $$

Où le paramètre b_o est déterminé par la régression de certaines valeurs fixe arbitraires de z_i (par exemple, z = 0,5, 1, 2) [50].

II.4.3 Réseaux de neurones artificiels

Un réseau neuronal est une construction numérique-mathématique qui peut modéliser des relations complexes non linéaires. Un réseau neuronal a été choisi comme un outil mathématique pour corréler le spectre IR à la perméabilité du polymère. Dans la science du réseau neuronal, l'objectif est d'imiter mathématiquement le traitement des signaux d'entrée à un signal de sortie comme dans le traitement du signal dans les systèmes neuraux biologiques.

En raison de la non-linéarité des réseaux neuronaux, cette approche est très puissante pour corréler les signaux d'entrée complexes aux signaux de sortie qui sont en quelque sorte liés.

Afin de mesurer le pouvoir prédictif de différentes topologies de réseau, un facteur de performance, C, a été défini. Ce facteur de performance, C, est égal au ratio de la somme de toutes les différences entre la production prévue (sortie) et la perméabilité expérimentale (rendement cible) et la somme de toutes les différences entre la perméabilité moyenne P_{av} de tous les polymères et la perméabilité expérimentale.

$$C = \frac{\sum_{n} |\text{sortie} - \text{cible de sortie}|}{\sum_{n} |P_{av} - \text{cible de sortie}|} \quad \text{.....II.18}$$

Le réseau neuronal fonctionne de manière prédictive si C est inférieur à 1. Pour C = l, la perméabilité prévue pour un polymère inconnu serait égale à la perméabilité moyenne de tous les polymères présentés dans l'ensemble (ce qui est en fait inutile) [42].

II.5 Conclusion

La capacité à prédire la perméabilité à partir d'unités structurelles polymères est hautement souhaitée afin de rationaliser les approches synthétiques des candidats membranaires optimaux.

L'approche de contribution du groupe, telle que proposée par Park et Paul, est l'un des meilleures méthodes pour prédire la perméabilité [49], les méthodes de la

théorie des graphes montrent qu'elles complètent les méthodes de prédiction des groupes d'additivité [50].

III. Chapitre QSPR(RN)-modélisation moléculaire

III.1 Introduction

La méthode QSPR (Quantitative Structure-Property Relationships) est parmi les méthodes de modélisation les plus utilisées, Ces méthodes s'appuient sur le principe que les propriétés physico-chimiques des molécules dépendent fortement de leurs structures chimiques.

La QSPR est un modèle ou une formule mathématique qui permet de relier, d'une manière quantitative, la structure d'une molécule à une propriété ou à une activité donnée. La méthode QSPR est de plus en plus utilisée, du fait de la croissance des moyens de calculs (machines, logiciels,...). Récemment, on assiste à la mise en place d'un nouveau règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) qui recommande l'utilisation des méthodes alternatives pour limiter le recours à l'expérimentation [51].

III.2 La méthode QSPR

Le QSPR est le procédé par lequel des liens quantitatifs sont établis entre la structure moléculaire d'un ensemble de composés avec une propriété physico-chimique. Les grandes phases de développement d'un modèle QSPR peuvent être décrites comme suit :

- Choisir des descripteurs adaptés au problème structure-propriété.
- Exploiter les valeurs des descripteurs comme variables, afin de définir une relation qui les corrèle à la propriété en question, à l'aide de machines d'apprentissage. C'est la fouille de données.
- Établir des critères de performance et de validation qui aideront au choix des meilleurs modèles pour le problème posé et estimer des incertitudes de prédiction.

Le principe des méthodes QSPR est, comme leur nom l'indique, de mettre en place une relation mathématique reliant de manière quantitative des propriétés moléculaires aussi bien électroniques que géométriques, appelées descripteurs (figure III.1) [52], avec une observable macroscopique (activité biologique, toxicité, propriété

physico-chimique, etc.), pour une série de composés chimiques similaires à l'aide de méthodes d'analyses de données. Aussi, la forme générale de modèle est :

$$\text{Propriété} = f(\text{Descripteurs}) \quad \text{III.1}$$

L'objectif d'une telle méthode est donc d'analyser les données structurales afin de détecter les facteurs déterminants pour la propriété mesurée. Pour ce faire, différents types d'outils peuvent être employés : régressions multilinéaires (MLR), régressions aux moindres carrés partiels (PLS), arbres de décision, réseaux de neurones, algorithmes génétiques.

Une fois cette relation mise en place est validée sur un jeu de validation, elle peut alors être employée pour la prédiction de la propriété de nouvelles molécules, pour lesquelles la valeur expérimentale n'est pas disponible, voire pour des molécules encore non synthétisées. De tels modèles peuvent également, dans certains cas, être utilisés pour mieux appréhender les phénomènes moléculaires mis en jeu dans la propriété d'intérêt.

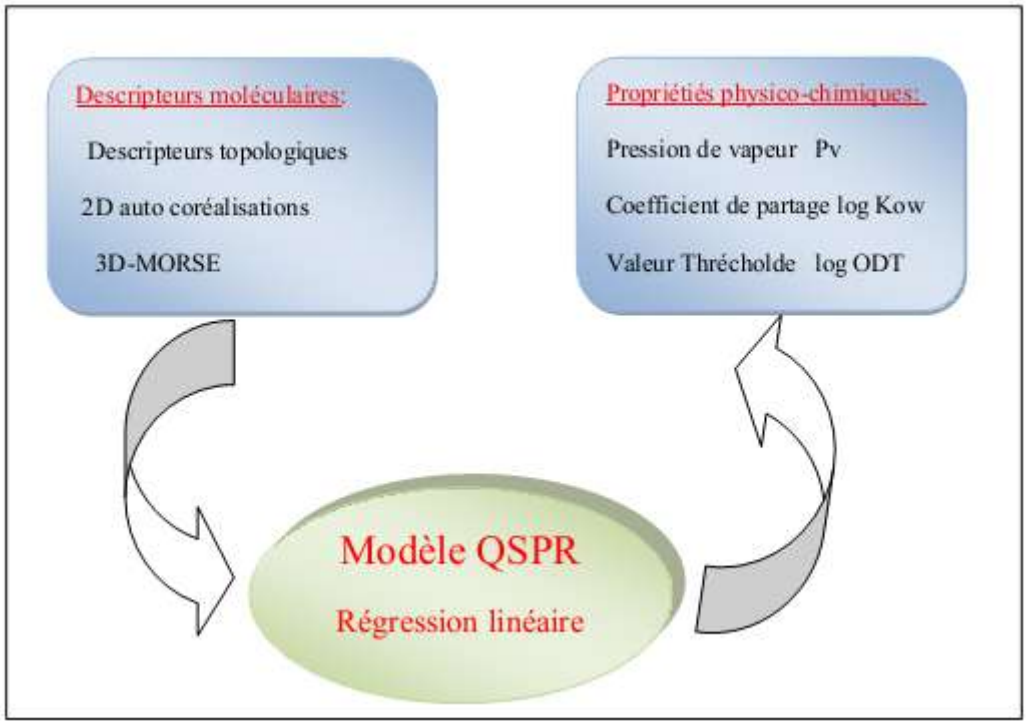


Figure III-1: principe de méthode QSPR.

III.2.1 Méthodologie de la modélisation QSPR

En pratique, le développement d'un modèle débute par la collecte de données expérimentales fiables et en nombre le plus important possible. Il s'agit ensuite de développer une série de descripteurs qui caractérisent les structures moléculaires électroniques et géométriques des composés de la base de données en vue de les relier à la propriété expérimentale étudiée. Des outils d'analyse de données sont alors employés pour aider à choisir les descripteurs adéquats et mettre en œuvre le modèle. Afin de s'assurer que le modèle QSPR développé est fiable, il doit alors être validé en termes de corrélation (sur le jeu de données d'entraînement). Pour estimer son pouvoir prédictif, il est ensuite nécessaire de disposer de données expérimentales supplémentaires pour déterminer la capacité du modèle à prédire ces valeurs [53].

III.2.2 Importance de la base de données

Un modèle QSPR est dépendant des données expérimentales de référence, le choix de la base de données est un point critique dans le développement de ces modèles. Dans la plupart des cas, les données expérimentales sont issues de la littérature, et pour être de qualité, une base de données doit être composée de données expérimentales

aussi fiables que possible, puisque les barres d'erreurs sur celles-ci se propageront dans le modèle final, étant donné que les paramètres de ce dernier sont ajustés par rapport à ces données. Il est donc important de choisir des données présentant des incertitudes faibles, afin de limiter les barres d'erreur expérimentales. De plus, les données doivent être obtenues suivant un protocole expérimental unique. En effet, les conditions expérimentales ont une forte influence sur les valeurs obtenues. La définition de la propriété en termes de conditions expérimentales est d'ailleurs un point important de la démarche [53].

III.2.3 Méthodes d'analyse de données

La mise en place de modèles QSPR n'est pas une chose aisée. La première difficulté réside dans la différence d'échelles existant entre les données à corréler, la structure étant à une échelle moléculaire alors que les propriétés à prédire sont à une échelle macroscopique. De plus, il tient compte des problèmes d'incertitudes à la fois au niveau des structures moléculaires (liées niveau de calcul) et des données expérimentales (protocoles de mesures).

Un des problèmes importants réside également dans le traitement de données en grande quantité. Un grand nombre de descripteurs et de molécules peuvent être analyser, mais aucune règle stricte n'existe quant au choix des paramètres structuraux les plus importants parmi le jeu complet de ceux disponibles [54]. Parmi les méthodes d'analyse on peut citer :

II.2.3.1. Analyse de régression linéaire multiple

Cette méthode consiste à rechercher une équation linéaire par rapport à ses paramètres, reliant la variable à modéliser *y* au vecteur d'entrées $X = \{x_k, k = 1.....q\}$. Ces entrées peuvent être soit les variables primaires, soit des fonctions non paramétrées, ou à paramètres fixés [55].

II.2.3.2. Analyse par composantes principales

L'analyse par composantes principales (PCA, pour Principal Component Analysis) consiste à transformer un jeu de variables corrélées entre elles en un nouveau jeu de variables, appelées composantes principales, moins nombreuses mais indépendantes [54].

II.2.3.3. La méthode de régression des moindres carrés partiels

La régression moindre carrée partielles (MCP, ou PLS) est également une méthode statistique utilisée pour construire des modèles prédictifs lorsque le nombre de variables est élevé et que celles-ci sont fortement corrélées. Cette méthode utilise à la fois des principes de l'analyse en composantes principales et de la régression multilinéaire [55].

II.2.3.4. Validation des modèles QSPR

La modélisation vise à fournir un modèle qui soit non seulement ajusté aux données d'apprentissage, mais aussi capable de prédire la valeur de la sortie sur de nouveaux exemples, c'est-à-dire de généraliser. La dernière phase des études QSPR donc est de l'évaluer pour qu'on soit sur de son utilisation dans la pratique. Plusieurs techniques ont été conçus pour la sélection de modèle [56].

III.2.4 Applications des méthodes QSPR

Les applications des méthodes QSPR sont très nombreuses, elles touchent tous les domaines ou la structure chimique intervient, entre autres on peut citer :

- Propriétés physico-chimiques : point d'ébullition, Point de fusion, densité, indice de réfraction, température critique, viscosité, solubilité, pression de vapeur, tension superficielle, Coefficients de partition : eau/octanol, air/eau, huile/air, lait/plasma
- Autres propriétés

- Prédiction de la toxicité aquatique des composés chimiques vis-à-vis des espèces environnementales.

- Toxicité des nanoparticules

- Toxicité des pesticides et des colorants

- Propriétés inhibitrices de corrosion

- Concentration micellaire critique

- Prédiction de plusieurs propriétés dangereuses telle que l'explosibilité et L'inflammabilité de certaines familles de molécules chimiques.

- Conception des médicaments et de nombreux autres produits tels que les agents tensio-actifs, parfums, les colorants et les produits de la chimie fine [51].

III.2.5 Domaines d'applicabilité

Même les modèles les plus exhaustifs, dignes de confiance et validés, ne peuvent pas prédire des propriétés de manière fiable pour l'intégralité des composés chimiques existants. Aussi, les domaines d'applicabilité (AD) des modèles doivent-ils être définis et seules les prédictions concernant des molécules dans ce domaine peuvent être considérées comme recevables. En effet, un modèle QSPR n'est pas destiné à être employé en dehors de son domaine d'applicabilité, c'est-à-dire en dehors de l'espace chimique couvert par son jeu d'entraînement.

Le domaine d'applicabilité est la région de l'espace chimique définie par les molécules

du jeu d'entraînement du modèle. Il peut être caractérisé de différentes manières. Dans la suite de cette étude, une approche basée sur l'interpolation du domaine chimique des descripteurs a été employée [54].

III.2.6 Les types de descripteurs moléculaires

Les descripteurs numériques réalisent un codage de l'information chimique en un vecteur de réels. Tout simplement, un descripteur moléculaire est une représentation mathématique d'une molécule, qui contient à la fois des informations sur la structure, et donc, implicitement ou explicitement, sur ses propriétés physico-chimiques. Ces informations peuvent être encodées par des valeurs scalaires, des vecteurs ou des chaînes de bits [56]. Les descripteurs moléculaires sont fréquemment classés par rapport à la dimensionnalité de la représentation moléculaire sur laquelle ils sont calculés : On parlera alors de descripteurs 1D,2D, et 3D (figure III.2) [57].

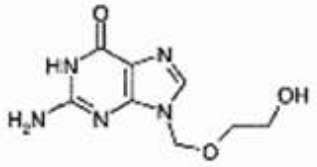
Représentation Type		Descripteurs Type
1D	C8H10N5O3	Masse moléculaire Nombre d'atomes
2D		Fragments Indices Topologiques Connectivité
3D		Surface Moléculaire Volume Moléculaire Energie d'interaction

Figure III-2 : Quelques exemples de descripteurs et leur classification en 1D, 2D et 3D.

- **Les descripteurs 1D**

Descripteurs représentant diverses propriétés calculées à partir de la formule brute de la molécule (ex. nombre d'atomes, poids moléculaire) [58].

Ces descripteurs sont couramment utilisés du fait de leur extrême simplicité. Cependant, ils peuvent poser des problèmes pour une bonne interprétation des mécanismes d'interaction du fait qu'ils ne permettent pas de tenir en compte des effets stériques et d'isomérie [51].

- **Les descripteurs 2D**

Descripteurs présentant l'information structurelle pouvant être calculée à partir de la structure en deux dimensions d'une molécule [58].

-Les indices 2D constitutionnels : qui caractérisent les différents composants de la molécule. Il s'agit par exemple du nombre de liaisons simples ou multiples, du nombre de Cycles, etc.

-Les indices 2D topologiques : peuvent être obtenus à partir de la structure 2D de la molécule, et donnent des informations sur sa taille, sa forme globale et ses ramifications. Ces descripteurs 2D permettent de prédire les propriétés physiques, mais

sont insuffisants pour expliquer certaines propriétés et activités biologiques comme la toxicité [51].

- **Les descripteurs 3D**

Descripteurs représentant l'information dérivée de la représentation en trois dimensions des molécules [58].

-Les descripteurs 3D géométriques : les plus importants sont le volume moléculaire, la surface accessible au solvant, le moment principal d'inertie.

-Les descripteurs 3D électroniques : permettent de quantifier les différents types d'interactions inter- et intramoléculaires, de grande influence sur l'activité biologique des molécules. Le calcul de la plupart de ces descripteurs nécessite la recherche de la géométrie pour laquelle l'énergie est minimale, et fait souvent appel à la chimie quantique [51].

Ces descripteurs moléculaires jouent un rôle important puisqu'ils permettent de représenter des structures moléculaires avec des informations reconnues comme importantes. Il est ensuite possible d'établir des mesures de similarité entre des structures moléculaires en se basant sur leurs descriptions [58].

III.2.7 Calcul des descripteurs moléculaires

La représentation numérique de la structure chimique (descripteurs moléculaires) est une étape importante de l'investigation QSPR. Les performances du modèle élaboré et la précision des résultats sont étroitement liées au mode de détermination de ces descripteurs [59].

Ces descripteurs peuvent être utilisés pour évaluer la structure moléculaire-activité ou structure-propriété des relations, ainsi que pour l'analyse de similitude et de dépistage [60]. Pour calculer ces descripteurs il existe plusieurs logiciels, parmi les plus utilisé on peut citer :

- **Academic package**
- ChemAxon (Marvin, jchem) : calcul de descripteurs topologiques
- OpenEye Sci. Soft. (FILTER)
- Treweren Consultant (THINK)
- DRAGON

- CODESSA

Calcul en ligne

- Molgen
- PreADME

CORINA (autorise la transformation de structure 2D→3D de 1000 molécules gratuitement)

III.3 Réseau de neurones

III.3.1 Définition

Les réseaux de neurones artificiels sont des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit. Toute structure hiérarchique de réseaux est évidemment un réseau [61].

Les réseaux de neurones constituent maintenant une technique de traitement de données bien comprise et maitrisée, la mise en œuvre des réseaux de neurones est généralement simple, ils sont composés d'éléments simples (ou neurones) fonctionnant en parallèle, ces éléments ont été fortement inspirés par le système nerveux biologique.

Le but de l'étude est d'évaluer les performances des réseaux de neurones à modéliser des problèmes linéaires ou non linéaires multiples. On s'attardera plus sur le Perceptron Multi - Couches, que l'on utilise pour la régression non linéaire [62].

III.3.2 Neurone formel

III.3.2.1. Définition

Un neurone formel est une fonction paramétrée, non linéaire, de plusieurs variables appelées entrée du neurone ; la valeur de la fonction est disponible en sortie du neurone. Par abus de langage, nous utiliserons parfois, le terme de "neurone linéaire" pour désigner une fonction linéaire ou affine (figure III.3) [60,63].

Le modèle de neurone formel dû à Mac Culloch et W. Pittsen 1943 est un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones amont.

À chacune de ces entrées est associé un poids W, représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones aval. À chaque connexion est associé un poids.

Les paramètres sont attachés aux entrées du neurone : la sortie du neurone est une fonction non linéaire d'une combinaison des entrées x_i pondérées par les paramètres w_i, qui sont alors souvent désignés sous le nom de "poids" ou, en raison de l'inspiration biologique des réseaux de neurones, "poids synaptiques". Conformément à l'usage (également inspiré par la biologie), cette combinaison linéaire est appelée "potentiel". Le potentiel u le plus fréquemmentutilisé est la somme pondérée des entrées x_i pondérées par les coefficients w_i également appelés poids de connexions :

$$u = w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \quad \text{.....III .2}$$

Précisons que le poids w_0 est affecté à une entrée constante appelée "biais". Une fonction f , la fonction f est appelée fonction d'activation. Il en existe plusieurs types, les plus utilisées étant la fonction sigmoïde, fonction identité et la fonction tangente hyperbolique.la fonction sigmoïde est définie par :

$$f_{sig}(x_i) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad \text{.....III .3}$$

La fonction tangente hyperbolique, définie par [62] :

$$F(x) = th(x) = \frac{e^{x} - e^{-X}}{e^{x} + e^{-x}} \quad \text{.....III .4}$$

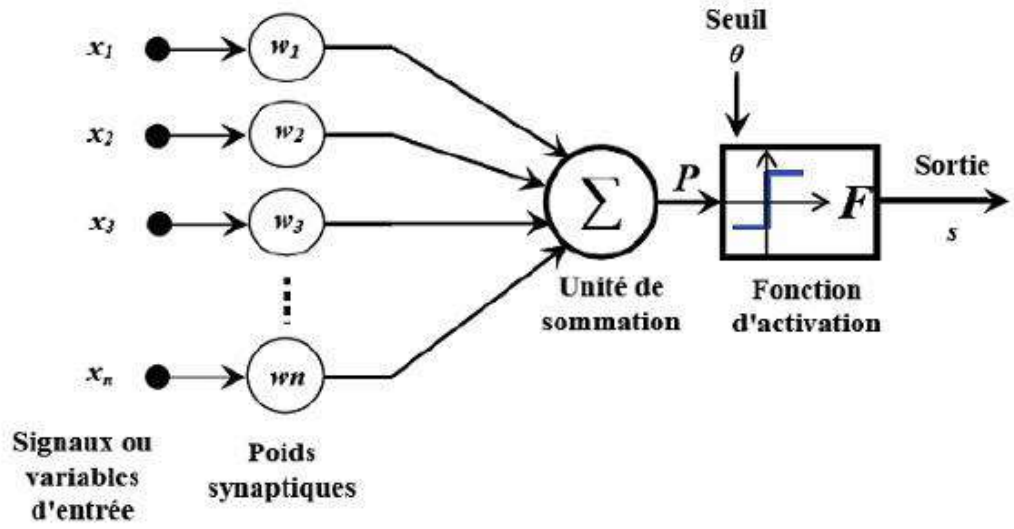


Figure III-3:Représentation graphique d'un neurone artificiel.

III.3.3 Analogie avec le modèle biologique

La compréhension et la modélisation du cerveau ont permis d'isoler le composant cellulaire de base du cerveau appelé neurone, qui est l'unité de traitement de l'information dont les constituants sont les synapses, les dendrites, le noyau, le corps cellulaire et l'axone (figure III.4) [64].

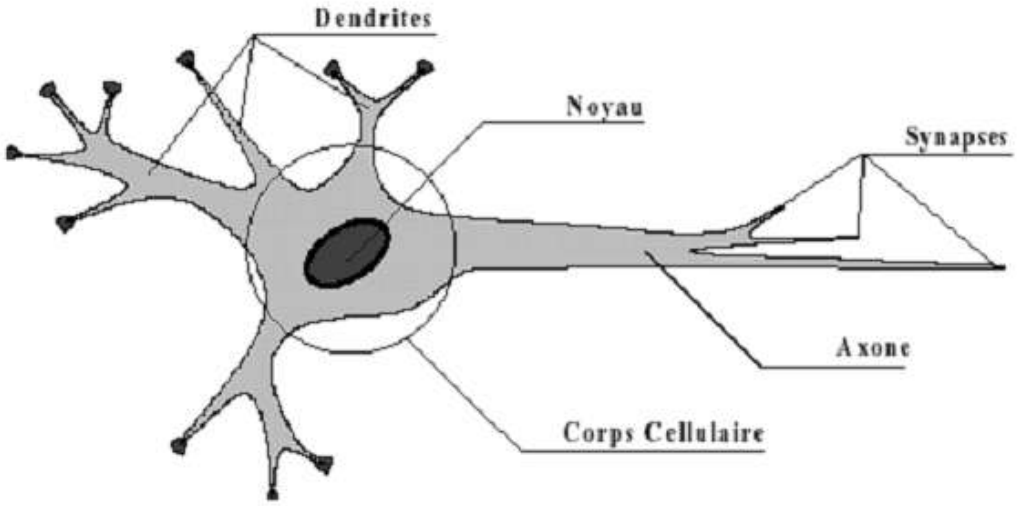


Figure III-4 : Schéma d'un Neurone biologique.

