



**HAL**  
open science

# Méthodes d'intelligence artificielle appliquées au procédé d'extrusion réactive pour la formulation de matériaux polymères et le recyclage

Fanny Casteran

► **To cite this version:**

Fanny Casteran. Méthodes d'intelligence artificielle appliquées au procédé d'extrusion réactive pour la formulation de matériaux polymères et le recyclage. Polymères. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSE1046 . tel-04544735

**HAL Id: tel-04544735**

**<https://theses.hal.science/tel-04544735>**

Submitted on 13 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2022LYSE1046

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de

**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N°34 Matériaux**

**Spécialité de doctorat** : Matériaux polymères

Soutenue à huis clos le 24/03/2022 par :

**Fanny CASTERAN**

---

### **Méthodes d'intelligence artificielle appliquées au procédé d'extrusion réactive pour la formulation de matériaux polymères et le recyclage**

---

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup>	ABISSET-CHAVANNE Emmanuelle	Professeure	ENSAM Bordeaux	Rapporteure
M <sup>me</sup>	BARASINSKI Anaïs	Maître de Conférences	Université de Pau	Rapporteure
M.	FULCHIRON René	Professeur	Université Lyon 1	Examineur
M.	LHOST Olivier	Docteur	TotalEnergies	Examineur
M.	CASSAGNAU Philippe	Professeur	Université Lyon 1	Directeur de thèse
M.	CHINESTA Francisco	Professeur	ENSAM Paris	Co-Directeur de thèse
M <sup>me</sup>	BOUNOR-LEGARE Véronique	Directrice de recherche CNRS	Université Lyon 1	Invitée



## Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	Mme Céline BROCHIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

### COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche En Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART

### COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Directeur : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique de Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physique et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI



*« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »*

Marie Curie

*A mes parents et mes sœurs,*

*A mes grands-parents*

*A mes amis et proches,*



# Abstract

---

## **Artificial intelligence methods applied to the reactive extrusion process for polymer material formulation and recycling**

The objective of this work is the use of Machine Learning methods for modelling the reactive extrusion process. Existing models of this process necessarily contain simplifications due to the numerous coupled phenomena involved and therefore have limitations. Three reactive systems were studied. The first one is based on the dispersion of a thermosetting phase cross-linked *in situ* in a polypropylene matrix. This thermosetting phase is composed of an epoxy and a hardener and, with the addition of a compatibiliser, improves the mechanical properties of the polypropylene. The second system consists of the dispersion of functional oligomers cross-linked *in situ* in a polypropylene matrix. These are polyethylene oligomers grafted with maleic anhydride, forming a network with a triamine or a diol. The third system consists of high-density polyethylene and ultra-high molecular weight polyethylene degradation by extrusion at very high temperatures ( $T \approx 400$  °C) for recycling applications. The second part of this study consists of the addition of maleic anhydride during this process to functionalise the polyethylene. For each system, different process conditions and formulations were tested, leading to data sets. Different Machine Learning algorithms were applied to these data to create predictive models of the measured parameters. They were able to predict various measured process parameters (temperatures, pressure, torque, engine power), and in most cases, performed better than the commercial corotating twin-screw extrusion simulation software Ludovic®. A hybrid modelling method, based on Ludovic® and using Machine Learning to model a correction to the simulation, was applied to the second system and produced accurate results. These Machine Learning methods were also used to predict specific properties of the final materials, such as the mechanical properties of thermoset reinforced polypropylene (Young's modulus, yield stress, strain at break and impact resistance), as well as the molar mass and final viscosity of the degraded polyethylenes and their grafted maleic anhydride content.

**Keywords:** Reactive extrusion, Simulation, Machine learning



# Résumé

---

## Méthodes d'intelligence artificielle appliquées au procédé d'extrusion réactive pour formulation de matériaux polymères et le recyclage

L'objectif de ces travaux est l'utilisation de méthodes de Machine Learning pour la modélisation du procédé d'extrusion réactive. Les modèles existants de ce procédé comportent nécessairement des simplifications dues aux nombreux phénomènes couplés impliqués, et donc des limitations. Trois systèmes réactifs ont été étudiés. Le premier est basé sur la dispersion d'une phase thermodurcissable réticulée *in situ* dans une matrice polypropylène. Cette phase thermodurcissable est composée d'un époxy et d'un durcisseur, et, avec l'ajout d'un compatibilisant, permet d'améliorer les propriétés mécaniques du polypropylène. Le second est une étude de la dispersion d'une phase constituée d'oligomères fonctionnels réticulés *in situ* dans une matrice polypropylène. Il s'agit d'oligomères de polyéthylène greffés avec de l'anhydride maléique, formant un réseau avec une triamine ou un diol. Le troisième système consiste en la dégradation de polyéthylène haute densité et de polyéthylène à très haute masse molaire par extrusion à très hautes températures ( $T \approx 400$  °C) pour des applications au recyclage. Une seconde partie de cette étude concerne l'ajout d'anhydride maléique durant ce procédé afin de fonctionnaliser le polyéthylène. Pour chaque système, différentes conditions de procédé et formulations ont été testées, conduisant à des jeux de données. Différents algorithmes de Machine Learning ont été appliqués à ces données afin de créer des modèles prédictifs des différents paramètres mesurés. Ils ont ainsi pu prédire différents paramètres de procédés mesurés en ligne (températures, pression, couple, puissance moteur), et dans la plupart des cas, ont donné des meilleurs résultats que Ludovic®, un logiciel commercial de simulation d'extrusion bi-vis corotatives. Une méthode de modélisation hybride, se basant sur Ludovic® et utilisant le Machine Learning pour modéliser une correction du modèle, a été appliquée au second système et a permis d'obtenir des résultats précis. Ces méthodes de Machine Learning ont également permis de prédire certaines propriétés des matériaux finaux, telles que les propriétés mécaniques du polypropylène renforcé par une phase thermodurcissable (module d'Young, contraintes seuil et à la rupture, déformation à la rupture et résistance aux chocs), ou encore la masse molaire et viscosité finale des polyéthylènes dégradés ainsi que leur taux d'anhydride maléique greffé.

**Mots-clés :** Extrusion réactive, Simulation, Machine Learning

# Remerciements

---

Cette thèse n'aurait pas été la même sans la contribution et la présence de nombreuses personnes, et je me dois de les remercier.

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à M<sup>me</sup> Emanuelle Abisset-Chavanne, M<sup>me</sup> Anaïs Barasinski, M. Olivier Lhost et M. René Fulchiron pour avoir accepté de prendre part à mon jury de thèse.

Je voudrais ensuite remercier Philippe Cassagnau, mon directeur de thèse, pour sa confiance, son expertise, et sa bienveillance. Egalement mon co-directeur de thèse, Paco Chinesta, pour son enthousiasme et sa gentillesse, je suis reconnaissante d'avoir pu collaborer avec des personnes avec une telle expérience.

Merci également à Véronique Bounor-Legaré pour son aide sur les aspects chimiques notamment. Plus généralement, merci à l'ensemble du personnel du laboratoire IMP pour leur aide et leur disponibilité, notamment à Pierre pour son expertise en microscopie, et particulièrement à Karim pour les journées d'extrusion en sa compagnie, pour ses compétences, mais aussi pour les bons moments partagés.

Je souhaite aussi remercier les membres du laboratoire PIMM avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer. Je pense notamment à Ruben et Clara, et aussi Nicolas que je tiens à remercier pour sa disponibilité, sa pédagogie et son accueil ainsi que celui de toute l'équipe lors de mon séjour à l'ENSAM.

Je ne pourrais ensuite jamais assez remercier l'ensemble des doctorants/post-doctorants de l'IMP pour l'ambiance et l'entraide. Merci évidemment aux membres du bureau 426 qui ont été un soutien au quotidien, Chloé, Cindy et Clémence pour les conversations girly à rallonge, également à Amine parti un peu trop tôt du labo, et puis à Hussein, Alexane, Gabriela et Bruno, cette fois mon abandon sera légèrement plus long... Merci aussi bien sûr à Mo, et à tous les autres qui ont rendu cette thèse plus agréable: Raphaël, Thomas, Bennedetta, Yoanh, Kilian, Alex, Olivier, Félix, Mathilde, Euphrasie, Martin, Büsra, Léa, Clémentine, Charlotte, Cyrielle, Renaud, Benoît, Hubert, Thibaut, Mathieu, Laura, Benjamin, Manon, Aileen, Claire, Noémie, Anatole, Florian, Luisa, Clément, Antoine, Mathurin, Baptiste, Théo, Alexandre, Jules, Fadoua, Catia, Liliana, Maeva, Rania, Pauline, Aurore et Chloé.