La figure III.5 [60] résume la correspondance entre le neurone artificiel et le neurone biologique. On remarque dans cette description schématique, que chaque composant ou constituant du neurone artificiel trouve son inspiration biologique.

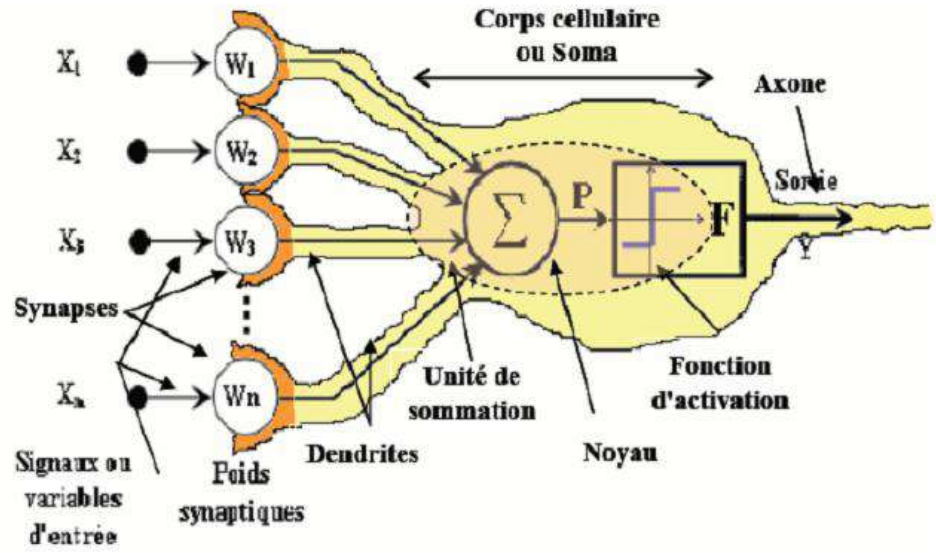


Figure III-5 : Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel.

La Comparaison entre des neurones artificiels et des neurones biologiques est résumée dans le tableau suivant :

Tableau III-1 L'analogie entre les neurones biologiques et les neurones artificiels [64]

Neurones biologiques	**Neurones artificiels**
Neurone	Fonction d'activation
Axons	Sorties
Dendrites	Entrées
Synapses	Connections pondérées

III.3.4 Architecture de réseaux de neurones

Selon la topologie de connexion des neurones, on peut les classer en deux grandes catégories : réseaux non bouclés (statique ou feed forward) et réseaux bouclés (dynamique, feed back ou récurrent) [65].

III.3.4.1. Réseaux non bouclés ou feed-forward

Dans le cas des réseaux de neurones non bouclés, l'information circule des entrées vers les sorties sans retour en arrière avec une organisation des neurones en couches successive, son fonctionnement est schématisé sur la figure III.5. Pour ce type de structure, chacune des entrées est reliée à chaque neurone de la première couche appelée couche caché. A leur tour, chacune des sorties des neurones de la première couche est reliée à l'ensemble des neurones de la couche suivante et cette règle se généralise jusqu'à atteindre la dernière couche appelée couche de sortie [66]. Ils sont utilisés en classification, reconnaissance des formes (caractères, parole, ...), en prédiction [67].

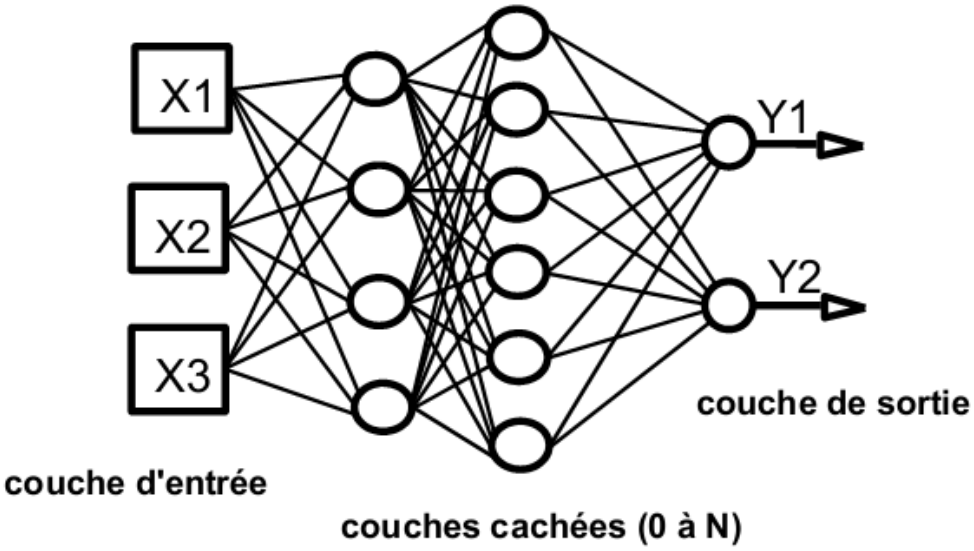


Figure III-6 :Exemple d'un réseau de neurones non bouclé.

III.3.4.2. Les réseaux récurrents ou feed back

Les réseaux récurrents sont bien adaptés à des tâches de modélisation, d'analyse et de contrôle d'objets dynamiques. Les réseaux de neurones impulsionnels récurrents sont souvent considérés comme des modèles pour étudier la théorie de l'activité neuronale **[**68**]**.

III.3.5 Procédure de modélisation neuronale

- **Collecte et prétraitement des données**

La première étape est évidemment la collecte des données. Deux situations peuvent se présenter :

• le modèle doit être conçu à partir d'une base de données préexistante, que l'on ne peut pas enrichir ;

• le concepteur du modèle peut spécifier les expériences qui doivent être effectuées pour améliorer le modèle.

Une fois les données disponibles, il convient de les traiter de manière à rendre la modélisation aussi efficace que possible.

III.3.6 Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage d'un réseau de neurones est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié en ajustant ses paramètres jusqu'a l'obtention du comportement désiré.

La méthode d'apprentissage dite supervisée est souvent utilisée pour la modélisation ou la régression (non linéaire surtout), mais des techniques d'apprentissage non supervisées existent pour des réseaux de neurones spécifiques (les cartes - auto - organisatrice ou les cartes de Kohonen) [62].

III.3.6.1. Réseau à apprentissage supervise

On soumet au réseau un modèle en entrée et l'on compare alors l'erreur obtenue entre la sortie obtenue et la sortie désirée. L'apprentissage supervisé consiste à ajuster les poids de chaque connexion, à l'aide d'un algorithme itératif, jusqu'à ce que l'erreur soit nulle ou minimale. Le réseau doit être stable lorsque l'apprentissage est réalisé. Il faut donc s'assurer que l'erreur minimale entraîne la stabilité du réseau (perceptron, mono ou multicouches).

- **La rétro-propagation du gradient**

La méthode de rétro-propagation du gradient est l'une des mieux connues. Avant la phase d'apprentissage, les poids synaptiques ont des valeurs aléatoires et les réponses fournies par le réseau à la présentation d'une configuration d'entrée sont quelconques. Durant la phase d'apprentissage, la procédure de rétro-propagation consiste à modifier

de façon itérative les poids synaptiques afin d'établir une correspondance entre la présentation d'une entrée et la sortie désirée. Pour chaque entrée, le réseau calcule par propagation l'état de sa couche de sortie. La différence entre l'état de la couche de sortie et l'état désiré est rétro-propagée de façon à modifier

les poids des connexions.

- **L'algorithme de rétro-propagation de gradient**

Cette technique utilise une procédure de descente de gradient travaillant sur une erreur quadratique. C'est donc une généralisation de la règle de Widrow & Hoff à une fonction de coût non linéaire. L'algorithme consiste à calculer les dérivées partielles de l'erreur en sortie par rapport à tous les poids du réseau puis à appliquer une procédure de gradient pour minimiser l'erreur en fonction de tous les poids synaptiques.

En résolvant le problème du calcul de ces poids pour les couches "cachées" des réseaux multicouches, l'algorithme a redonné une nouvelle vigueur aux recherches sur les réseaux neuromimétiques, ce qui a permis l'apparition de nouveaux modèles.

III.3.6.2. Réseau à apprentissage non supervisée

Basé sur des propriétés statistiques des exemples, le système essaye de s'organiser lui-même afin de diviser les exemples en différentes classes (le modèle de Kohonen). Les procédures de modification des poids synaptiques sont généralement inspirées de la règle de Hebb, et lorsque l'algorithme converge, les poids synaptiques atteignent des valeurs stables. Du fait que le système agit tout seul sans avoir d'influence extérieure on l'appelle parfois apprentissage par auto-organisation [69].

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, le processus de construction d’un modèle QSPR a été détaillé. A partir d’un jeu de données de descripteurs, un modèle QSPR peut être développé en utilisant différentes méthodes d’apprentissage. Ces méthodes permettant de faire le lien entre les descripteurs moléculaires et la propriété étudiées [70].

Les réseaux de neurones constituent une technique de traitement de données bien maîtrisée ou ils sont utilisés, une séquence d'apprentissage, de test et de validation suffisamment riche (disposer des données suffisamment nombreuses et

représentatives déterminer les paramètres qui ont une influence significative sur le problème à résoudre) ; et un algorithme d'apprentissage performant [66].

IV. Chapitre MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

IV.1 Introduction

Les outils classiques de l'analyse de données en sciences humaines appartiennent à une même famille : analyse de variance, analyse typologique, analyse en composantes principales, etc. L'analyse révèle des causalités, des typologies, des caractéristiques qui facilitent la spécification de modèles explicatifs. L'approche classique consiste à formuler explicitement un modèle et à l'estimer.

Une bonne prédiction sur les données résulte généralement d'un bon modèle explicatif mais on sait qu'il est possible de prévoir avec succès sans pour autant expliquer.

Dans ce chapitre le travail a pour but d'illustrer d'une part les capacités des réseaux de neurones et de montrer d'autre part qu'un modèle neuronal précédé d'une optimisation statistique de ses entrées permet d'améliorer sensiblement les capacités prédictives de ce modèle.

Ce chapitre est devisé en trois parties :

On expose en première partie, les différentes étapes permettant d'obtenir une base de données qui décrit les structures moléculaires des polymères utilisés.

La deuxième partie consiste à exposer les démarches permettant d'obtenir la base de données qui décrit numériquement les structures moléculaires des polymères utilisés (qui sont les polymères de la microporosité intrinsèque) appartenant par leurs descripteurs moléculaires et comment réduire ces derniers.

La troisième partie est consacrée à la modélisation neuronale des données optimisées statistiquement et présente les résultats de prédiction du modèle obtenu et ses performances par rapport aux modèles existants.

Chapitre IV MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

Chapitre IV MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

Partie 1: Préparation de la base de données

IV.2 Etapes à suivre

Le travail a commencé par la collection des données (les différents polymères et ses perméabilités aux deux gaz qui : le N_2 et le CO_2) à des températures indiquées à partir les différents articles. Passant par le dessin de ses derniers, la modélisation, le calcul des descripteurs, la figure IV.1 permettre d'illustrer la marche à suivre.

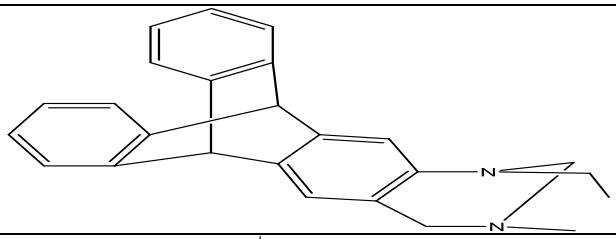
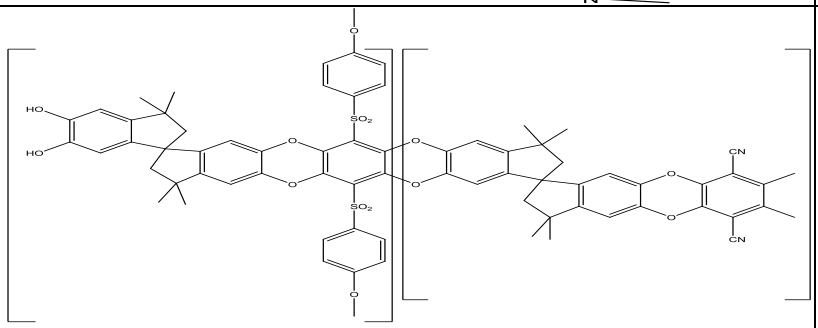
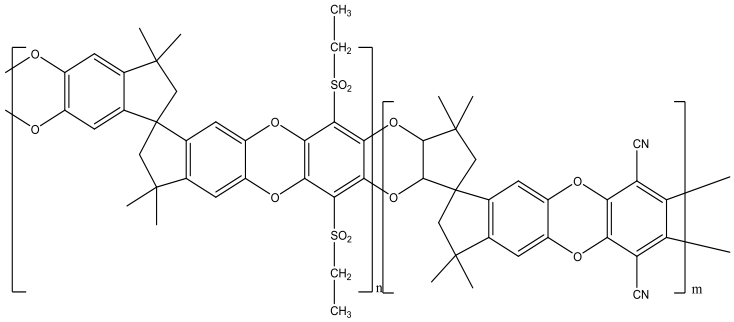
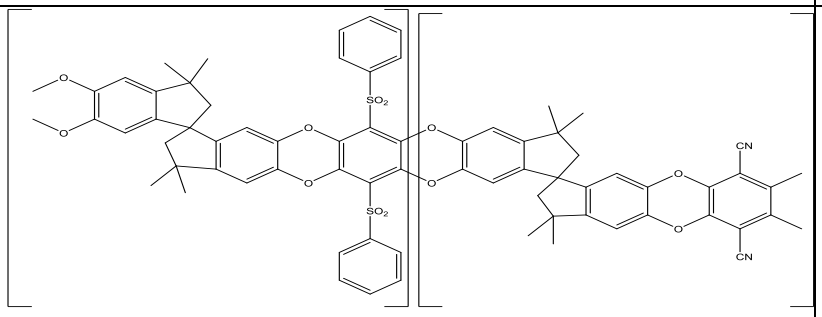
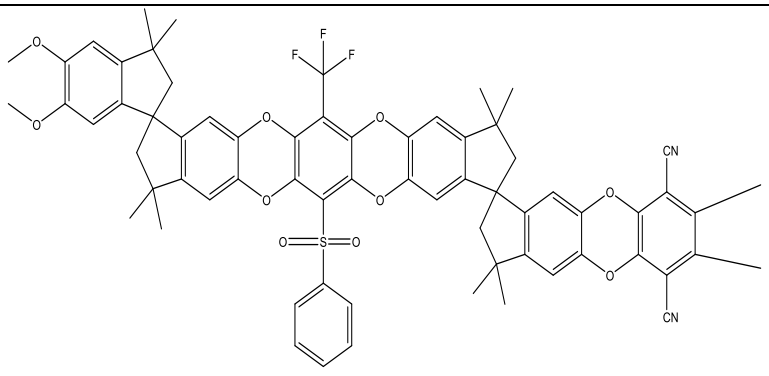


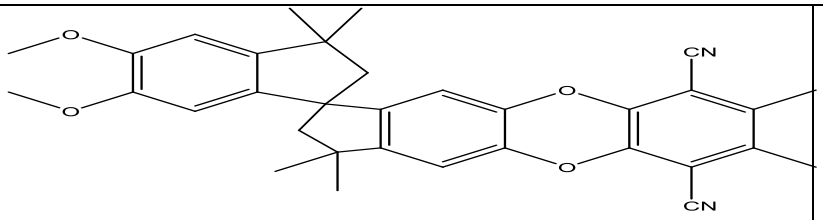
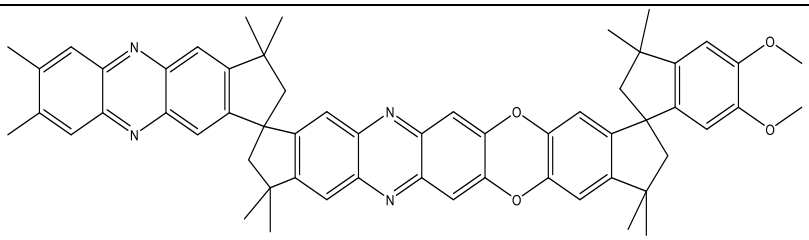
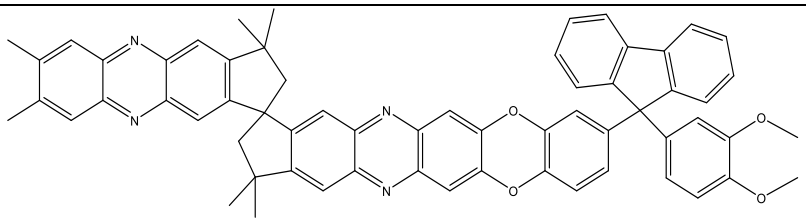
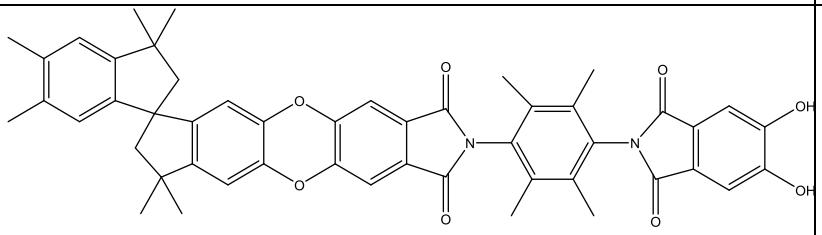
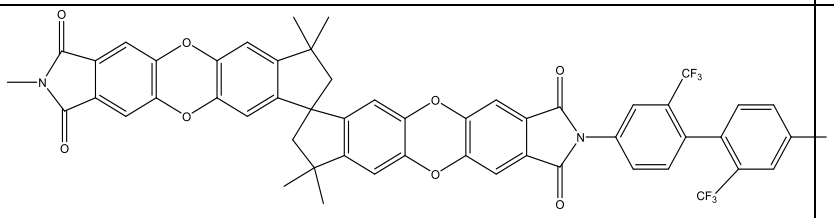
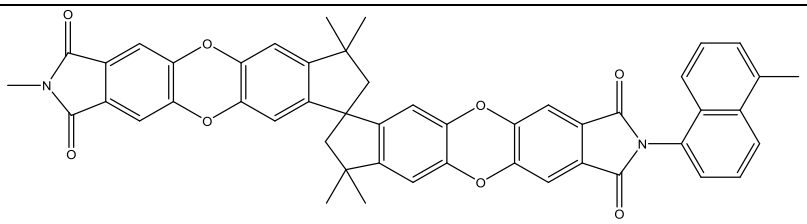
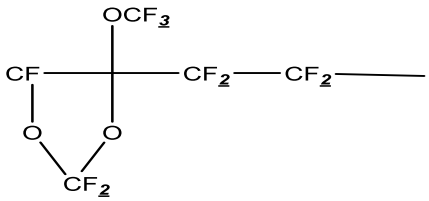
Figure IV-1 organigramme des étapes suivies pour la préparation de la base des données

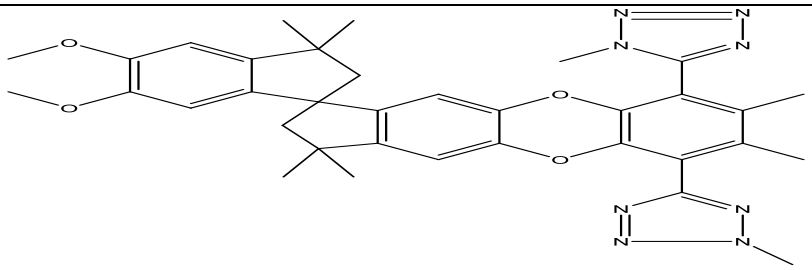
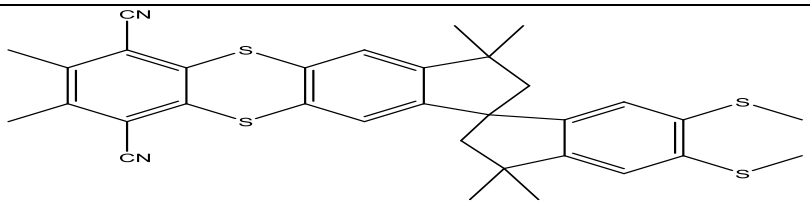
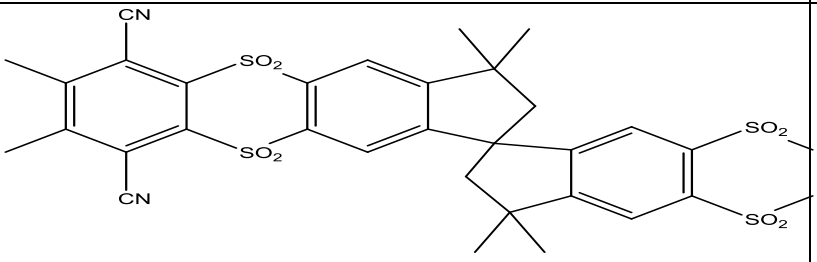
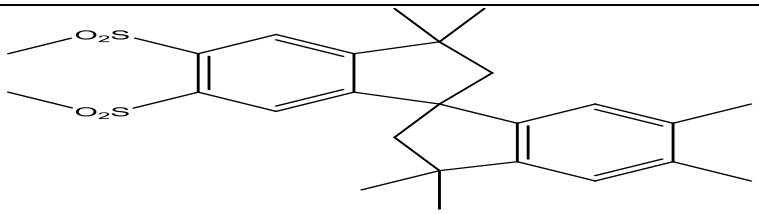
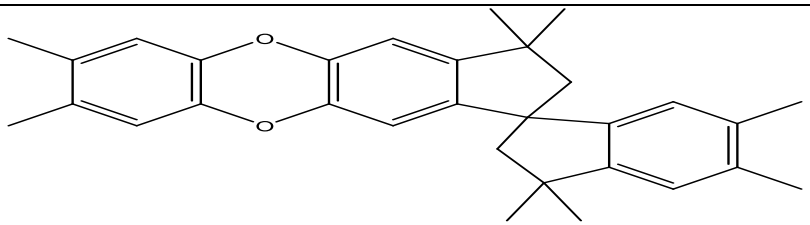
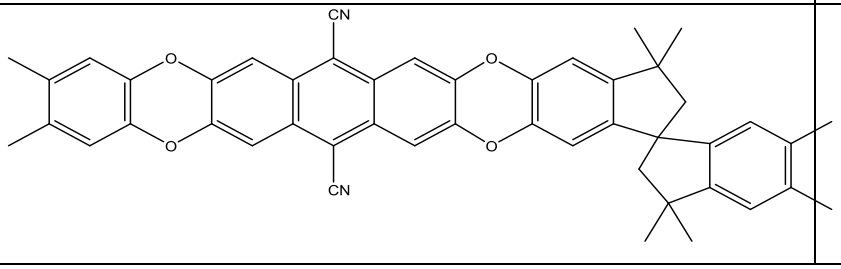
IV.3 Polymères collectés utilisés dans ce travail :