Enfin, je n'aurais pas assez de mot pour remercier mes parents, qui m'ont toujours soutenue dans mes choix, même lorsque je m'éloignais d'eux. Merci à mes sœurs, Anaïs et Léa, que j'aime de tout mon cœur. Merci à mes amis du sud-ouest, Carole, Christophe, Claire, Clémentine, Coralie, Damien, Simon, Nicolas, Elodie et Clément, sans qui la vie serait bien moins belle, merci à Ophélie et Sylvain et aux autres copains de Nancy.

Finalement, merci à Thomas, pour son soutien inconditionnel.



# Nomenclature

---

a	Paramètre de la loi de Carreau-Yasuda
AM / MA	Anhydride Maléique / Maleic Anhydride
CFD	Dynamique des fluides computationnelle - Computational Fluid Dynamics
C <sub>HCl</sub>	Concentration de la solution de HCl
C <sub>KOH</sub>	Concentration de la solution de KOH
Code2Vect	Méthode de ML « Code to Vector »
D	Diamètre de vis (mm)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité - Density Functionnal Theory
DMA	Analyse mécanique dynamique - Dynamic Mechanical Analysis
DMD	Dynamic Mode Decomposition
DTS	Distribution de Temps de Séjour
E <sub>a</sub>	Energie d'activation (J.mol <sup>-1</sup> )
EVA	Ethylène Vinyl Acétate
G'	Module élastique (Pa)
G''	Module de perte (Pa)
GC	Contribution de groupe - Group Contribution
Ge	Module élastique à l'équilibre (Pa)
GPR	Régression par processus gaussien - Gaussian Regression Process
HDPE	Polyéthylène à haute densité - High Density Polyethylene
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance - High Performance Liquid Chromatography
IA / AI	Intelligence Artificielle / Artificial Intelligence
iDMD	incremental Dynamic Mode Decomposition
L	Longueur de vis (mm)
LLDPE	Polyéthylène linéaire de faible densité - Linear Low Density Polyethylene
M	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
m	Paramètre de la loi de Carreau-Yasuda
m <sub>0</sub>	Masse initiale de PE-g-MA dosé
MaskIn	Paramètre booléen indiquant l'appartenance aux données d'entraînement ou de test
MFI	Indice d'écoulement à l'état fondu - Melt Flowrate Index
ML	Machine Learning
Mn	Masse molaire moyenne en nombre (g.mol <sup>-1</sup> )
Mw	Masse molaire moyenne en poids (g.mol <sup>-1</sup> )
N	Vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse (rpm)
NBDA	Norbornane diamine
NN	Réseaux de Neurones - Neural Networks
ω	Fréquence angulaire (rad.s <sup>-1</sup> )
P	Pression (bar)

PA	Polyamide
PCA	Analyse de composant principal - Principal Component Analysis
PE	Polyéthylène
$P_e$	Pression en filière de l'extrudeuse (bar)
PE-g-MA	Polyéthylène greffé Anhydride Maléique
PGD	Proper Generalised Decomposition
PLA	Acide polylactique
PMMA	Polyméthyl Metacrylate
PP	Polypropylène
PP-g-MA	Polypropylène greffé Anhydride Maléique
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
QoI	Quantités d'intérêt - Quantities of Interest
RCPA	Réacteur Continu Parfaitement Agité
RMSE	Erreur quadratique moyenne - Root Mean Squared Error
rpm	Rotations par minute
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique - Steric Exclusion Chromatography
SEM	Microscopie électronique à balayage - Scanning Electron Microscopy
SME	Energie mécanique spécifique - Specific Mechanical Energy
SoP	Jeu de données - Set of Points
sPGD	sparse Proper Generalized Decomposition
SVM	Support Vector Machine
SVR	Support Vector Machine Regression
T	Température (°C)
$\tan(\delta)$	Facteur d'amortissement $G''/G'$ (%)
$T_c$	Température au centre de l'extrudeuse (°C)
$T_e$	Température de sortie de l'extrudeuse (°C)
$T_{\text{fusion}}$	Température de Fusion (°C)
$T_g$	Température de transition vitreuse (°C)
$t_{\text{gel}}$	Temps de gel (s)
$T_{\text{max}}$	Température de consigne des blocs centraux de l'extrudeuse (°C)
TPV	Thermoplastiques vulcanisés
$T_{\text{ref}}$	Température de référence (°C)
TS	Thermodurcissable - Thermoset
$T_\alpha$	Température de relaxation (°C)
UHMWPE	Polyéthylène à très haute masse molaire - Ultra High Molecular Weight Polyethylene
$V_{e,\text{KOH}}$	Volume de solution de KOH ajouté en excès
$V_{\text{eq}}$	Volume équivalent calculé par dosage retour
$V_{\text{HCl}}$	Volume de solution de HCl ajouté à l'équivalence
VOC	Composés Organiques Volatils - Volatile Organic Compounds
$\dot{w}/Q$	Débit massique de sortie de l'extrudeuse (kg/h)
wt%	Pourcentage massique