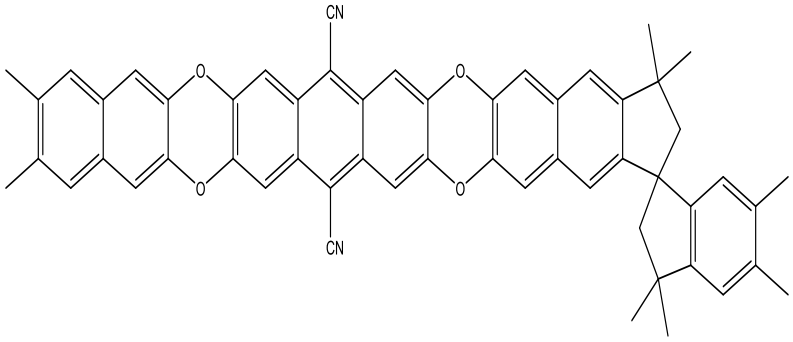
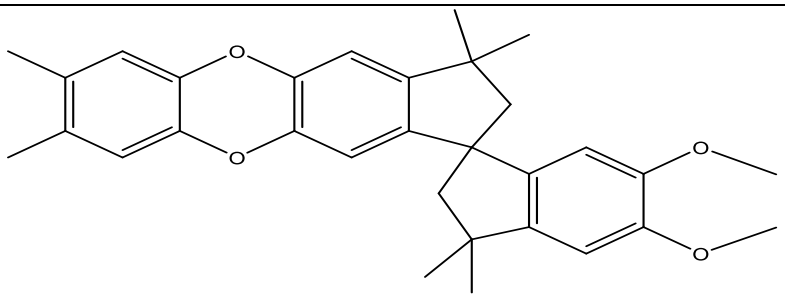
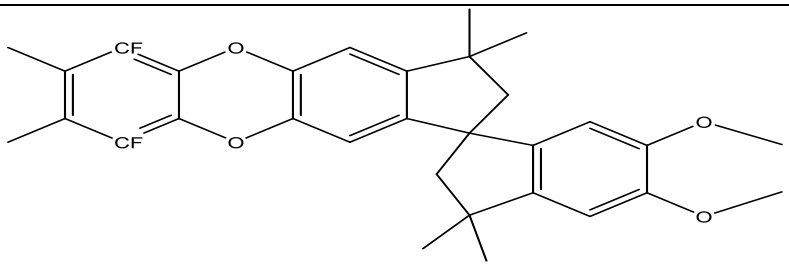
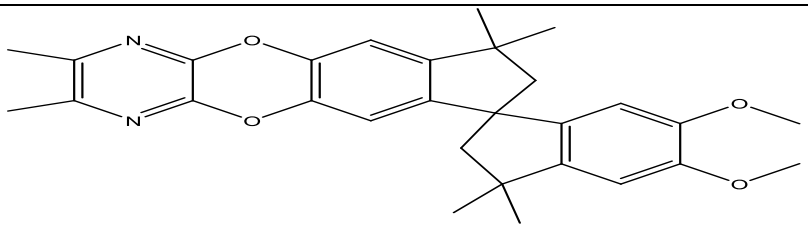
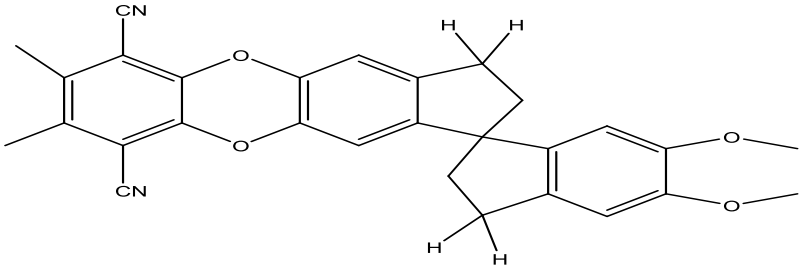
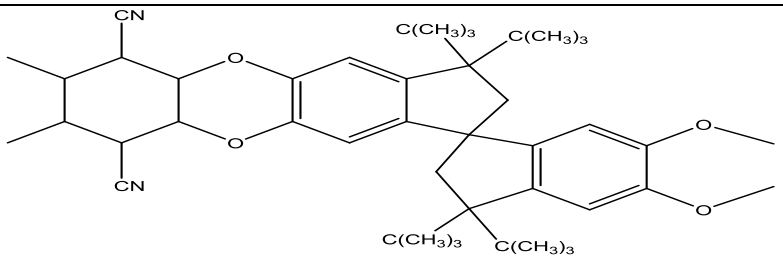
Les polymères utilisés dans ce travail sont les polymères de la microporosité intrinsèques (PIM) qui sont des polymères vitreux qui présentent les caractéristiques d'un matériau microporeux. Nous avons collecté 40 molécules de ces polymères à partir les différents articles disponibles. Les structures des PIMS collectés et leurs perméabilités expérimentales respectives aux gaz CO2 et N_2 sont présentées dans le tableau IV.1

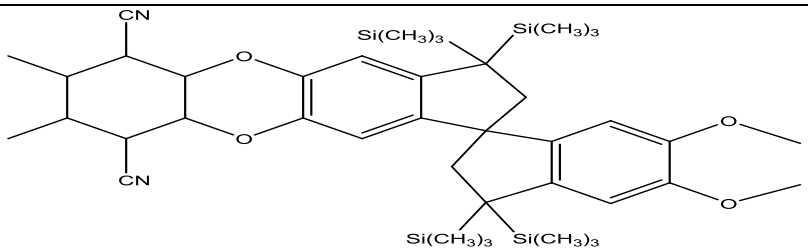
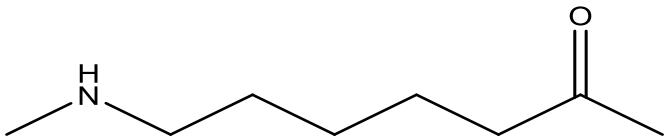
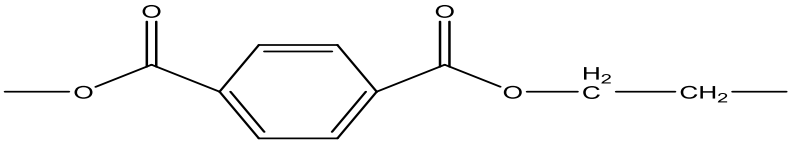
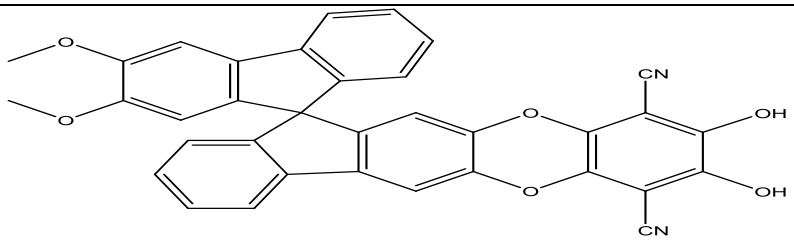
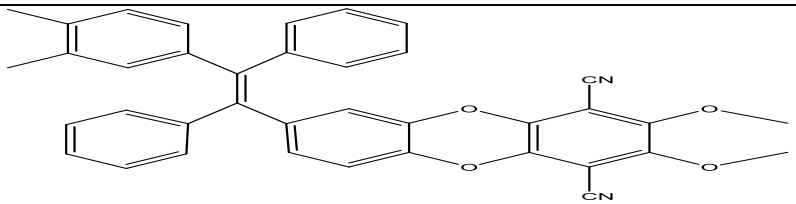
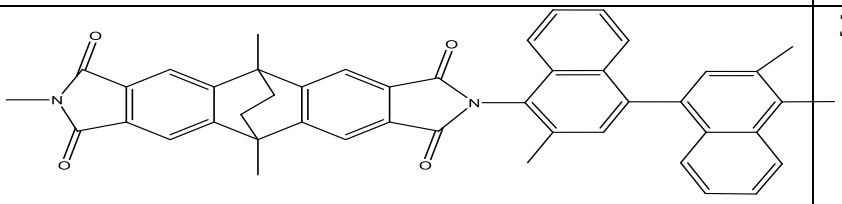
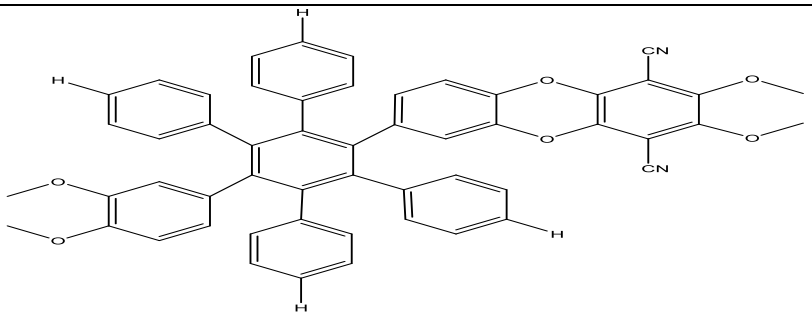
Tableau IV-1 Les structures des polymères et ses perméabilités expérimentales

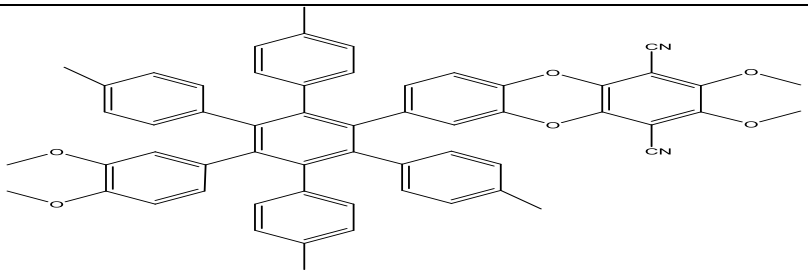
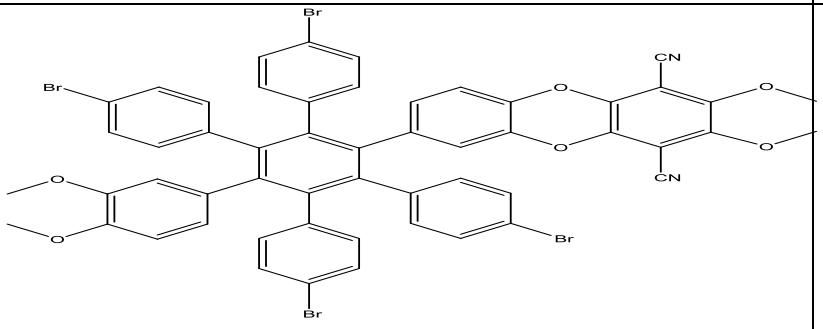
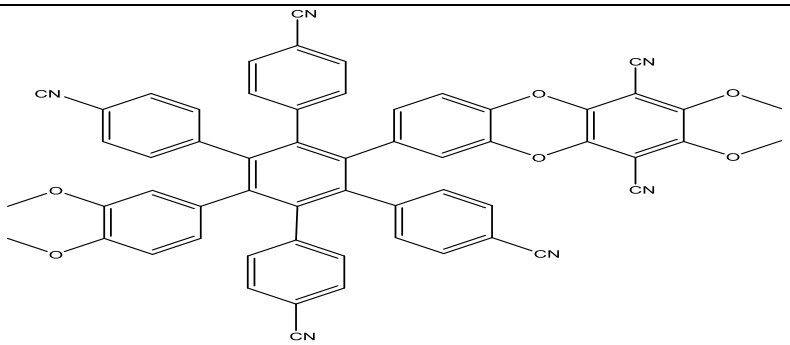
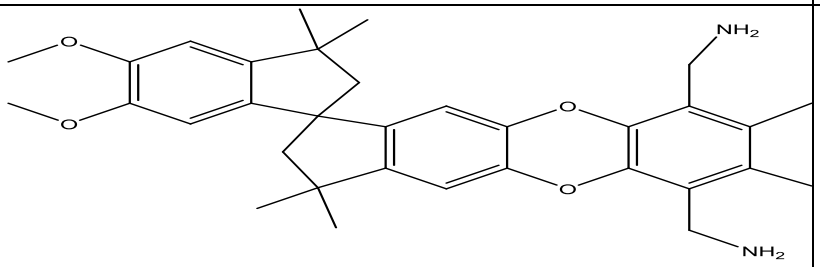
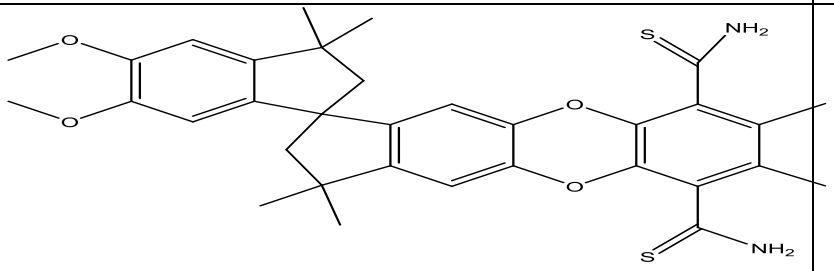
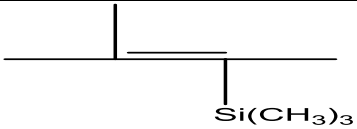
Polymères	Structure	T (°C)	P_{exp} (Barrer)		réf
			(CO_2)	(N_2)	
PIM-Trip-TB		25	9709	629	[71]
BS-PIM2-33		-	1077	52	[72]
BS-PIM3-33		-	2154	93	[72]
BS-PIM1-33		-	1408	88	[72]
TFMPS-PIM-1-4		-	3616	217	[72]

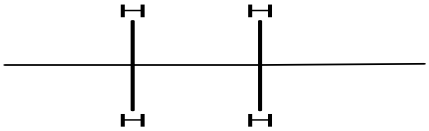
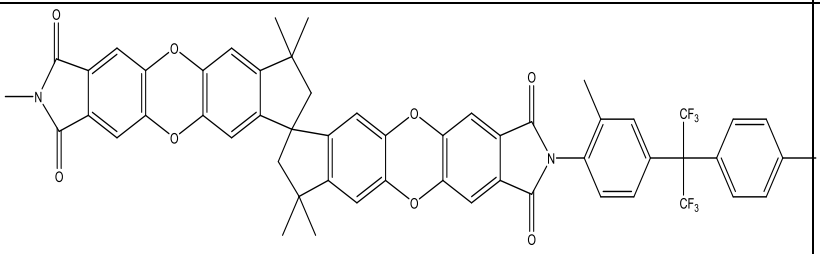
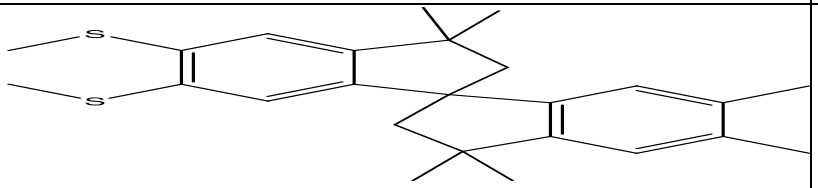
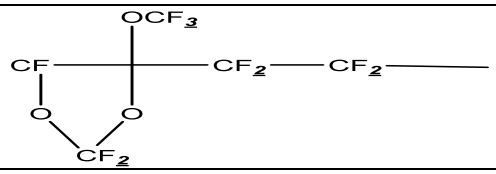
PIM-1		-	2300 3496 4030	92 238 270	[73]
PIM-7		-	1100	42	[74]
Cardo-PIM-1		-	430	13	[74]
PIM-PI-1		-	1100	47	[74]
PIM-PI-4		-	420	16	[74]
PIM-PI-7		-	510	19	[74]
HF AD 80 (8.2 atm)		35	260.0	-	[75]

MTZ100-PIM		25	1391	62.7	[76]
SPIM-1		20	404	18	[77]
SOPIM-1		20	1401	60	[77]
SOPIM-0		20	650	25	[77]
PIM-0		20	985	58	[77]
PIM-1r7		20	16779	1015	[77]

PIM-1r9		20	15924	984	[77]
PIM-1ch		20	2805	170	[77]
PIM-1CF		20	4380	265	[77]
PIM-1n2		20	2962	155	[77]
PIM-1h		20	12188	620	[77]
PIM-1tb		20	32115	2032	[77]

PIM-1tms		20	109563	7293	[77]
Nylon 6		30	0.193	0.010	[78]
PET		30	0.390	0.022	[78]
PIM -SBF		30	0.390	0.022	[79]
TPE-PIM		25	13900	786	[80]
PIM-PI-EA		35	862	33.4	[81]
PIM-HPB		25	7340	369	[82]

PIM-CH_3-HPB		25	2390	107	[82]
PIM-Br-HPB		25	1630	60	[82]
PIM-CN-HPB		25	1430	54	[82]
Amine-PIM-1		25	1300	52	[83]
Thioamide-PIM-1		25	295	55.7	[84]
PTMSP		30	34.000	6.300	[73]

HDPE		-	3.653	0.306	[78]
PIM-PI-3		-	520	23	[74]
SPIM-0		35	161	8	[77]
HF AD 80 (53.2 atm)		35	280.0	-	[75]

IV.4 Optimisation des structures des polymères collectés

Nous avons fait le dessin des molécules par le logiciel "ChemBioDraw Ultra version 14.0" (Figure IV.2). Nous avons dessiné les structures de chaque polymère sous forme de trimère se collant les unes aux autres pour former une seule structure (polymère constitué par l'association de trois molécules d'un monomère)(Figure IV.3). Après le dessin des molécules on les a sauvegardés sous forme d'un fichier MDL Molfile (*.mol) comme indique la figure IV.4.

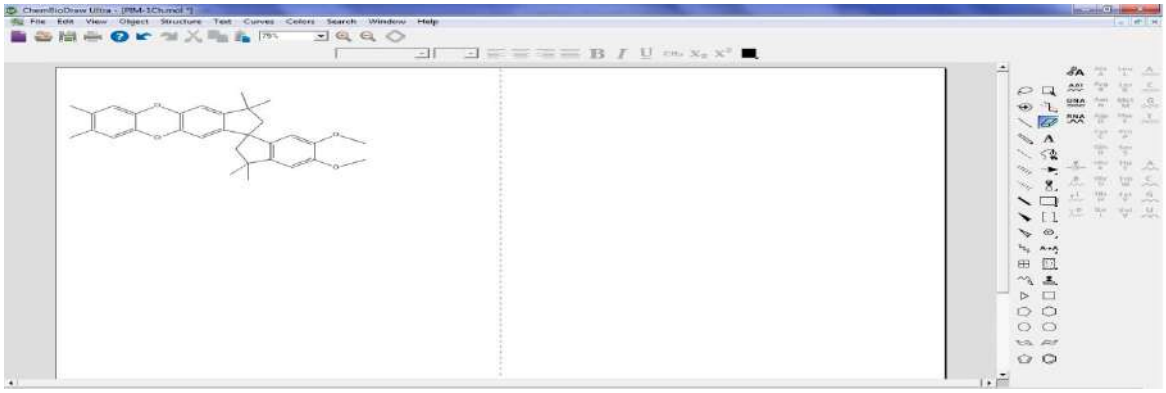


Figure IV-2 Première étape pour le dessin des structures par ChemDraw

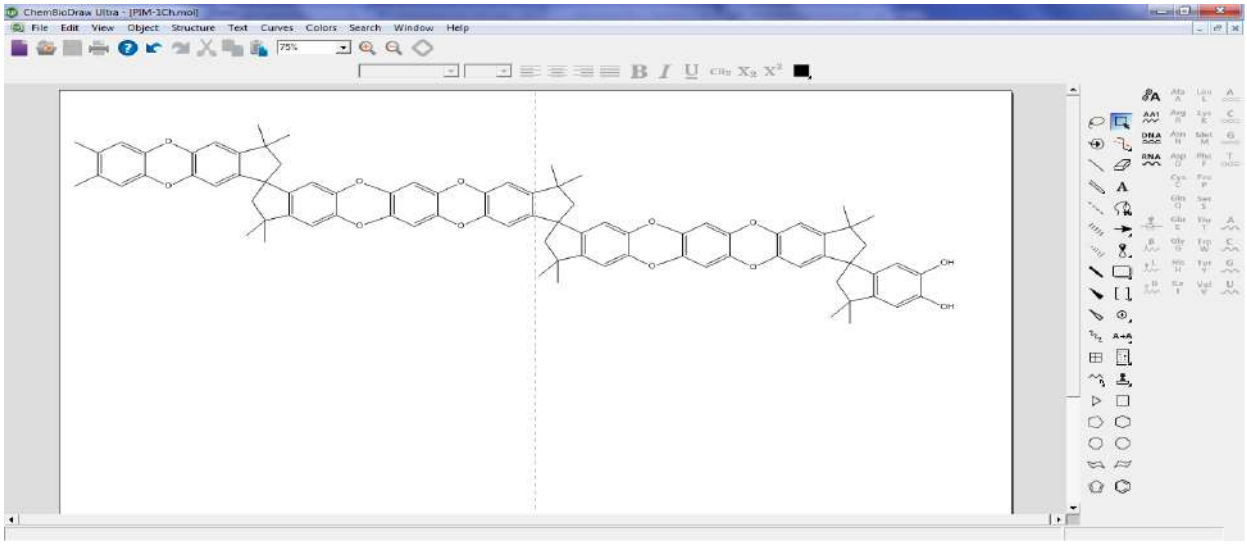


Figure IV-3 Deuxième étape pour le dessin des structures par ChemDraw

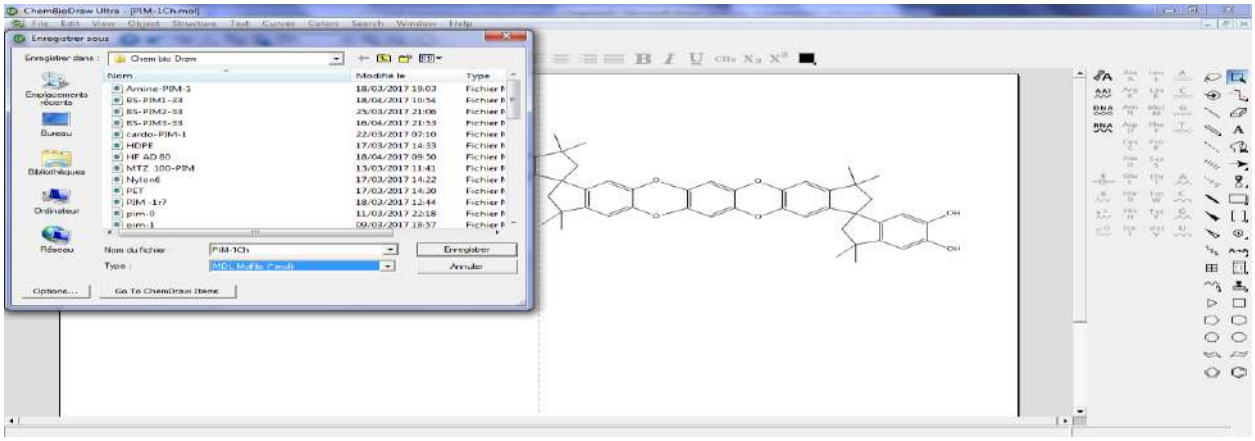


Figure IV-4 Troisième étape pour le dessin des structures par ChemDraw

IV.5 Modélisation moléculaire des trimères par HyperChem

C'est l'étape qui a pris beaucoup de temps à réaliser, on a utilisé le logiciel Hyperchem (version 8.0.7 molecular modeling system) (FigureIV.5), l'Hyperchem est un environnement de modélisation de molécules sophistiquées qui est connu pour sa qualité et sa flexibilité et la facilité d'utilisation. L'union de visualisation 3D, ses diverses méthodes de modélisation et d'optimisation géométriques. En utilisant l'outil

Dessin, on peut dessiner une représentation bidimensionnelle (2D) d'une molécule, puis utiliser le générateur de modèles pour générer une structure tridimensionnelle (3D), le modèle "Builder" ajoute de l'hydrogène à la molécule à notre demande, en suivant on suit les étapes ultérieures :

En ouvrant la fenêtre Hyperchem on extrait le dossier qui contient les fichiers d'extension (*.mol) (les structures déjà dessinées par ChemBioDraw), puis on réalise une pré-optimisation des structures (Figure IV.6, IV.7 et IV.8):

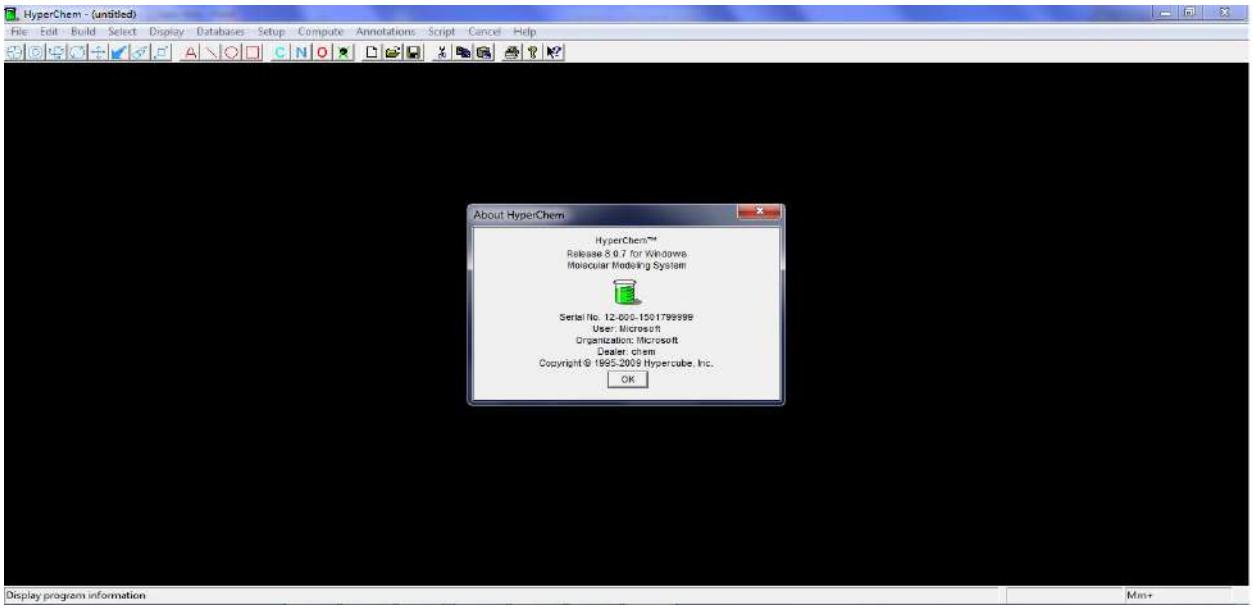


Figure IV-5 l'Hyperchem utilisé pour la modélisation moléculaire des trimères

Setup ⟶ Molecular mechanics ⟶ MM^{+} ⟶ compute ⟶ geometry optimisation ⟶ gradient: $0.01 kcal^{-1}mol^{-1}$ ⟶ conjugate gradient : ⟶ Polak Ribière. Puis on sauvegarde les structures 3D obtenues.

On refait pour la même structure une autre optimisation avec la méthode des orbitales moléculaires semi empirique AM1 avec l'algorithme de Polak-Ribière (FigureIV.9 et IV.10). Cette étape a pris beaucoup de temps à réaliser parfois plus d'une semaine.

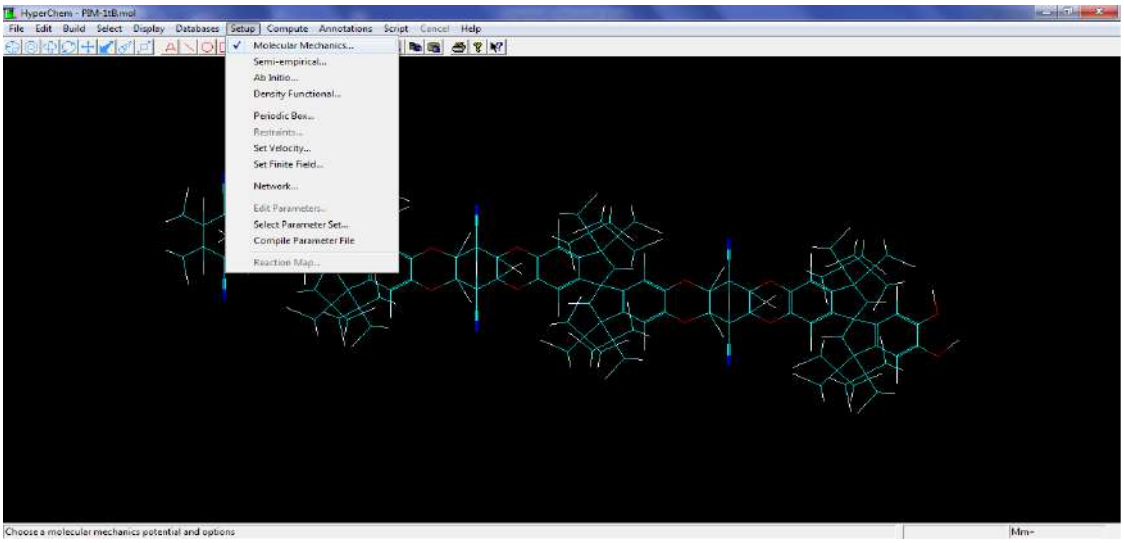


Figure IV-6 Première étape de pré-optimisation des molécules

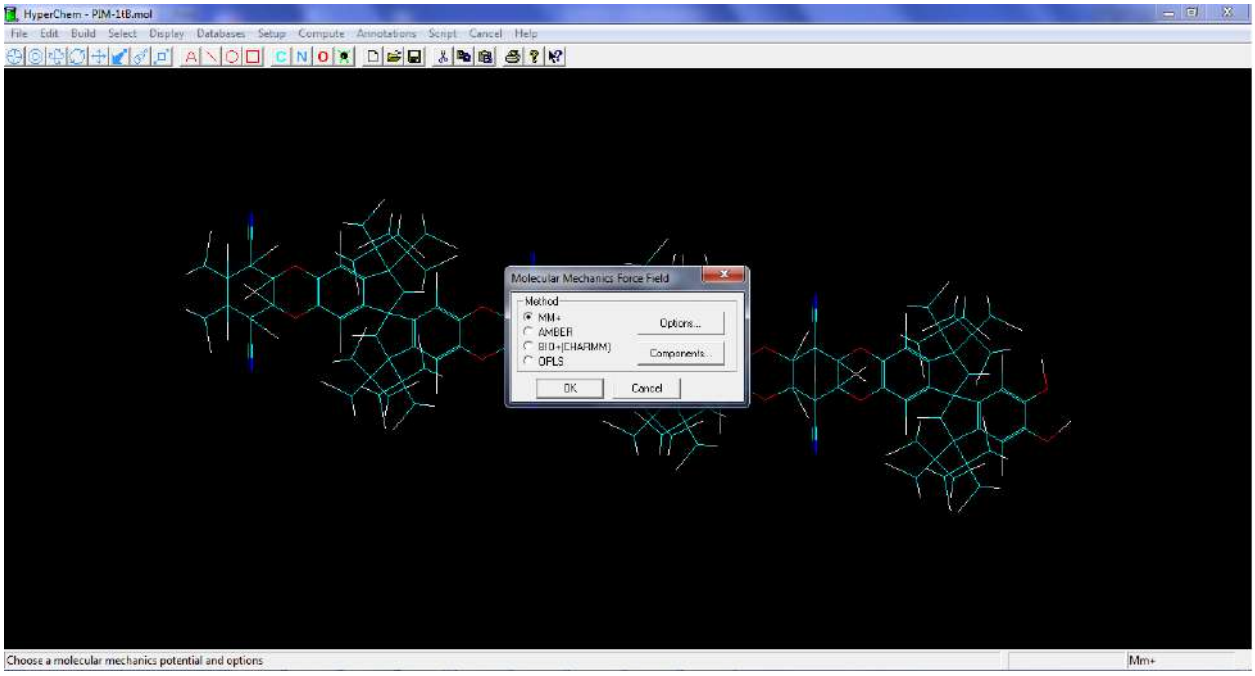


Figure IV-7 Deuxième étape de pré-optimisation des molécules

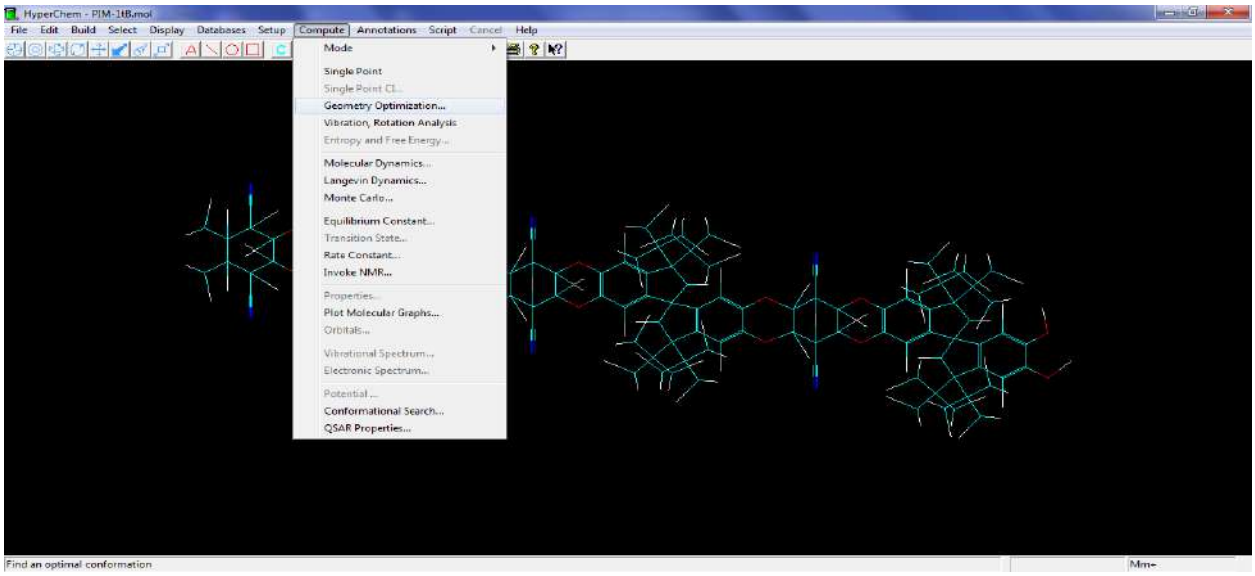


Figure IV-8 Troisième étape de pré-optimisation des molécules

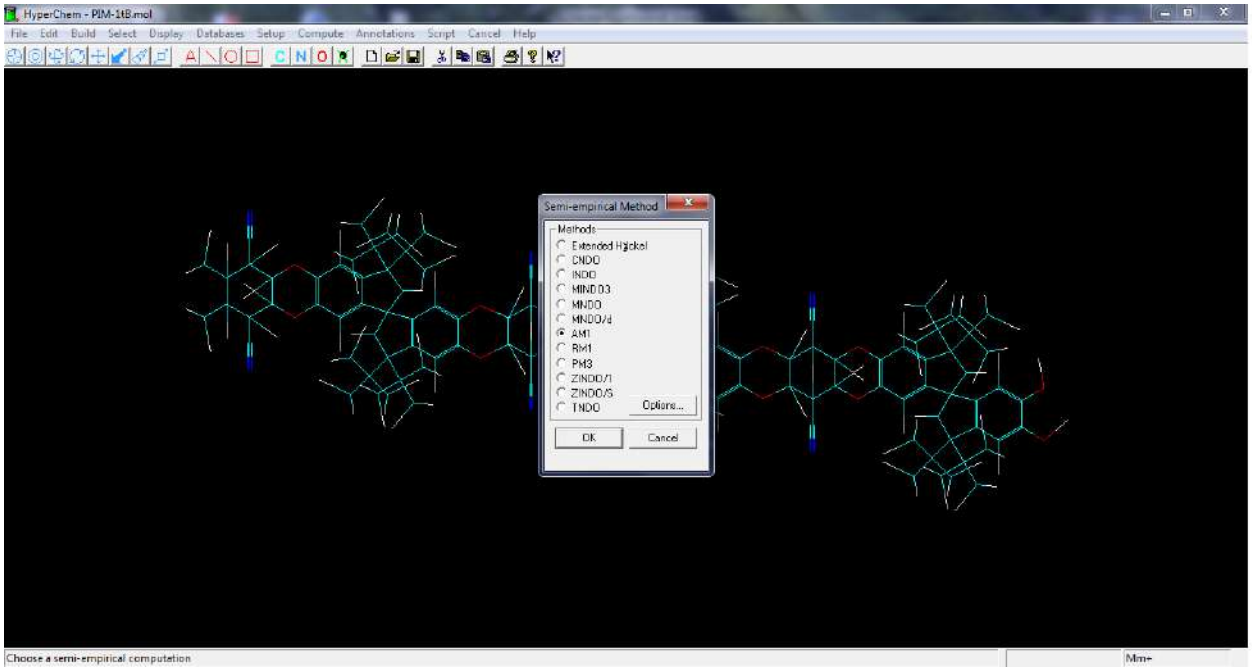


Figure IV-9 Première étape d'optimisation des molécules

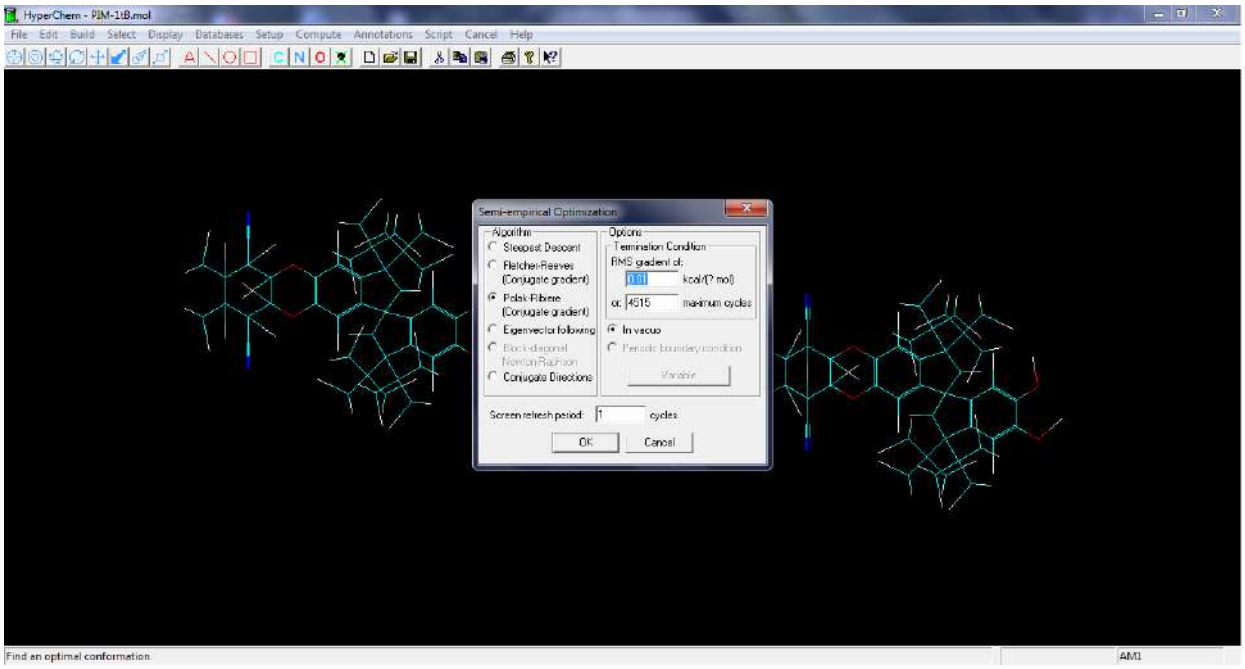


Figure IV-10 Deuxième étape d'optimisation des molécules

On fait la modélisation moléculaire pour obtenir la conformation énergétique la plus stable celle dont l'énergie est la plus petite possible. Puis on enregistre le résultat sous forme d'une extension (*.HIN) afin de le rendre compatible au calcul des descripteurs par le logiciel Dragon.