$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement ( $s^{-1}$ )
$\eta$	Viscosité intrinsèque (Pa.s)
$\eta_0$	Viscosité Intrinsèque à faible cisaillement (Pa.s)
$\lambda$	Temps de relaxation, paramètre de la loi de Carreau-Yasuda (s)
$\phi$	Pourcentage massique de phase dispersée (wt%)



# Table des Matières

---

Remerciements.....	9
Abstract.....	7
Résumé .....	8
Nomenclature.....	11
Introduction Générale.....	19

## Chapitre I : Étude Bibliographique ..... 25

I. Introduction.....	27
II. Modélisation du procédé d'extrusion réactive .....	29
II.1. Approche génie chimique.....	30
II.2. Approche mécanique des milieux continus.....	33
II.3. Le logiciel Ludovic® : une simulation 1D modulable .....	35
II.4. Approches combinatoires .....	41
II.5. Limitations des simulations théoriques.....	43
III. Machine Learning et mise en œuvre des polymères .....	44
III.1. Différentes méthodes de Machine Learning .....	45
III.2. Exemples d'application de méthodes de Machine Learning à la conception de matériaux polymères .....	50
III.3. Avantages et limitations de l'utilisation de techniques de Machine Learning .....	55
Conclusion.....	57
Références.....	59

## Chapitre II : Matériaux et Procédés Expérimentaux..... 65

I. Introduction.....	67
II. Matériaux et réactions chimiques.....	67
II.1. Résines thermodurcissables dispersées (Chapitre III) .....	67
II.2. Réseaux d'oligomères dispersés (Chapitre IV).....	70
II.3. Dégradation de polyéthylène et greffage d'anhydride maléique (Chapitre V).....	73
III. Extrudeuses .....	76
III.1. Dispersion par extrusion réactive d'une phase thermodurcissable (Chapitre III).....	76
III.2. Dispersion par extrusion réactive de réseaux d'oligomères (Chapitre IV) .....	77
III.3. Dégradation et fonctionnalisation de PE par extrusion réactive (Chapitre V) .....	78
Conclusion.....	79
Références.....	80



## Chapitre III : Renforcement mécanique de polypropylène par dispersion d'une phase

thermodurcissable réticulée in situ. ....	81
I. Introduction.....	84
I.1. Data-Driven Modeling.....	85
I.2. Reactive Polymers Processing .....	87
I.3. Objectives of the Study .....	89
II. Modeling .....	90
II.1. From Linear to Nonlinear Regression.....	90
II.2. Code2Vect .....	92
II.3. iDMD, Support Vector Regression, and Neural Networks.....	93
III. Experiments.....	94
III.1. Materials .....	94
III.2. Methods.....	97
IV. Data-Driven Modeling: Comparing Different Machine Learning Techniques .....	98
V. Data-Driven Process Modeling .....	102
Conclusion.....	106
References.....	107

## Chapitre IV : Dispersion de réseaux d'oligomères fonctionnalisés réticulés in situ dans

une matrice polypropylène par extrusion réactive.....	109
I. Introduction.....	112
II. Materials and Methods .....	114
II.1. Materials .....	114
II.2. Process .....	117
II.3. Characterizations.....	119
III. Modelling and Machine Learning.....	120
III.1. Simulation .....	120
III.2. Machine learning techniques .....	123
IV. Results and discussion.....	126
IV.1. Kinetics study.....	126
IV.2. Morphologies .....	127
IV.3. Mechanical tests .....	129
IV.4. Results: Ludovic® vs experiments .....	130
IV.5. Machine learning .....	133
Conclusion.....	139
References.....	141