IV.6 Les étapes de calcul des descripteurs par DRAGON :

Après l'étape de modélisation, elle vient l'étape de calcul de descripteurs, on a utilisé le logiciel Dragon (version 5.5-2007) comme indiqué la figure IV.11 pour calculer les descripteurs des molécules, on choisit tous les 22 blocs de descripteurs pour les structures (1D ,2D ,3D), la méthodologie de calcul des descripteurs par le logiciel DRAGON est résumés ci-dessous (figure IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14) :



Figure IV-11 L'interface du logiciel DRAGON version 5.5



Figure IV-12 Première étape pour le calcul des descripteurs par DRAGON

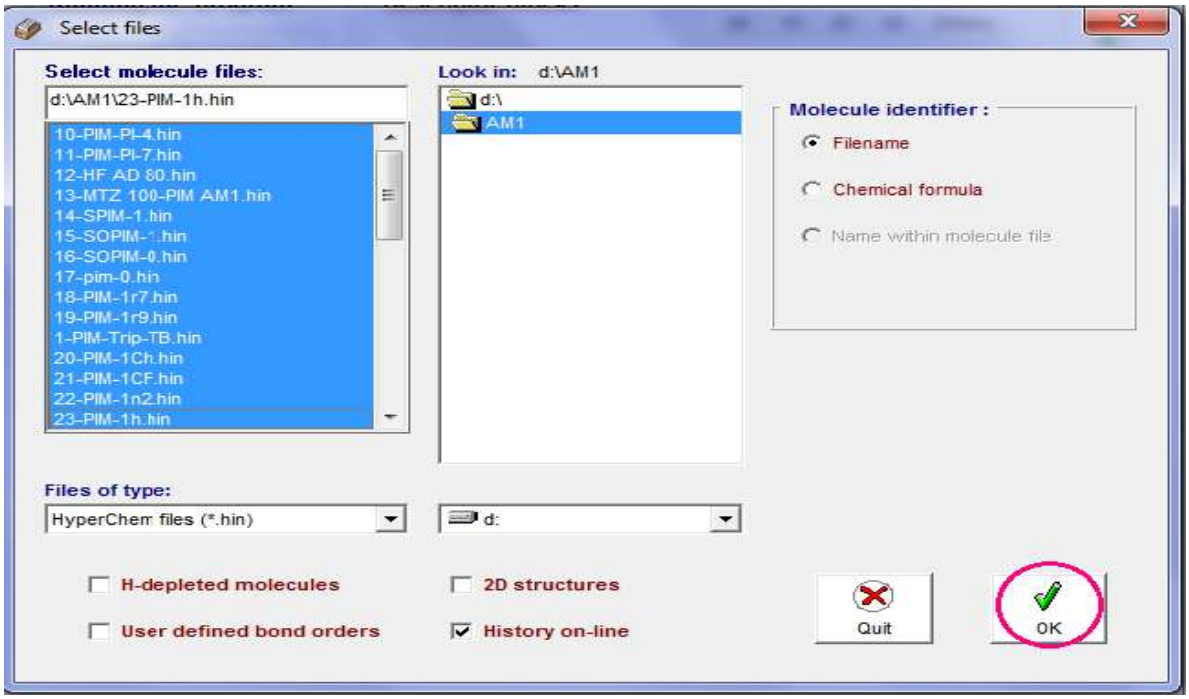


Figure IV-13 Deuxième étape pour le calcul des descripteurs par DRAGON

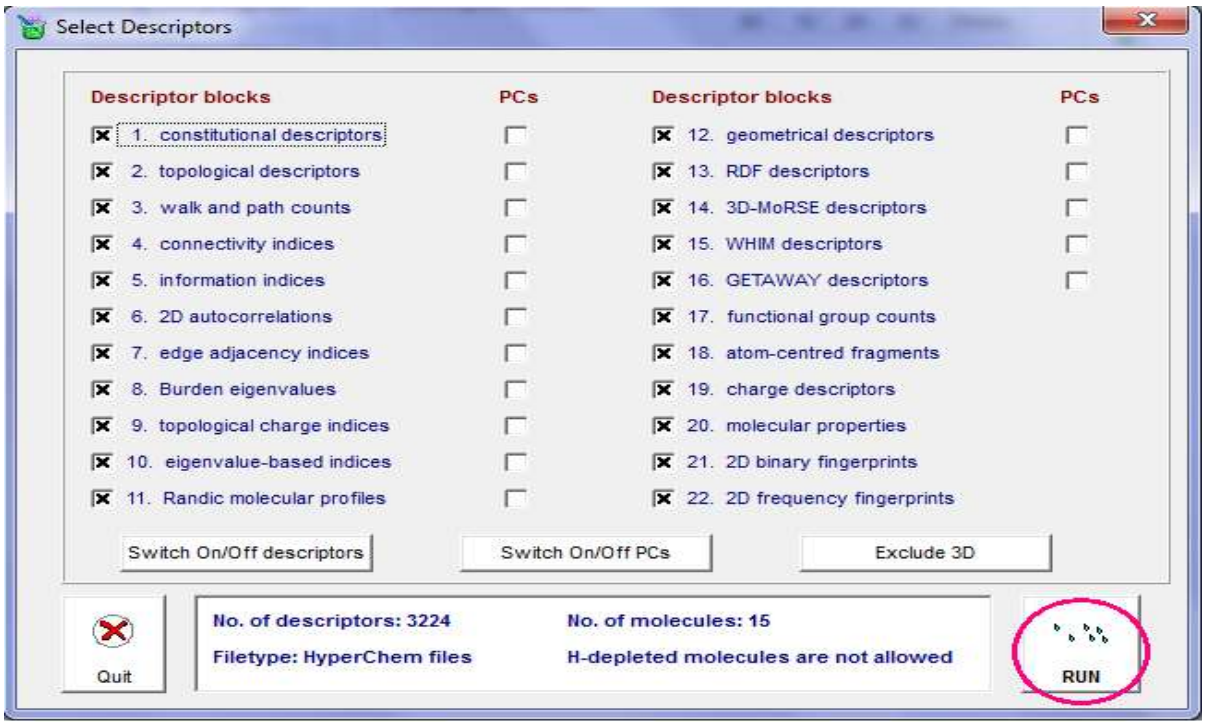


Figure IV-14 Troisième étape pour le calcul des descripteurs par DRAGON

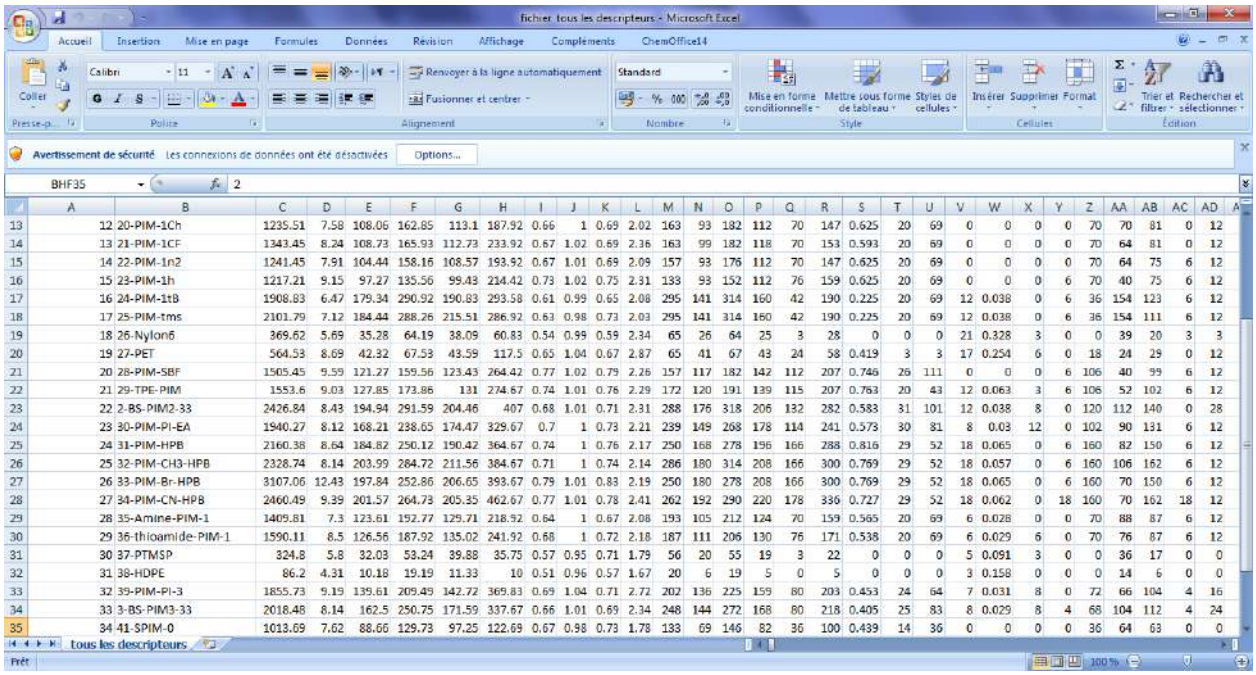
Chapitre IV MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

Premièrement on a lancé toutes les molécules utilisées dans notre étude qui sont 40 molécules pour calculer leurs descripteurs, le processus a pris beaucoup de temps presque un mois et n'a pas réussi, alors on a retenu au logiciel de modélisation moléculaire professionnel "Hyperchem" en minimisant une unité de chaque molécule (c'est-à-dire on a utilisé deux unités répétitives sous forme de bimères) et on a répété la modélisation à l'aide de la méthode semi-empirique AM1. Une fois les structures ont été modélisées on refait les mêmes étapes pour les calcules des descripteurs, nous avons obtenu 2000 descripteurs.

Partie 2 : La réduction de la taille de la base de données

IV.7 Collection des données dans un fichier EXCEL

Les descripteurs sont calculés rassemblés dans un fichier texte, obtenu par Dragon, contenant les noms de chaque descripteur et la valeur attribuée ainsi que le nom du polymère et le nombre des descripteurs qui sont 2000 descripteurs. On fait la conversion de ce dernier dans un fichier Excel comme indiqué la figure IV.15.



			C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD
13	12	20-PIM-1Ch	1235.51	7.58	108.06	162.85	113.1	187.92	0.66	1	0.69	2.02	163	93	182	112	70	147	0.625	20	69	0	0	0	0	70	70	81	0	12
14	13	21-PIM-1CF	1343.45	8.24	108.73	165.93	112.73	233.92	0.67	1.02	0.69	2.36	163	99	182	118	70	153	0.593	20	69	0	0	0	0	70	64	81	0	12
15	14	22-PIM-1n2	1241.45	7.91	104.44	158.16	108.57	193.92	0.67	1.01	0.69	2.09	157	93	176	112	70	147	0.625	20	69	0	0	0	0	70	64	75	6	12
16	15	23-PIM-1h	1217.21	9.15	97.27	135.56	99.43	214.42	0.73	1.02	0.75	2.31	133	93	152	112	76	159	0.625	20	69	0	0	0	0	70	40	75	6	12
17	16	24-PIM-1tB	1908.83	6.47	179.34	290.92	190.83	293.58	0.61	0.99	0.65	2.08	295	141	314	160	42	190	0.225	20	69	12	0.038	0	6	36	154	123	6	12
18	17	25-PIM-tms	2101.79	7.12	184.44	288.26	215.51	286.92	0.63	0.98	0.73	2.03	295	141	314	160	42	190	0.225	20	69	12	0.038	0	6	36	154	111	6	12
19	18	26-Nylon6	369.62	5.69	35.28	64.19	38.09	60.83	0.54	0.99	0.59	2.34	65	26	64	25	3	28	0	0	0	21	0.328	3	0	0	39	20	3	3
20	19	27-PET	564.53	8.69	42.32	67.53	43.59	117.5	0.65	1.04	0.67	2.87	65	41	67	43	24	58	0.419	3	3	17	0.254	6	0	18	24	29	0	12
21	20	28-PIM-SBF	1505.45	9.59	121.27	159.56	123.43	264.42	0.77	1.02	0.79	2.26	157	117	182	142	112	207	0.746	26	111	0	0	0	6	106	40	99	6	12
22	21	29-TPE-PIM	1553.6	9.03	127.85	173.86	131	274.67	0.74	1.01	0.76	2.29	172	120	191	139	115	207	0.763	20	43	12	0.063	3	6	106	52	102	6	12
23	22	2-BS-PIM2-33	2426.84	8.43	194.94	291.59	204.46	407	0.68	1.01	0.71	2.31	288	176	318	206	132	282	0.583	31	101	12	0.038	8	0	120	112	140	0	28
24	23	30-PIM-PI-EA	1940.27	8.12	168.21	238.65	174.47	329.67	0.7	1	0.73	2.21	239	149	268	178	114	241	0.573	30	81	8	0.03	12	0	102	90	131	6	12
25	24	31-PIM-HPB	2160.38	8.64	184.82	250.12	190.42	364.67	0.74	1	0.76	2.17	250	168	278	196	166	288	0.816	29	52	18	0.065	0	6	160	82	150	6	12
26	25	32-PIM-CH3-HPB	2328.74	8.14	203.99	284.72	211.56	384.67	0.71	1	0.74	2.14	286	180	314	208	166	300	0.769	29	52	18	0.057	0	6	160	106	162	6	12
27	26	33-PIM-Br-HPB	3107.06	12.43	197.84	252.86	206.65	393.67	0.79	1.01	0.83	2.19	250	180	278	208	166	300	0.769	29	52	18	0.065	0	6	160	70	150	6	12
28	27	34-PIM-CN-HPB	2460.49	9.39	201.57	264.73	205.35	462.67	0.77	1.01	0.78	2.41	262	192	290	220	178	336	0.727	29	52	18	0.062	0	18	160	70	162	18	12
29	28	35-Amine-PIM-1	1409.81	7.3	123.61	152.77	129.71	218.92	0.64	1	0.67	2.08	193	105	212	124	70	159	0.565	20	69	6	0.028	0	0	70	88	87	6	12
30	29	36-thioamide-PIM-1	1590.11	8.5	126.56	187.92	135.02	241.92	0.68	1	0.72	2.18	187	111	206	130	76	171	0.538	20	69	6	0.029	6	0	70	76	87	6	12
31	30	37-PTMSP	324.8	5.8	32.03	53.24	39.88	35.75	0.57	0.95	0.71	1.79	56	20	55	19	3	22	0	0	0	5	0.091	3	0	0	36	17	0	0
32	31	38-HDPE	86.2	4.31	10.18	19.19	11.33	10	0.51	0.96	0.57	1.67	20	6	19	5	0	5	0	0	0	3	0.158	0	0	0	14	6	0	0
33	32	39-PIM-PI-3	1855.73	9.19	139.61	209.49	142.72	369.83	0.69	1.04	0.71	2.72	202	136	225	159	80	203	0.453	24	64	7	0.031	8	0	72	66	104	4	16
34	33	3-BS-PIM3-33	2018.48	8.14	162.5	250.75	171.59	337.67	0.66	1.01	0.69	2.34	248	144	272	168	80	218	0.405	25	83	8	0.029	8	4	68	104	112	4	24
35	34	41-SPIM-0	1013.69	7.62	88.66	129.73	97.25	122.69	0.67	0.98	0.73	1.78	133	69	146	82	36	100	0.439	14	36	0	0	0	0	36	64	63	0	0

Figure IV-15Fichier EXCEL contenant les descripteurs

Le logiciel de DRAGON a déjà éliminé les colonnes fixes et les préfixes des descripteurs obtenus alors il reste environ 1560 descripteurs.

Une pré-optimisation des colonnes de 75% des valeurs identiques dont la majorité est des zéros ou bien des 1. Cette étape est faite manuellement, il reste de ces 2000 descripteurs 1350 seulement.

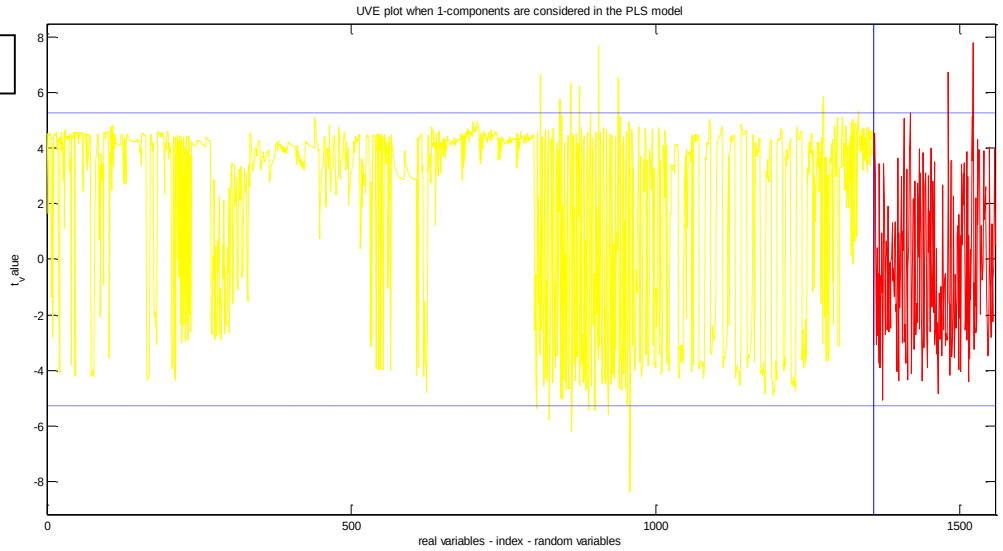
IV.8 Réduction des descripteurs par la méthode UVE-PLS (Uninformative variable elimination partial least squares)

Un modèle PLS peut être considérablement amélioré en excluant des variables non informatives dans PLS (UVE-PLS), l'amélioration du modèle signifie une diminution de la complexité et / ou de l'augmentation de la capacité prédictive.

IV.8.1 Choix des variables selon la méthode de UVE-PLS

Le but est de trouver une transformation linéaire de X qui compresse les données, i.e. qui réduise la dimension ou de manière équivalente le nombre de descripteurs. Le code pour UVE-PLS est disponible dans MATLAB (http://www.mathworks.com/). Selon le schéma IV.16 (pour le CO_2 à gauche et à droite N_2 respectivement) nous avons choisis d'enrichir notre étude comparatrice pour mieux comprendre l'effet de cette méthode sur la réduction du nombre de descripteurs.

CO_2



N_2

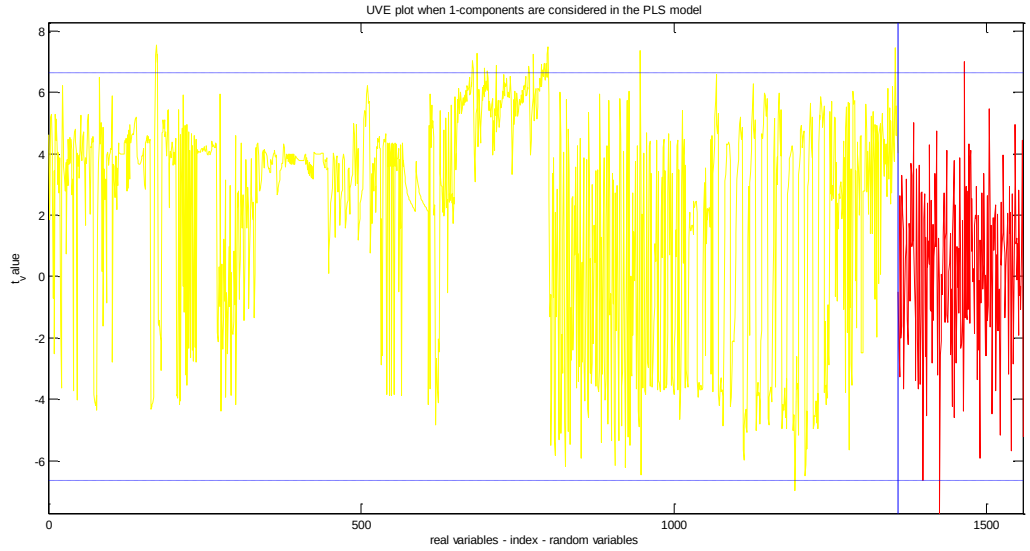


Figure IV-16choix des variables selon la méthode de UVE-PLS pour CO_2 et N_2

De1350 il nous reste que 18 descripteurs pour le gaz (CO_2) et 23 pour le (N_2).

- **Signification des descripteurs moléculaires utilisés :**

Le tableau IV.2 donne la signification des différents descripteurs obtenus après la réduction.

Tableau IV-2 Signification des principaux descripteurs moléculaires utilisés.

	Indice	Description de l'indice
3D-MoRSE descripteurs	Mor06u	3D-MoRSE-signale06/non pondéré
	Mor12u	3D-MoRSE-signale12/non pondéré
	Mor27u	3D-MoRSE-signale 27/non pondéré
	Mor12m	3D-MoRSE-signale12/Pondéré par des masses atomiques
	Mor29m	3D-MoRSE-signale29/Pondéré par des masses atomiques
	Mor30m	3D-MoRSE-signale30/Pondéré par des masses atomiques
	Mor31m	3D-MoRSE-signale 31/Pondéré par des masses atomiques
	Mor12v	3D-MoRSE-signale 12/Pondéré par le volume atomique Van der Waals
	Mor27v	3D-MoRSE-signale 27/Pondéré par le volume atomique Van der Waals
	Mor30v	3D-MoRSE-signale 30/Pondéré par le volume atomique Van der Waals
	Mor06e	3D-MoRSE-signale 30/Pondéré par les électronégativités nucléaires atomiques
	Mor12e	3D-MoRSE-signale 12/Pondéré par les électronégativités nucléaires atomiques
	Mor27e	3D-MoRSE-signale 27/Pondéré par les électronégativités nucléaires atomiques
	Mor12p	3D-MoRSE-signale 12/Pondéré par les polarisations atomiques
	Mor19p	3D-MoRSE-signale 19/Pondéré par les polarisations atomiques
	Mor31p	3D-MoRSE-signale 31/Pondéré par les polarisations atomiques
Fragments centrés sur l'atome	O-060	Al-O-Ar / Ar-O-Ar / R..O..R / R-O-C=X
	N-074	R#N / R=N-

Empreintes de fréquence 2D	F04[N-O] F09[O-O]	Fréquence de N-O à la distance topologique 04 Fréquence de O-O à la distance topologique 09
Descripteurs RDF	RDF150u RDF155u RDF040m RDF090m RDF120m RDF040v RDF150e RDF040p RDF0100p RDF0110p RDF0120p RDF0125p RDF0140p RDF0145p RDF0150p	Fonction de distribution radiale-15.0 / non pondérée Fonction de distribution radiale-15.5 / non pondérée Fonction de distribution radiale-4.0 / pondérée par des masses atomiques Fonction de distribution radiale-9.0 / pondérée par des masses atomiques Fonction de distribution radiale-12.0 / pondérée par des masses atomiques Fonction de distribution radicale-4.0 / pondérée par le volume atomique deVan der Waals Fonction de distribution radiale-15.0 / pondérée par les électronégativités nucléaires atomiques Fonction de distribution radiale-4.0 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-10.0 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-11.0 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-12.0 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-12.5 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-14.0 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-14.5 / pondérée par les polarisations atomiques Fonction de distribution radiale-15.0 / pondérée par les polarisations atomiques

	RDF0155p	Fonction de distribution radiale-15.5 / pondérée par les polarisations atomiques
Indices de connectivité	X1v X2v X3v X4v X5v	Indice d'activité de la valence chi-1 Indice d'activité de la valence chi-2 Indice d'activité de la valence chi-3 Indice d'activité de la valence chi-4 Indice d'activité de la valence chi-5
Descripteurs d'escapade	R4m+	R autocorrélation maximale de lag4 / pondérée par des masses atomiques

Tableau IV-3 les descripteurs obtenus pour chaque gaz

Les descripteurs	Les indices du gaz CO_2	Les indices du gaz N_2
3D-MoRSE descripteurs	Mor06u Mor12u Mor27u Mor12m Mor29m Mor30m Mor31m Mor12v Mor27v Mor30v Mor06e Mor12e Mor27e Mor12p	Mor19p
Fragments centrés sur l'atome	O-060 N-074	-

Empreintes de fréquence 2D	F04[N-O]	F09[O-O]
Indices de connectivité		X1v X2v X3v X4v X5v
Descripteurs RDF		RDF150u RDF155u RDF040m RDF090m RDF120m RDF040v RDF150e RDF040p RDF100p RDF110p RDF120p RDF125p RDF140p RDF150p RDF155p
Descripteurs d'escapade		R4m+

Chapitre IV MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

Partie 3 : Modélisation neuronale

IV.9 Application de la méthode des moindres carrées partielles PLS

Nous avons choisi d'enrichir notre étude comparatrice pour mieux comprendre l'effet de chaque méthode sur la réduction du nombre de descripteurs. Selon leur principe et plus de détails sur les différentes variantes de choix des variables sont données dans la figure IV.17.

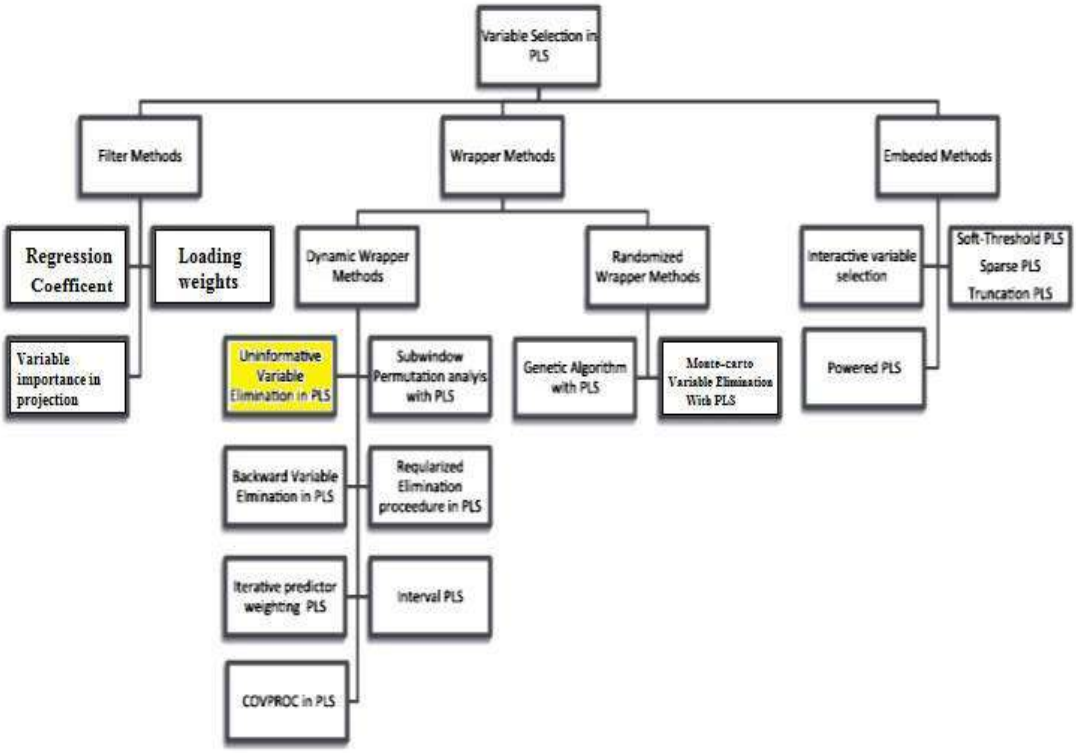


Figure IV-17 illustration des méthodes de PLS : Filtrantes, Enveloppantes et intégrés

On a fait entrer notre base de données finale en tenant compte de la colonne de la perméabilité des gaz Selon la méthode de PLS d'élimination de la variable non informative (PLSUVE).

IV.10 Répartition des données

Dans ce travail deux étapes ont été suivies : la première étape est l'étape de l'apprentissage, et la deuxième est consacrée au test (Figure IV.18).

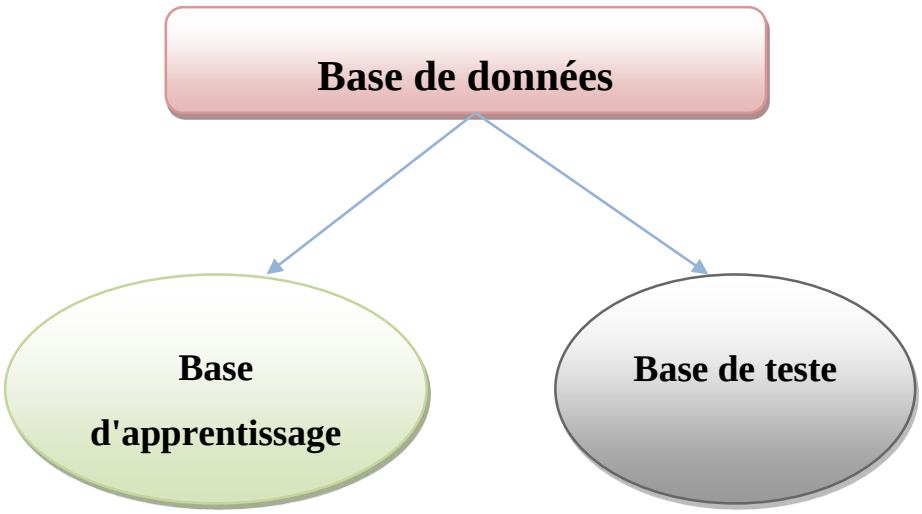


Figure IV-18 Schématisation générale et répartition du contenu de la base de données

IV.11 L'optimisation des paramètres de réseau

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.

Pour bien montrer l'influence des paramètres utilisées dans la modélisation, on doit bien fixer l'architecture du RNA, puis on fait varier les paramètres d'entrées qui représente le nombre de neurones, le nombre de couche cachées, la fonction d'activation et l'algorithme d'apprentissage, en déterminant à chaque fois l'erreur correspondante à ce nombre de variables jusqu'à l'obtention de l'erreur minimale pour des paramètres considérées selon l'organigramme (Figure IV.19).

Donc la configuration du réseau optimisé obtenu est :

- Algorithme d'apprentissage : LM
- Nombre de neurones dans la première couche cachée :18.
- 1 seul neurone dans la couche de sortie

Chapitre IV MODÉLISATION NEURONALE POUR LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ

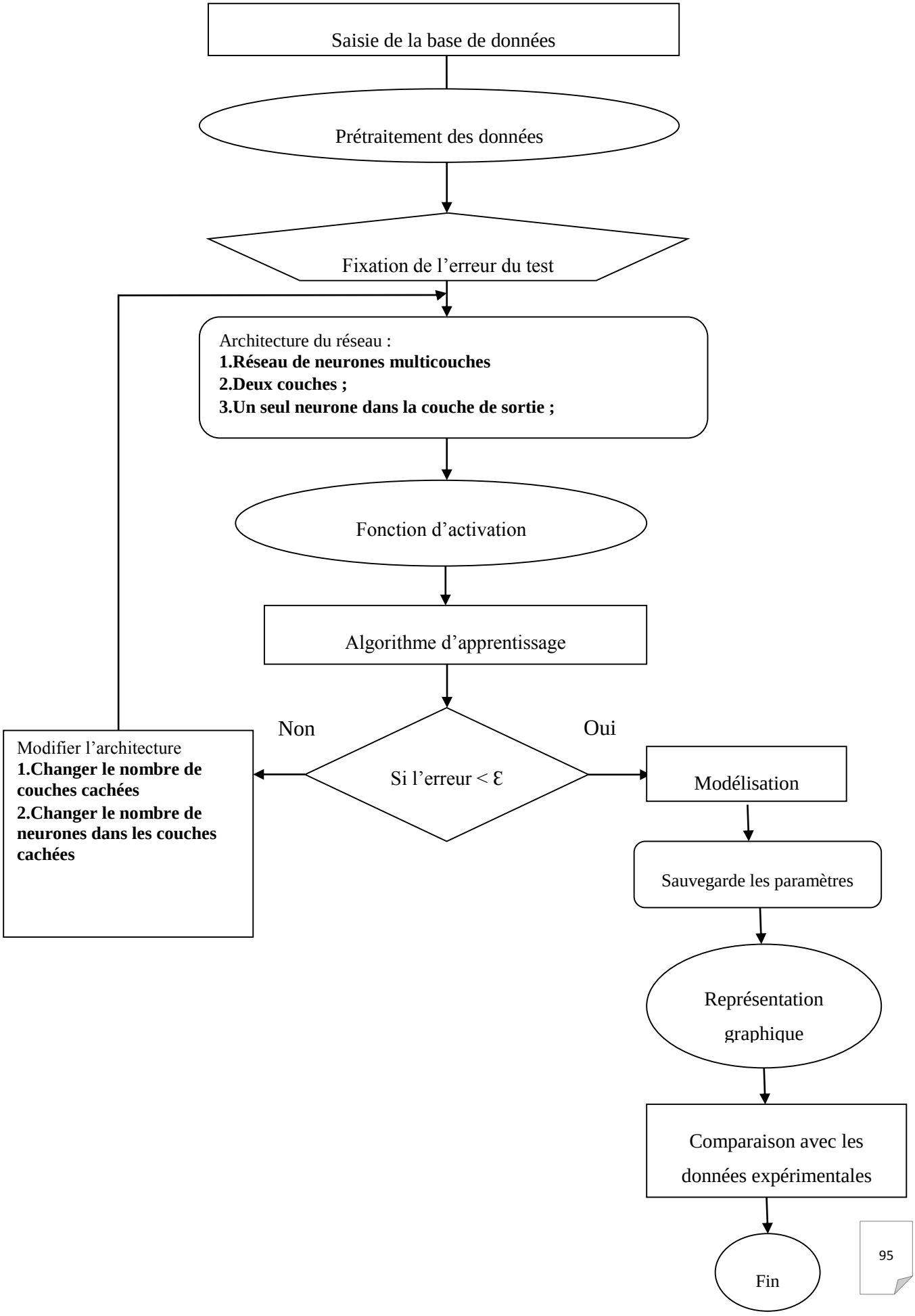


Figure IV-19 Les démarches d'optimisation de l'architecture du RNA.

IV.12 Optimisation et conception du réseau de neurones

L'objectif principal des travaux décrits dans cette section a été réalisé pour trouver l'architecture du réseau de neurones optimal permettant de prédire la perméabilité. La conception du modèle neuronal consiste à faire une étude d'évaluation des éléments constitutifs du réseau en fonction de la performance de la modélisation souhaitée.

Dans cette partie on va suivie trois étapes : la première étape consiste à tester les paramètres d'apprentissage telle que la fonction d'activation et l'algorithme d'apprentissage, la deuxième étape consiste à déterminer l'effet de quelques fonctions de normalisation et la troisième partie est consacrée à la détermination du nombre des couches cachées des neurones dans chaque couche cachée. Dans ce présent travail, RNA est réalisé par Matlab.

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

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

IV.12.1 Optimisation de l'architecture du RNA pour le CO_2

IV.12.1.1. Effet de la fonction d'activation

Il existe plusieurs fonctions d'activation (logsig, tansig, radbas et tribas). On utilise chacune de ses fonctions, pour déterminer la meilleure fonction (Figure IV.20). L'erreur quadratique moyenne (REQM) est calculé comme indiquée l'équation (IV.1).

$$\text{REQM} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(y_{\text{prédite}} - y_{\text{observée}})^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{IV. 1}$$

Tableau IV-4 Fonctions de transfert usuelles

Fonction Matlab correspondante	Relation entrée/sortie
logsig	$a = \frac{1}{1+e^{-n}}$
Tansig	$a = \frac{e^{+n}-e^{-n}}{e^{+n}+e^{-n}}$
radbas	$a = e^{-n^2}$
Tribas	$a = 1 - \lvert n \rvert, -1 \leq n \leq +1$

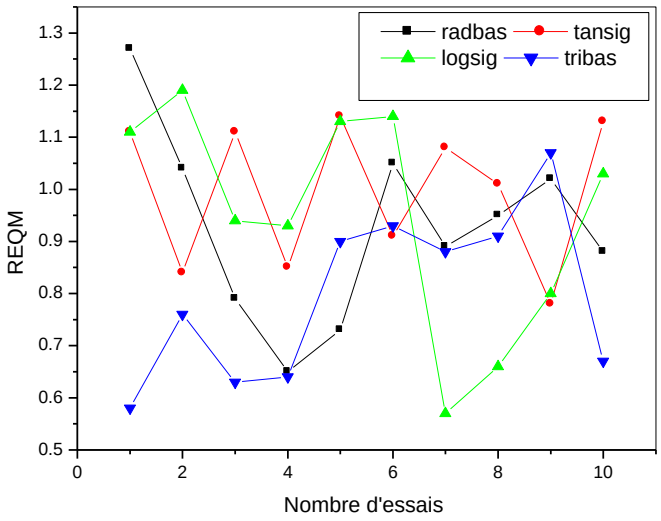


Figure IV-20 Effet des fonctions d'activation sur la performance du réseau de neurones.

D'après le graphe ci-dessus on conclut que la fonction d'activation "logsig" nous donne le meilleur résultat avec une erreur de 0.57.

IV.12.1.2. Effet de l'algorithme d'apprentissage

L'algorithme d'apprentissage permettant à une machine (au sens large) d'évoluer par un processus systématique, et ainsi de remplir des tâches difficiles ou problématiques (dans notre cas les descripteurs chimiques de structure polymérique) par des moyens algorithmiques plus classiques. On trouve plusieurs algorithmes on peut citer :

- l'algorithme de Leverberg-Marquardt (LM)
- les algorithmes du gradient conjugué (SCG:Scaledconjugate Gradient)
- Régularisation bayesienne (BR:Bresenham's line algorithm)
- L'algorithme de Résilient (RP:Resilient Back propagation)
- Algorithmes de Big data (BJG)

Nous avons utilisé algorithmes ci-dessus pour qu'on puisse choisir le meilleur d'entre eux. Les résultats sont mentionnés dans la Figure IV.21.

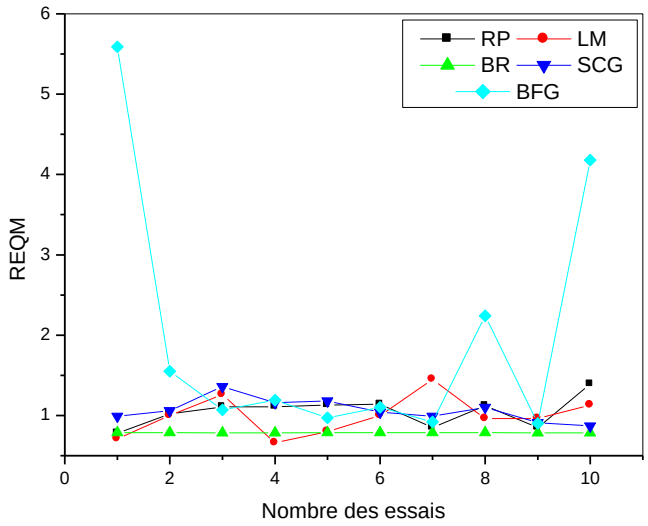


Figure IV-21 Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones.

D'après la figure IV.21 on peut conclure que l'algorithme "LM" est le plus rapide et assure une meilleure convergence vers un minimum d'erreur quadratique de 0.66.

IV.12.1.3. Effet de la normalisation

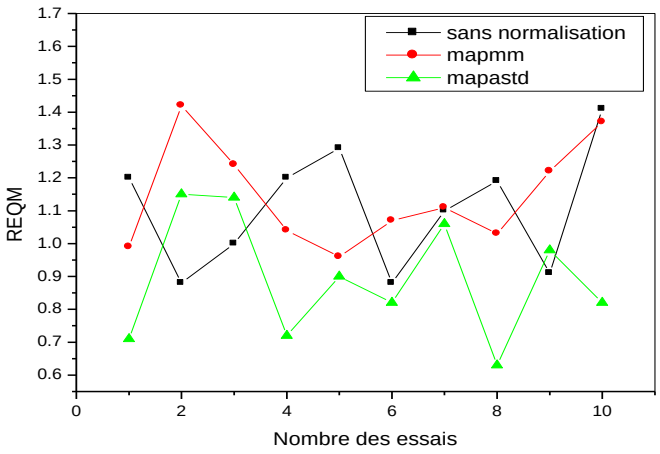


Figure IV-22 Effet de la normalisation

La figure IV.22 nous montre le nombre d'essai en fonction de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne REQM, on a fait la normalisation de la base par la fonction "mapmm"et « mapstd » de MATLAB dans une intervalle spécifiée généralement la normalisation s'est faite entre -1 et +1.

On conclut alors que la méthode de normalisation "mapastd" nous donne le meilleur résultat avec un erreur de 0.63.

IV.12.1.4. Effet de nombre de neurones

Cette étape a été consacrée au test des différentes architectures en modifiant le nombre de neurones dans chaque couche cachée (Figure IV.23).

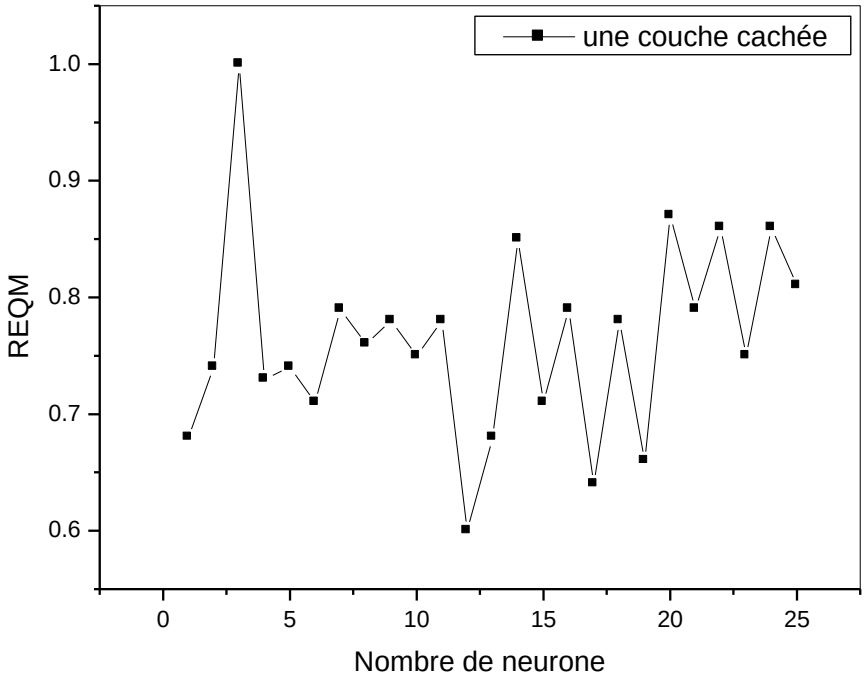


Figure IV-23 Effet du nombre de neurones sur la couche cachée

D'après la figure IV.23 on a choisi 12 neurones dans les couches cachées où le réseau donne une meilleure performance.

IV.12.1.5. Effet de nombre des couches cachées

L'effet du nombre de couches cachées est illustré dans la figure IV.24.

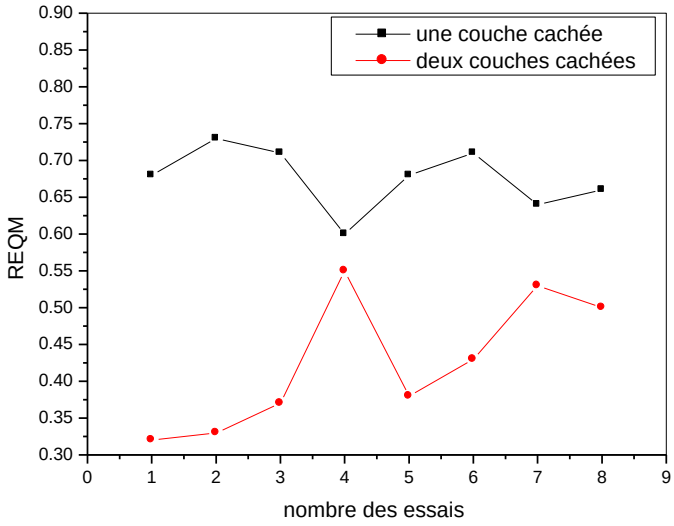


Figure IV-24 Effet du nombre de couches cachées

On remarque qu'il y a une différence remarquable au niveau de la performance par rapport au réseau a une seule couche cachée. Alors on conclut que la meilleure performance est celle de deux couches cachées.

IV.12.2 Optimisation de l'architecture de réseau de N2

IV.12.2.1.Effet de la fonction d'activation

Quatre fonctions d'activation ont été appliquées pour avoir une seule fonction d'activation pour la couche cachée qui donne une erreur quadratique moyenne (figure IV.25)

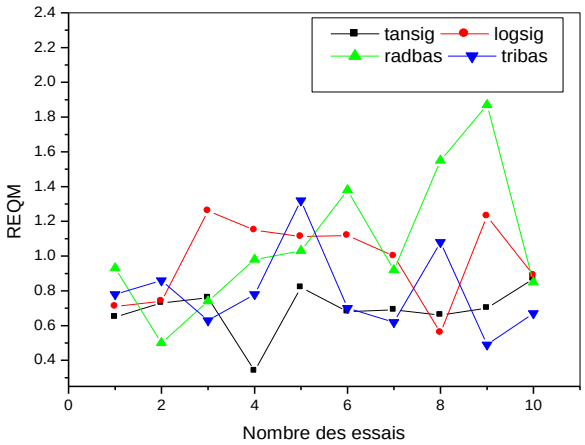


Figure IV-25 Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones.

D'après le graphe ci-dessus on conclut que la fonction d'activation "tansig" nous donne le meilleur résultat avec une erreur de 0.34.

IV.12.2.2. Effet de l'algorithme d'apprentissage

La sélection de l'algorithme d'apprentissage est plus difficile que celle de la fonction d'activation, car il existe un nombre important des algorithmes d'apprentissage qui peuvent produire un modèle neuronal performant, rapide et fiable. Cinq algorithmes d'apprentissage ont été appliqués pour avoir un seul algorithme qui donne une erreur quadratique moyenne minimale.

Les résultats des essais sont décrits sur la figure IV.26 en termes d'erreur quadratique moyenne (REQM).

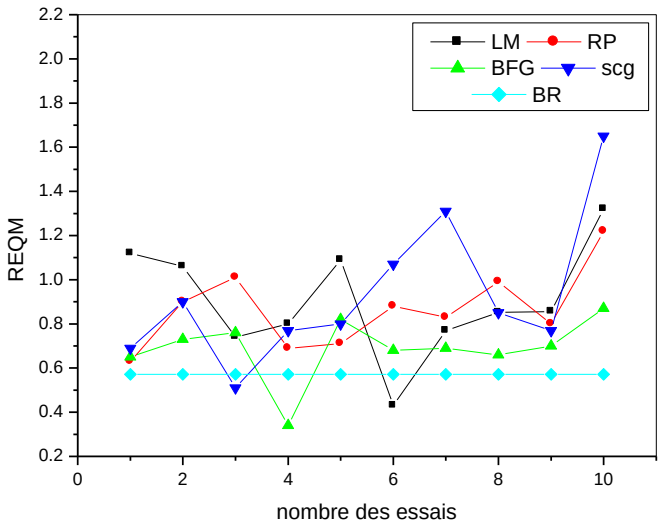


Figure IV-26 Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes de REQM

D'après cette figure, on constate que l'algorithme d'apprentissage qui donne la meilleure performance en termes de REQM minimale est bien le "BFG".