## Chapitre V Partie A: Modélisation guide par les données du recyclage de polyéthylène

à haute température.....	143
I. Introduction.....	146
II. Experimental section.....	149
II.1. Materials and extrusion .....	149
II.2. Characterisations .....	151
II.3. Theoretical methodologies.....	151
III. Modelling and Machine Learning.....	155
III.1. Simulation .....	155
III.2. Machine Learning .....	157
IV. Results and discussion.....	162
IV.1. Comparison of estimated and measured viscosities.....	162
IV.2. Molecular weight distribution .....	163
IV.3. Ludovic® Simulation.....	165
IV.4. Data-based modelling .....	167
Conclusion.....	172
References.....	174

## Chapitre V Partie B: Greffage d'anhydride maléique sur polyéthylène par extrusion bi-

vis à haute température.....	175
I. Introduction.....	177
II. Materials and Methods .....	178
II.1. Materials .....	178
II.2. Grafting mechanisms .....	179
II.3. Extrusion.....	180
II.4. Maleic anhydride titration.....	180
II.5. Molecular weight distribution .....	181
II.6. Modelisation by Machine Learning.....	182
III. Results and discussion.....	183
III.1. Molecular weight.....	183
III.2. Maleic anhydride grafting .....	184
III.3. Data-based modelling .....	186
Conclusion.....	188
References.....	189
Conclusion générale.....	191
Annexes .....	197



# Introduction Générale

---

L'extrusion réactive est désormais considérée comme un procédé continu et efficace de polymérisation en masse et/ou de modification chimique des polymères. En particulier, les extrudeuses à double vis co-interpénétrées se sont avérées être une technologie efficace et une solution économique pour la formulation réactive des polymères thermoplastiques.

Les avantages de ce procédé sont nombreux [1–6]. D'une part, il permet des réactions de polymérisation ou de modifications chimiques en voie fondu, sans nécessiter d'utilisation de solvants et donc d'étape supplémentaire de séparation. De plus et si besoin, l'extrusion est également un moyen efficace de dévolatilisation pour l'élimination effective des monomères résiduels, des sous-produits de réaction ou plus globalement des composés organiques volatiles (COV). C'est également un procédé rapide et continu, permettant des productions de quelques kg/h à la tonne/h, ce qui présente un avantage industriel en comparaison avec des réacteurs batch par exemple. L'extrudeuse constitue de plus un réacteur très modulable. De nombreux paramètres, tels que le profil de vis, le débit, la vitesse de rotation des vis ou encore la température, peuvent en effet être modifiés et potentiellement optimisés, permettant le traitement de formulations complexes (charge, plastifiant, etc.).

Cependant, l'extrusion réactive présente également certains inconvénients, qui sont en fait les contreparties de ses principaux avantages. D'abord, la viscosité élevée des polymères fondus entraîne nécessairement une forte dissipation visqueuse, et par conséquent, le développement de réactions secondaires (dégradation thermique, par exemple). Ensuite, les temps de résidences étant courts, uniquement des réactions rapides peuvent avoir lieu. Finalement, l'extrusion réactive est un procédé très complexe impliquant de nombreux phénomènes couplés (transferts de masse et d'énergie, dissipation visqueuse, avancement de réaction, etc.). Par conséquent, le contrôle et la modélisation d'un tel procédé peut s'avérer difficile. Le changement d'échelle, du laboratoire (quelques kg/h) aux extrudeuses industrielles (quelques tonnes/h), reste également un défi considérable.

L'extrusion réactive a donc fait l'objet de nombreuses publications scientifiques ces trente dernières années. Le dernier ouvrage « *Extrusion réactive, Des aspects fondamentaux aux développements industriels* » [5] publié récemment sur cette thématique donne un aperçu complet sur les verrous scientifiques, technologiques et industriels qui sont toujours en cours de développement. Le procédé d'extrusion réactive est de plus une réalité industrielle dont les développements sont souvent freinés par la difficulté d'établir une simulation du procédé, en vue de son contrôle au sens de boucle de contrôle, sur la base de modèles prédictifs. En effet, les chercheurs conçoivent généralement une modélisation basée uniquement sur des lois physiques (lois d'écoulement, rhéologie, transferts thermiques) ou de cinétiques chimiques prédictives. Ce principe de modélisation est celui du logiciel Ludovic® dont la simulation 1D des écoulements permet de prédire les paramètres essentiels du procédé (temps de séjour, gradient de cisaillement, pression, température, état d'avancement de la réaction). Cette simulation peut être qualifiée de déterministe bien que, paradoxalement, de nombreuses hypothèses simplificatrices soient faites (écoulement 1D, milieu réactionnel homogène, comportement « pseudo-newtonien »). Toutefois le logiciel Ludovic® est un outil de simulation qui a fait ses preuves, mais est-il toujours adapté à des formulations de plus en plus complexes ?