IV.12.2.3. Effet de la normalisation

La normalisation est une étape importante dans le processus de l'élaboration des données, en plus elle accélère la convergence du réseau pendant l'apprentissage et augmente son efficacité de généralisation. La figure IV.27 montre l'influence de la méthode de normalisation sur la performance du modèle neuronal.

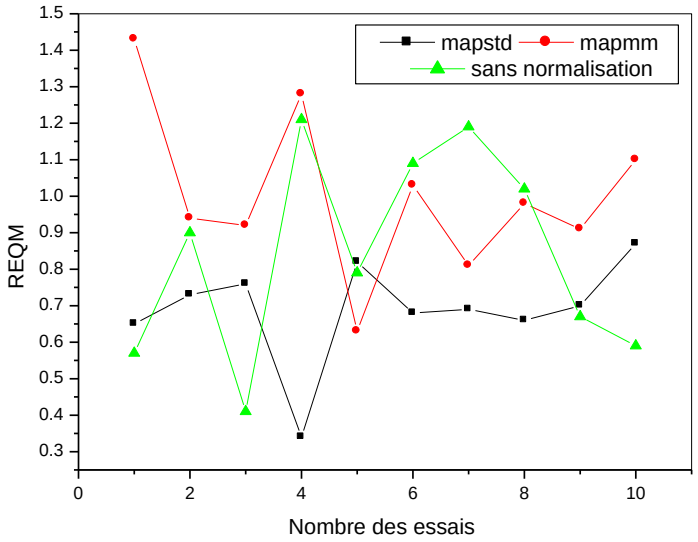


Figure IV-27 Effet de la méthode de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes de REQM.

On conclut alors que la méthode de normalisation "mapastd" nous donne le meilleur résultat avec un erreur de 0.34.

IV.12.2.4. Effet de nombre de neurones

Cette étape d'optimisation se base sur le test de différentes architectures du réseau de neurones par la modification du nombre de neurones dans la 1ère couche cachée. Le nombre de neurones a varié dans un intervalle représenté sur la figure IV.28.

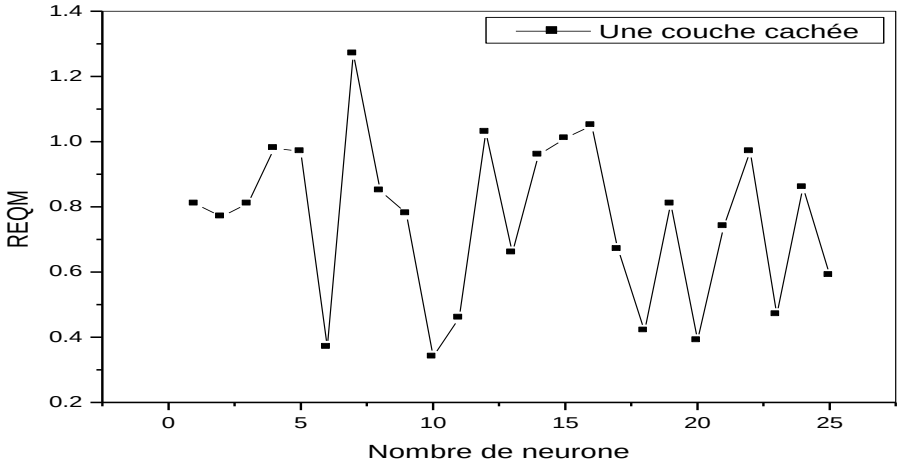


Figure IV-28 Effet du nombre de neurones sur la couche cachée

D'après la figure IV.28 on a choisi 10 neurones dans les couches cachées où le réseau donne une meilleure performance.

IV.12.2.5. Effet de couche cachée

Cette étape d'optimisation se base sur le test de différentes architectures du réseau de neurones par la modification du nombre de neurones dans chaque couche cachée. L'effet du nombre de couches cachées est illustré dans la figure IV.29.

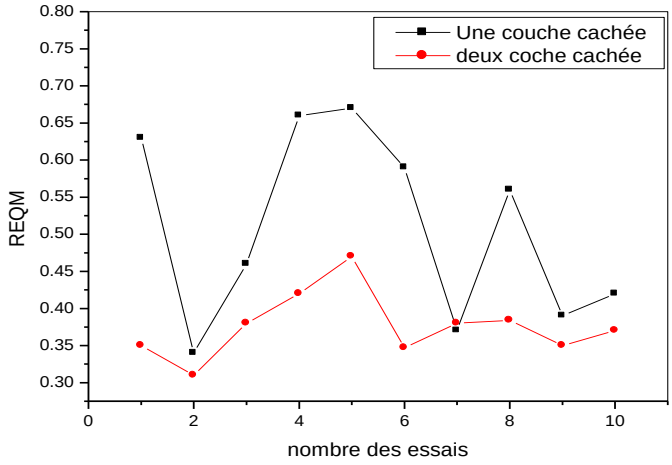


Figure IV-29 Effet du nombre de couches cachées

On remarque qu'il y a une différence remarquable au niveau de la performance par rapport au réseau a une seule couche cachée. Alors on conclut que la meilleure performance est celle de deux couches cachées.

IV.13 Structure du réseau obtenu

Le réseau adéquat vu de la monographie consultée et le test fait ne peut être en général qu'un réseau non bouclé type MLP (Multi Layer Perceptron), l'architecture de réseaux de neurones finale à deux couches cachées type MLP présenté dans la figure illustrée dans le tableau IV.6)

Tableau IV-5 Structures du réseau de neurones optimisé

	Nombre de neurones dans la couche d'entrée	Nombre de neurones dans la 1ère couche cachée	Nombre de neurones dans la 2ème couche cachée	Nombre de neurones dans la couche de sortie	Algorithme d'apprentissage	Fonction d'activation
CO_2	18	16	5	1	Train LM	Logsig
N_2	23	19	5	1	Train BFG	Tansig

Ces réseaux sont représentés schématiquement par la figure IV.30 pour le réseau CO_2 et la figure IV.31 pour le réseau de N_2 :

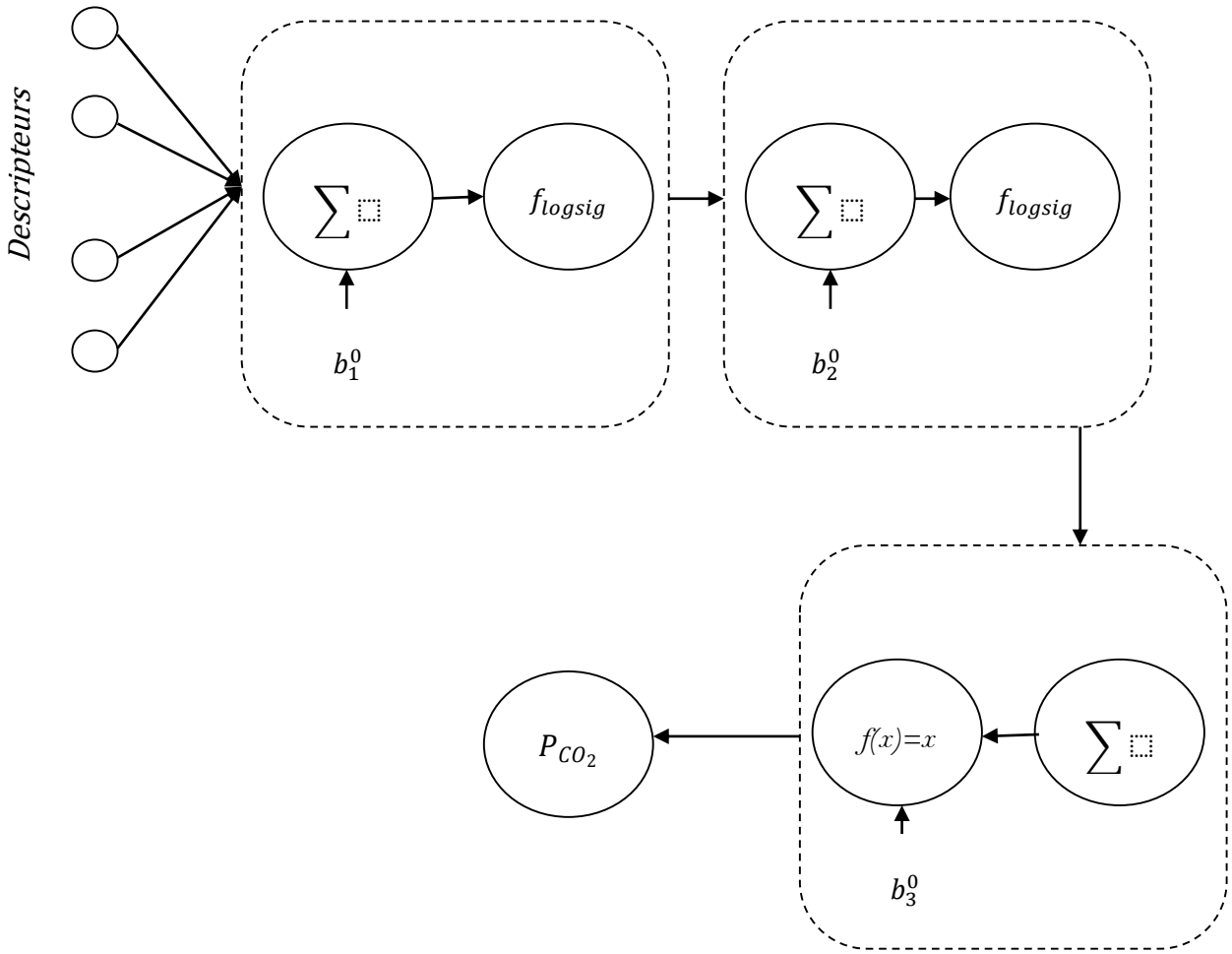


Figure IV-30 Architecture de réseau de neurone optimisé pour CO2.

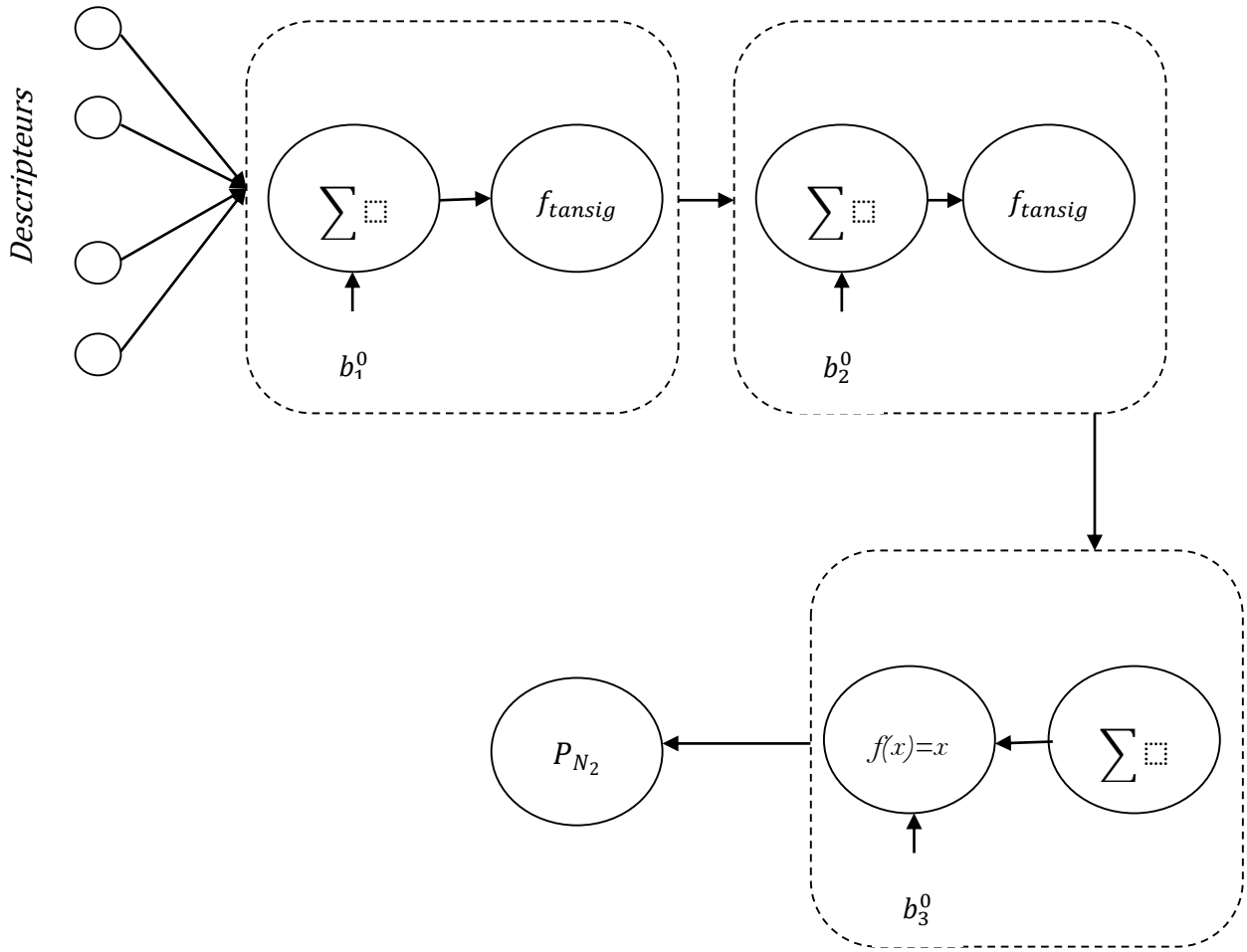


Figure IV-31 Architecture des réseaux de neurone optimisé pour le gaz N2.

$$P_{CO2} = g\left\{\sum_{j=1}^{5}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right)\right\} = \sum_{j=1}^{5}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right) \text{.....IV.2}$$

$$u_{2j} = f\left\{\sum_{j=1}^{16}\left(w_{1j}^{H}u_{1j} + b_1^0\right)\right\} = \left[\frac{1}{1+e^{-\left(\sum_{j=1}^{16}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)}}\right] \text{.....IV.3}$$

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

$$P_{N2} = g\left\{\sum_{j=1}^{5}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right)\right\} = \sum_{j=1}^{5}\left(w_{2j}^{H}u_{2j} + b_2^0\right) \text{.....IV.5}$$

$$u_{2j} = f\left\{\sum_{j=1}^{19}\left(w_{1j}^{H}u_{1j} + b_1^0\right)\right\} = \left[\left[\frac{e^{\left(\sum_{j=1}^{19}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)} - e^{-\left(\sum_{j=1}^{19}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)}}{e^{\left(\sum_{j=1}^{19}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)} + e^{-\left(\sum_{j=1}^{19}\left(w_{1j}^{H}u_{1j}+b_1^0\right)\right)}}\right]\right] \text{.....IV.6}$$

$$u_{1j} = f\left\{\sum_{i=1}^{23}\left(w_{ij}^{I}x_N + b_j\right)\right\} = \left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{23}w_{ij}^{I}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{23}w_{ij}^{I}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{23}w_{ij}^{I}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{23}w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] \text{.....IV.7}$$

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

b_j 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 cachée.

P est la sortie désirée (la perméabilité dans le cas de notre étude).

w et b sont les valeurs des poids et biais.

Ces architectures donnent le tableau suivant :

Tableau IV-6 Des paramètres pour les deux gaz (CO2 et N2)

	CO_2	N_2
Nombre de polymère	40	40
L'intervalle de perméabilité (Barrer)	[0.193-109563]	[0.022-7293]
$ERAM_T$ (%)	6.12	14
$ERAM_G$ (%)	1.22	3.04
$REQM_T$	0.326	0.3185
$REQM_G$	0.146	0.144
R_T	0.907	0.964
R_G	0.976	0.985
Q^2_{test}	0.8	0.84
$Q^2_{apprentissage}$	0.6	1

Tel que : le paramètre de la robustesse du modèle élaboré est calculé comme suit :

$$Q^2_{Train} = 1 - \frac{\sum \left(Y_{obs\,(training)} - Y_{pred\,(training)}\right)^2}{\sum \left(Y_{obs\,(training)} - \bar{Y}_{obs(training)}\right)^2} \quad \text{.....IV.8}$$

En général, il est préférable qu'il soit ≥ 0.60. Dans notre cas il égale à 0.6 ce qui concerne le gaz CO_2 et pour le gaz N_2 il égale à 1, on conclut que notre modèle est parfaitement robuste.

$$Q^2_{test} = 1 - \frac{\sum \left(Y_{obs\,(test)} - Y_{pred\,(test)}\right)^2}{\sum \left(Y_{obs\,(test)} - \bar{Y}_{obs(training)}\right)^2} \quad \text{.....IV.9}$$

L'équation IV.9 nous renseigne sur le pouvoir prédictif du modèle (une valeur ≥ 0.80 stipule que le modèle est très performant), dans notre cas la valeur de Q^2_{test} pour le gaz CO_2 est de 0.8, pour le gaz N_2 il est de 0.84, ça veut dire que notre modèle a un pouvoir prédictif.

Pour évaluer la performance du modèle neuronal obtenu, la représentation graphique des valeurs prédites de log Pen fonction des valeurs expérimentales pour les ensembles d'apprentissage et de test obtenues est donnée sur la figureIV.32 ci-après. Une corrélation étroite entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de log de la perméabilité pour les deux gaz CO_2 et N_2 a été observée.

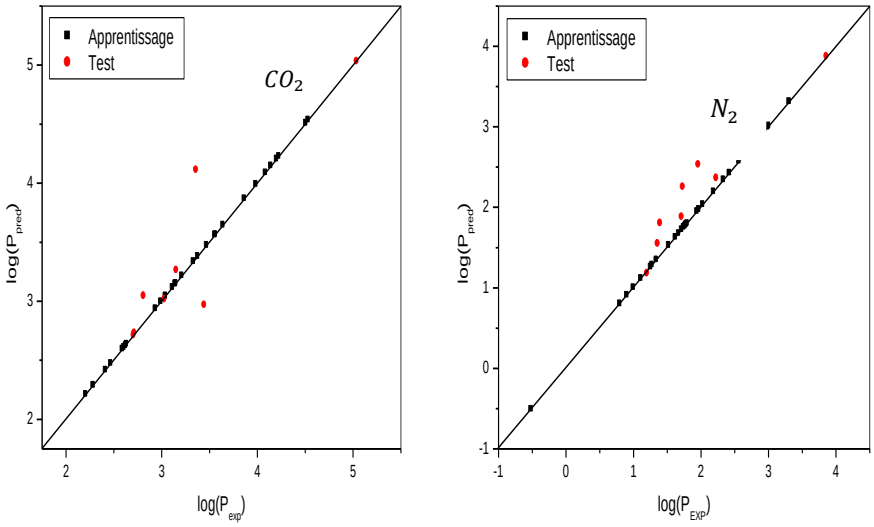


Figure IV-32 Courbe de corrélation des valeurs prédites de log P en fonction des valeurs expérimentales pour l'ensemble d'apprentissage et de test pour le gaz CO2(à gauche) et le N_2 (à droite)

La présentation graphique entre la sortie désirée et la réponse des réseaux est réalisée par la fonction (Postreg, Matlab), donnant ainsi à un coefficient de corrélation R=0.97652, 0.98532 pourCO_2 et N_2respectivement, tel que :

$$R = 1 - \frac{\sum_1^n (y_i - y_i^t)}{\sum_1^n (y_i - y_0)^2} \quad \text{.....IV.10}$$

Avec : $$y_0 = [\frac{1}{n}(\sum y_i - y_i^t)^2]^{1/2} \text{.....IV.11}$$

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

Le R est un indicateur simple, on comprend que plus il s'approche de la valeur 1, plus le modèle est intéressant.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.34.

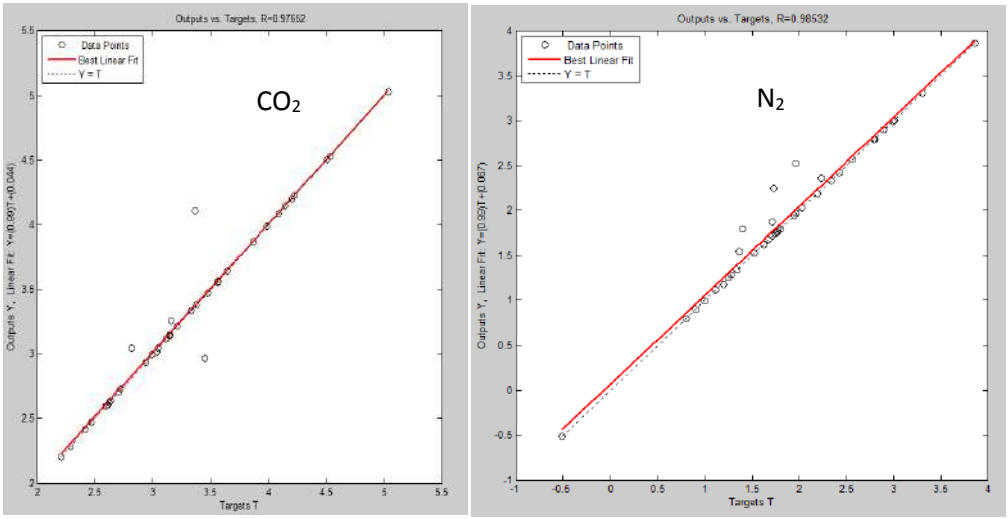


Figure IV-33 Courbe de régression linéaire de log P calculé par RNA optimisé avec log P expérimental pour le processus de généralisation pour le gaz CO2 et N_2

Avec :

$$CO_2 : P_{estimée} = (0{,}99) \times P_{\text{exp}érimentale} + 0.044 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots IV.10$$

$$N_2 : P_{estimée} = (0.99) \times P_{\text{exp}érimentale} + 0.067 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots IV.11$$

Les résidus pour les valeurs observées dans les ensembles d'apprentissage et de test ont été déterminés et reproduits sur la figure IV.36 ci-dessous. Pour le cas des polymères, le modèle n'a pas montré d'erreur proportionnelle et systématique, étant donné que la distribution des résidus des deux côtés de la ligne médiane est aléatoire et très proche de la médiane.