En d'autres termes, ce déterminisme dans la modélisation du procédé d'extrusion réactive est-il encore judicieux alors que nous basculons irrémédiablement vers un monde tout numérique avec le développement des méthodes d'intelligence artificielle ? De l'avis des industriels, l'industrie 4.0 a besoin d'un changement de paradigme dans la description des formulations et de leur mise en œuvre et/ou en forme dans des procédés mêmes usuels (extrusion, injection par exemple). En effet, le choix des données à recueillir, celles qui décrivent par exemple l'état rhéologique de la formulation dans le procédé d'élaboration, nécessite une expertise forte et mature compte tenu de la grande complexité de ces formulations. De plus rappelons que nous sommes dans des milieux bien souvent non homogènes en termes de viscosité et de concentrations molaires des réactifs qui de plus évoluent et réagissent dans des conditions de températures élevées. En fait, les données ne sont pas seulement

des données au sens de bits, car, grâce à leur traitement par un chercheur, ces données deviennent des informations pour finalement établir des connaissances scientifiques. La simulation peut-elle procéder directement à partir des données en contournant la nécessité d'établir un modèle constitutif au sens prédictif du terme comme l'intègre le logiciel Ludovic® ? A priori oui, mais les équations de conservation sont, bien sûr, maintenues, tandis que l'effort pour établir les expressions mathématiques des équations constitutives (trop) complexes est allégé. En d'autres termes, les méthodes de l'intelligence artificielle peuvent contribuer à une nouvelle approche du procédé d'extrusion sur la base de données, c'est-à-dire sur la base d'un certain nombre d'expériences.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de développer et d'appliquer des méthodes d'intelligence artificielle pour contrôler le procédé d'extrusion réactive au sens de définir les conditions opératoires permettant d'obtenir une propriété cible du matériau final. Nous sommes en fait dans une approche de Machine Learning. Pour mener à bien nos travaux, nous avons étudié trois systèmes réactifs différents :

- Le premier a été développé dans le cadre du laboratoire commun avec la société Hutchison. L'objectif était de renforcer un polypropylène par la synthèse *in situ* d'une phase thermodurcissable [7]. Ce premier système a été retenu car nous avons à notre disposition un grand nombre d'expériences qui avaient été réalisées au laboratoire avant le début même de nos travaux de thèse. C'est le *Chapitre III* de ce manuscrit.

- Le deuxième système a été développé spécifiquement pour notre étude (*Chapitre IV*). Il s'agit toujours de la synthèse *in situ* d'une phase dispersée dans une matrice polypropylène. Ici la phase dispersée est synthétisée à partir de la réticulation d'un oligomère de polyéthylène greffé anhydride maléique avec l'ajout d'une triamine ou d'un polyol. De par son comportement, cette phase dispersée peut être assimilée à un vitrimère.

- Enfin le troisième système étudié porte sur la dégradation de polyoléfines dans des conditions extrêmes de températures ( $T \approx 400^\circ\text{C}$ ) ainsi que de leur fonctionnalisation dans ces conditions. C'est le *Chapitre V* qui décrit cette nouvelle voie originale pour le recyclage des polyoléfines.

À noter que le procédé d'extrusion réactive utilisé pour l'ensemble de ces travaux est décrit dans le *Chapitre II*.

Ces trois systèmes réactifs retenus constituent des systèmes complexes d'étude. Il est en effet totalement illusoire de décrire une cinétique chimique précise du fait des conditions opératoires conduisant à des réactions secondaires et des conditions non homogènes en termes de concentration et de viscosité du polymère et des réactifs.