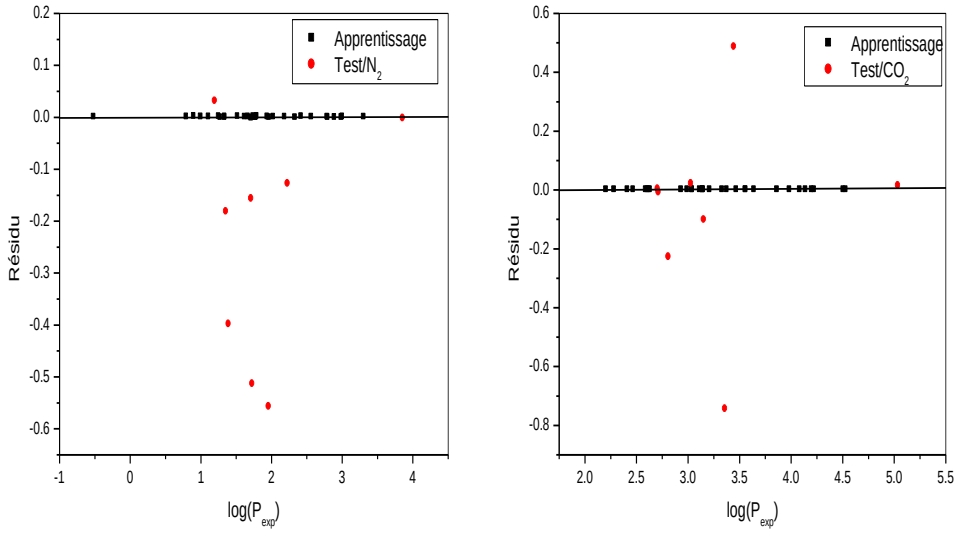


Figure IV-34 représentation graphique des résidus en fonction de log (p_{exp}) expérimentale.

IV.14 Analyse des résultats

L'analyse primaire des résultats obtenus nous permet de dire que le réseau de neurones optimisé possède une capacité de prédiction. Cette capacité est directement dépendante du facteur de corrélation obtenu. La figure IV.32 présentent la courbe de régression linéaire de log P calculé par RNA optimisé avec log P expérimentale pour le processus de généralisation pour le gaz CO2 et N2,la bissectrice représente les valeurs égales de la perméabilité expérimentale et prédite; à la bissectrice ces points sont des valeurs de petites perméabilités et la bissectrice veut dire que la majorité des perméabilités des polymères sont correctement prédites (ou bien se rapprochent de la valeur désirée), par contre les grappes qui sont loin de la bissectrice ne sont pas correctement prédites.

La prédiction est liée aux plusieurs paramètres, notamment :

- La taille de la base de données
- La nature des molécules sélectionnées dans la base de données ;
- La méthode statistique de sélection des descripteurs les plus pertinents ;
- Le nombre et la nature de ces descripteurs ;

- Et finalement les propriétés du réseau de neurones optimisé.

Le tableau IV.7 montre une excellente valeur de 0.8 pour le gaz CO_2 et de 0.84 pour le N_2en ce qui concerne le paramètre Q^2_{test}ce qui nous montre que nos modèles a un pouvoir prédictif très performant. Concernant le $Q^2_{apprentissage}$ on a trouvé des valeurs de 0.6 et 1 pour les deux gaz CO_2 et N_2 respectivement. Cela veut dire que notre modèle est parfaitement robuste et stable. D'autre part, la grande valeur de la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM), représente aussi un bon pouvoir prédictif du modèle, les valeurs de ce dernier sont 0.326 et 0.3185 pour le CO_2 et le N_2 respectivement.

Les réseaux obtenus donnent un coefficient de corrélation de 0,98532, 0,97652 respectivement pour N_2 etCO_2 : la valeur de 0,97652 confirme la déviation des perméabilités prédites par rapport aux expérimentales et ceci dû à l'importante partie occupée par les polymères vitreux sur la base de données de CO_2 et du aussi aux valeurs mal prédites par RNA.

Les résidus pour les valeurs observées dans les ensembles d'apprentissage et de validation ont été déterminés et présentés sur la figure IV.36, le modèle n'a pas montré d'erreur proportionnelle et systématique, étant donné que la distribution des résidus des deux côtés de la ligne médiane est aléatoire et très proche de la médiane.

On peut résoudre le problème des perméabilités mal prédites par l'agrandissement de la base de données.

IV.15 Conclusion

Les modèles conçus ont montré une très bonne corrélation des données expérimentales. D'après ce travail, nous pouvons dire que la modélisation par réseau de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales, donc la qualité et la quantité des données décide de l'exactitude et la robustesse du modèle.

De nombreux facteurs vont intervenir sur la capacité prédictive de chaque modèle élaboré :

- La nature des molécules sélectionnées dans la base de données peut être considérer comme un facteur très important pour l'amélioration des capacités prédictives du modèle.
- 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 de propriétés et d'activités de molécules constitue un champ de recherche important, Les méthodes traditionnelles de modélisation établissent des relations entre les propriétés étudiées et les caractéristiques structurelles des molécules, appelées descripteurs. Leurs principaux inconvénients résident dans la difficulté du choix des descripteurs.

Nous avons mis au point une nouvelle technique de modélisation qui s'affranchit de ces problèmes, en établissant une relation directe entre les descripteurs moléculaires et la propriété modélisée par l'utilisation d'une méthode UVE-PLS permettant de déterminer les descripteurs les plus pertinents et nous avons appliqué ensuite la modélisation neuronale. Cette méthode de modélisation par réseaux de neurones artificiels permet de développer des modèles assurant la corrélation et la prédiction de la perméabilité.

Pour atteindre cet objectif**,** nous avons élaboré une base de données de dimension de 40 molécules contenant les structures moléculaires des molécules. ces molécules sont caractérisées par leurs descripteurs moléculaires qui représentent les différentes propriétés chimiques, physiques et thérapeutiques. Le calcul des descripteurs est assuré par le logiciel "Dragon", un grand nombre de descripteurs différents ont été collectés et optimisé ensuite par la technique de réduction UVE-PLS.

L'objectif de cette thèse était de prédire la perméabilité des polymères qui sont dans notre cas les polymères de la microporosité intrinsèque (PIMs) aux gaz CO_2 et N_2 à l'aide d'un outil informatique (Matlab), qui nous a donné Des réseaux de neurones statiques optimisés pour les topologies suivantes :

- [16 :5:1] pour le gaz CO_2.

- [19 :5:1] pour le gaz N_2

Pour une meilleure performance de prédiction, nous avons utilisé :

- Un algorithme d'apprentissage BFG et LM.
- Des fonctions d'activation logsig et tansig.
- Une fonction de normalisation "mapstd" pour les deux gaz N_2 et CO_2 .
- Une $ERAM_G$ de 1.22 et 3.04 pour le CO_2 et N_2 respectivement.
- Une $ERAM_T$ 6.12 et 14 pour les deux gaz CO_2 et N_2 respectivement.

- Un coefficient de corrélation(R) égale à : 0.97652 et 0.98532 pour le CO2 et N_2 respectivement.

De nombreux facteurs vont intervenir sur la capacité prédictive de chaque modèle élaboré. Nous citons les plus importants selon notre étude :

- La nature des molécules sélectionnées dans la base de données.
- 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.

Cela permet de conclure la fiabilité et la puissance de ce modèle à réaliser des prédictions de perméabilité d'un polymère vitreux aux gaz.

Références :

[1] : A. BENGUEDOUAR**, «**Synthèse et caractérisation de SILICATES de CALCIUM hydrates (C.S.H) hybrides », Mémoire de Magister, Département de Chimie, UNIVERSITE CONSTANTINE I,2013.

[2] :J. Nkongo, « Les polymères dans l'industrie », Université de Douala-Cameroun, 2005.

[3] : R. Djelouah, « Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique», Mémoire du Magister, département génie des procédés industriels, Université M'hamed BOUGARA de Boumerdes,2009.

[4] : Y. Lakhdar**, «** Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène **»,** Thése de Doctorat**,** Départementde Science de la Matière,Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.

[5] : D.Mikael, « Propriétésmécaniques et rhéologiques des mousses de polymèresréticulés »,Acoustique [physics.class-ph],Université du Maine-Français, 2006.

[6] : P. WEISS , « La chimie des polymères », Société Francophone de Biomatériaux Dentaires Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.

[7] : N.GUEMAZ, « Préparation et étude de la stabilité thermique des POLYURETHANES »,Mémoire de MAGISTER, Département de Génie de Procédés, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF, 2012.

[8] : Z. Oussama, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylene, Sciences de l'ingénieur [physics], Université Paris-Est- Français,2008.

[9] : J.M. HAUDIN CEMEF, « Elaboration des polymères », Cours Matériaux, 2005.

[10] : H.HASNAOUI, "PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ DES POLYMÈRES AUX GAZ PAR LES RÉSEAUX DE NEURONES", Thèse de

Magister, Département de génie des procédés et de l'environnement, Université de Médéa, 2011.

[11] : G.P. Robertson et al," LADDER POLYMERS WITH INSTRINSIC MICROPOROSITY AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF Gatineau (CA)", National Research Council of Canada, Ottawa (CA), 2014, 42P.

[12] : B. Satilmis, P.M. Budd, "Selective dye adsorption by chemically-modified and thermally-treated polymers of intrinsic microporosity", School of Chemistry, University of Manchester, Manchester, UK & Department of Chemistry, Ahi Evran University, Turkey, 2016.

[13] : Gan and Z. Jiang, N.B. McKeown, "Polymers of Intrinsic Microporosity", School of Chemistry, Cardiff University, Volume 2012, 16P.

[14] : M.M. Khan et al, " Corrigendumto: “Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes off unctionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM)”, J. Membr.Sci, V 109–120, 2013.

[15] : Roberto Castro-Muñoz, VlastimilFíla, Cong Tien Dung," Mixed Matrix Membranes Based on PIMs for Gas Permeation: Principles, synthesis, and current status", University of Chemistry and Technology Prague, Technická, Czech Republic, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam, 72p.

[16] : M.JIMENEZ," Étude du transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes : quantification du transfert d’oxygène par techniques optiques", thèse de Doctorat, Génie des Procédés et de l’Environnement, l’Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse), 2013.

[17] : L. Menguy,"Diffusion de particules", PSI, Lycée Montesquieu, Le Mans, Septembre 2008.

[18] : F. OKBA, "Contribution à l'étude de la croissance des cavités d'hydrogène dans les semi conducteurs", Thèse de Doctorat, Département d'Optique et mécanique de précision, Université FERHAT ABBAS-Sétif-Algérie, 2011.

[19] : C.KANAA, "Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants", thèse de Doctorat, département de Génie des Procédés et des Produits, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2006.

[20] : G.MAUVIEL, "Transport multi-composants dans les polymères: Séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane à sélectivité inverse", Thèse de Doctorat, Département de formation doctorale en génie des procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.

[21] : M.Bouquerel," Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide", Thèse de Doctorat, Mécanique, département d'Énergétique, Génie civil, Acoustique, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012.

[22] : S.TOUCHAL," Synthèse de nouveaux matériaux polymères hydrosolubles application à la séparation de mélanges de solvants organiques de types Alcool/Ether par prévaporation ", Thèse de Doctorat, département de Génie des Procédés, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2003.

[23] : M.Moutounet,"Intéractions VIN/EMBALLAGE/ENVIRONNEMENT", Thèse de Doctorat, département de Biochimie, Chimie et Technologie des Aliments, Montpellier SupAgro Centre internationale d'études supérieurs en science agronomiques, 2009.

[24] : W.J. KOROS and D.R. PAUL," POLYMERIC MEMBRANES BASED ON BISPHENOL-A FOR GAS SEPARATIONS", Journal of Membrane Science, 42 (1989) 69-86.

[25] : P. Bacchin. Principes de base des Technologies à Membranes, 2ème Ecole d'Eté Franco-Maghrébine", Sciences et Technologies à Membranes, Monastir, Tunisia, Sep 2005.

[26] : A. Romdhane. "Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation", Génie des procédés, Université Grenoble Alpes, 2014, Français.

[27] : A. BOUCHOUX, "Etudes de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques", Thèse de Doctorat, Département de génie des procédés, Université de PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2004.

[28] : J.M. BERLAND, C. JUERY, "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau", MINISTERE DE L'AGRICULTURE, DE L'ALIMENTATION, DE LA PECHE ET DES AFFAIRES RURALES, Direction de l'Espace Rural et de la Forêt, Décembre 2002.

[29] : L. KABA, " Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite", Thèse de Magister, Département de Génie des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2014.

[30] : F. LAGRÈZE, " Séparation Membranaire de l'Azote et de l'Oxygène Application à la Diminution des Émissions d'Oxydes d'Azote des Moteurs Diesel", Thèse de Doctorat, Département de Génie des Procédés, École Centrale Paris Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 2010.

[31] : P.T. NGUYEN, " Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz liquide intensifiés. Application à la capture du CO2 en post combustion", Thèse de Doctorat, Département de Génie des Procédés et des Produits, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE ECOLE DOCTORALE : RESSOURCES PROCEDES PRODUITS ENVIRONNEMENT, 2011.

[32] : H. BEN SOLTANE," Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane : Application au fractionnement de solutions diluées", Thèse de Doctorat, Département de Génie des Procédés et des Produits, UNIVERSITE DE LORRAINE, 2014.

[33] : P. Bacchin. "Principes de base des Technologies à Membranes", 2ème Ecole d'Eté Franco Maghrébine, Sciences et Technologies à Membranes , Sep 2005, Monastir, Tunisia.

[34] : Z.Oussama, " Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène", thèse de Doctorat, Département de Génie des Procédés, Université de Paris-Est, 2008.

[35] : 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, Vol 125, 23-39, 1997.

[36] : R.M. Felder, "Estimation of Gas Transport Coefficients from Differential Permeation, Integral Permeation, and Sorption Rate Data", Journal of Membrane Science, V. 3, n°1, 1978, p15-27.

[37]: O.V. Malykh b et al, " Polymeric membrane materials: New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases, linear lower hydrocarbons and some toxic gases", Advances in Colloid and Interface Science, V 164, 2011.

[38]: *D.R. PAUL, " GAS TRANSPORT IN HOMOGENEOUS MULTICOMPONENT POLYMERS", Journal of Membrane Science, V18, 75-86, 1984.*

[39] : M. Salame, "Prediction of gas barrier properties of hight polymers ", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, V 26, 1986, 4p.

[40]: V. Teplaykov and P. Meares, "Correlation aspects of the selective gas permeability of polymeric materials and membranes ", Gas Separation Et Purification, Vol 4, 1990, 9p.

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

[42] : M.Wessling et al, "Modelling the permeability of Polymers: a neural network approach", Journal of Membrane Science, V 86, 193-198, 1994.

[43] : G.S.Patil, M.Bora, N.N.Dutta, ,“Empirical correlations for prediction of permeability of gases/liquids through polymers “,Journal of Membrane Science, V 101, 145-152, 1995.

[44] : A.Yu. Alentiev, K.A. Loza, Yu.P. Yampolskii, " Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: polyimides as alternating co-polymers", journal of Membrane Science, V 167, 91-106, 2000.

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

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

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

[48] : Yu.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, V 149 (1998).

[49] : L.M. Robeson, D. Carrington. Smith, M. Langasm, "A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers", Journal of membrane science, V 132, 1997.

[50] : M.R. SURGI, A. J. POLAK, and R. *C.* SUNDAHL, "Description of Oxygen Permeability in Various High Polymers Using a Graph Theoretical Approach", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 27, 2761-2776, 1989.

[51] : K. BELLIFA, « Etude des relations quantitatives structure–toxicité des composés chimiques à l’aide des descripteurs moléculaires. ’Modélisation QSAR’ », Thèse de Doctorat, Département De Chimie, Université ABOU BEKR BELKAÏD, TLEMCEN, 2015.

[52] : D. REGADI, « Développement de modèle QSPR pour la prédiction des propriétés physique des quelques composés odorants », Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Département de science de matière, université kasdimarbah, Ouargla, 20013.

[53] : A. GUENDOUZI, « Élaboration des modèles QSPR prédictifs des propriétés physico-chimiques à l'aide des descripteurs moléculaires », thèse de doctorat, Département de chimie, Université Abou Bakr BELKAÏD, Tlemcen, 2015.

[54] : G. FAYET, « DEVELOPPEMENT DE MODELES QSPR POUR LA PREDICTION DES PROPRIETES D'EXPLOSIBILITE DES COMPOSES NITROAROMATIQUES », thèse de doctorat, Spécialité Chimie Informatique et Théorique, Université Pierre et Marie curie, Paris, 2010.

[55] : A. GOULON, SIGWALT, ABRAM,« Une nouvelle méthode d'apprentissage de données structurées : applications à l'aide à la découverte de médicaments », thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université, Spécialité Électronique EDITE, université paris 6 Pierre et Marie Curie, paris, 2008.

[56] : M. ESSALIH, « L'étude des indices topologiques, leurs applications en *QSAR/QSPR* et leurs corrélations aux représentations moléculaires «Plerograph» et «Kenograph» »,thèse de doctorat, université Mohammed V-agdal, Rabat,2013.

[57] : A. MALDONADO, « Diversité Moléculaire : Application au Criblage Virtuel, Corrélation avec des Propriétés Physico-chimiques », thèse de doctorat, Spécialité Chimie Informatique et Théorique, Université Denis Diderot, paris 7, 2006.

[58] : P.Guillaume, « Fouille de graphes pour la découverte de contrastes entre classes : application à l'estimation de la toxicité des molécules », thèse de doctorat, spécialité informatique et application, université de BASSE-NORMANDIE, Caen, 2006.

[59] : K. BOUHEDJAR, « Toxicité des phénols : Une étude QSAR basée sur la méthode préconisée par l'OCDE », mémoire de magister, Option Chimie et environnement, Université BADJI Mokhtar, Annaba, 2011.

[60] : S. REZAZI, « MODÉLISATION DE LA PRÉDICTION DE L'EFFT THÉRAPEUTI-QUE À PARTIR DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE », Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Université Yahia FARES, MÉDÉA, 2010 – 2011.

[61] : C. TOUZET, « LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS », COURS, 1992.

[62] : G.IDIOU, « Régression et modélisation par les réseaux de neurones »,mémoire pour l'obtention du diplôme de magistère ,département de mathématique, université mentouri - CONSTANTINE,30 juin 2009.

[63] : Y. Oussar, « Réseaux d'ondelettes et réseaux de neurones pour la modélisation statique et dynamique de processus », thèse de doctorat, université paris VI**,**06 Juillet 1998.

[64]: L.AMIMER, «modélisation et commande des systèmes non linéaires fractionnaires par des réseaux de neurones fractionnaires », mémoire de magister, département d'automatique, université mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou, 2015.

[65] : N. MERZOUKA, « Etude des performances des réseaux de neurones dynamiques à représenter des systèmes réels : une approche dans l'espace d'état », mémoire de magister, département d'Electronique, université de STIF 1, 2009.

[66] : S. François, « Méthodologie de conception de systèmes analogiques », thèse de doctorat, école doctorale mathématique, 2010

[67] : F. MOUTARDE, « INTRODUCTION AUX RESEAUX DE NEURONES », Centre de Robotique (CAOR), PARIS, 2013.

[68] : M. Boudjelal, « Contribution des Réseaux de Neurones Temporels dans le Traitement des Images Animées », Thèse de Doctorat, Département Informatique, Université de Mohamed Boudiaf, Oran.

[69] : A. YACOUBI, « CONTRIBUTION DE L'APPROCHE NEUROMIMETIQUE

A L'ANALYSE DU MOUVEMENT DANS UNE SEQUENCE D'IMAGES », Thèse pour obtenir le titre de docteur de l'université, université des sciences et technologies de LILLE, 1996.

[70] : L. Oprisiu, « modélisation QSPR de mélanges binaires non-additifs. Application au comportement azéotropique », Thèse pour obtenir le grade de Docteure de l'université, école doctorale des sciences chimiques, université de Strasbourg, 2012.

[71]: M. Carta et al, " Triptycene Induced Enhancement of Membrane Gas Selectivity for Microporous Tröger's Base Polymers", Advanced Materials ,166-28, 6p, sep 2014.

[72]: Naiying Du, "LADDER POLYMERS WITH INSTRINSIC MICROPOROSITY AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF", National Research Council of Canada, Ottawa (CA), FOREIGN PATENT, US 8,686,104 B2, Apr, 2014.

[73] :A.W. Thornton et al, "New relation between diffusion and free volume: I. Predicting gas diffusion", Journal of Membrane Science, 338, 29–37, 2009.

[74] : E. D. Giuseppe, "Membrane engineering for the treatment of gases: Volume1: Gas-separation problems with membranes", Jul 2011

[75] : L. Martha et al, " On the limits of gas separation in CO2/CH4, N2/CH4 and CO2/N2 binary mixtures using polyimide membranes", Journal of Membrane Science, 293, 53–65, 2007.

[76] : Naiying Du et al, "Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) substituted with methyl tetrazole", Journal of Membrane Science, 53, 4367-4372, 2012.

[77] : K.E. Hart, C. M. Colina, "Estimating gas permeability and permselectivity of microporous polymers", Journal of Membrane Science,468,259–268, 2014.

[78] : F. Guisheng et al, "Discussion about the use of relative values of permeabilities between two gases for high molecular weight polymers", Elsevier Science Ltd, Vol. 36 No. 22, pp. 4345-4346, 1995.

[79]: C. GraziaBezzu," A Spirobifluorene-Based Polymer of Intrinsic Microporosity with Improved Performance for Gas Separation", Advanced Materials, 2012.

[80] : M. Xiaohua and P. Ingo, " A novel intrinsically microporous ladder polymer and copolymers derived from 1,1',2,2'-tetrahydroxytetraphenylethylene for membrane-based gas separation", RCS Publishing, 1-3, 2013.

[81] **:**Y. Rogan et al," A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations", J. Mater. Chem .A, 2, 4874-4877, 2014.

[82] :M. Carta et al, " Gas Permeability of Hexaphenylbenzene Based Polymers of Intrinsic Microporosity", ACS publications, Novembre 2014.

[83] : C. R. Mason et al, "Enhancement of CO2 Affinity in a Polymer of Intrinsic Microporosity by Amine Modification", ACS publications, 166-28,6p, janvier 2014.

[84] : C. R. Mason et al, " Polymer of Intrinsic Microporosity Incorporating Thioamide Functionality: Preparation and Gas Transport Properties" ACS Publications, 2011.