*Cette étude a été réalisée dans le cadre de l'ANR DATABEST coordonnée par le Professeur Chinesta.*



## Références

- [1] M. Lambla, Reactive extrusion: A new tool for the diversification of polymeric materials, *Macromol. Symp.* 83 (1994) 37–48.
- [2] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects, *Int. Polym. Process.* 22 (2007) 218–258.
- [3] J.M. Raquez, R. Narayan, P. Dubois, Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 447–470.
- [4] G. Beyer, C. Hopman, *Reactive Extrusion: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2018.
- [5] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, B. Vergnes, *Extrusion réactive, des aspects fondamentaux aux développements industriels*, Lavoisier, Paris, 2020.
- [6] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, B. Vergnes, Experimental and modelling aspects of the reactive extrusion process, in: Lavoisier, *Mechanics & Industry*, 2020.
- [7] N. Garois, P. Sonntag, G. Martin, M. Vatan, J. Drouvroy, Procédé de préparation d'une composition thermoplastique renforcée et réactive, cette composition et son utilisation., FR2963624-B1, 2014.

# Chapitre I

---

## Étude Bibliographique

# Table des matières

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>27</b>
<b>II.</b>	<b>Modélisation du procédé d'extrusion réactive .....</b>	<b>29</b>
II.1.	Approche génie chimique.....	30
II.2.	Approche mécanique des milieux continus.....	33
II.2.1	Approches 3D .....	34
II.2.2	Approches simplifiées 1D ou 2D .....	35
II.3.	Le logiciel Ludovic® : une simulation 1D modulable .....	35
II.3.1	Description du fonctionnement de Ludovic® .....	35
II.3.2	Applications du logiciel Ludovic® à l'extrusion réactive.....	37
II.4.	Approches combinatoires.....	41
II.5.	Limitations des simulations théoriques.....	43
<b>III.</b>	<b>Machine Learning et mise en œuvre des polymères.....</b>	<b>44</b>
III.1.	Différentes méthodes de Machine Learning .....	45
III.1.1	Apprentissage supervisé .....	45
III.1.2	Apprentissage non supervisé .....	47
III.1.3	Autres techniques.....	48
III.2.	Exemples d'application de méthodes de Machine Learning à la conception de matériaux polymères.....	50
III.2.1	Relations structure/propriétés et découvertes de nouveaux matériaux .....	50
III.2.2	Relations procédé/propriétés des matériaux polymères .....	53
III.3.	Avantages et limitations de l'utilisation de techniques de Machine Learning .....	55
	<b>Conclusion.....</b>	<b>57</b>
	<b>Références .....</b>	<b>59</b>

## I. Introduction

Basé sur le principe ancien de la vis sans fin d'Archimède, le procédé d'extrusion compte aujourd'hui d'innombrables applications industrielles et trouve continuellement de nouvelles utilités. Au départ, utilisée pour des applications alimentaires, l'extrusion a rapidement trouvé des applications dans le domaine des matériaux polymères, d'abord pour leur mise en œuvre et formulation. L'extrusion réactive, consistant en l'utilisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique, s'est ensuite grandement répandue, et a constitué une innovation majeure de ces dernières décennies pour le domaine de la chimie des matériaux. Les capacités de l'extrudeuse en termes de mélange en continu de systèmes hautement visqueux à hautes températures sont effectivement particulièrement adaptées pour ce type d'application. Comme évoqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, les avantages du choix de ce procédé sont nombreux et permettent un éventail très large de formulations et de réactions [1–6].

D'abord, l'extrusion réactive peut être utilisée comme un moyen de polymérisation en masse, on peut notamment mentionner la polymérisation par ouverture de cycle, particulièrement adaptée au procédé d'extrusion réactive, celui-ci permettant en effet des taux de conversion élevés sur des durées très courtes et avec un bon contrôle de la réaction. On peut par exemple citer la synthèse de polyesters aliphatiques, dont notamment les poly( $\epsilon$ -caprolactame) et les polylactides (PLAs) [7–10].

La fonctionnalisation et le greffage de polymères sont également un exemple important d'application de l'extrusion réactive. On peut ainsi fonctionnaliser des systèmes apolaires ou ajuster la fonctionnalité de systèmes polaires pour des applications spécifiques. La revue de *Moad* [11] décrit notamment un grand nombre de possibilités de fonctionnalisation des polyoléfinés. Ces polymères fonctionnalisés sont souvent utilisés pour améliorer la compatibilité et l'adhésion de mélanges polymères, par mélanges réactifs par exemple [12,13].

Ce procédé permet également la formulation d'une grande diversité de matériaux. On peut d'une part citer la synthèse *in situ* de nanocomposites hybrides organiques-inorganiques [14], qui

permettent la dispersion nanométrique de charges inorganiques dans une matrice organique. Cette méthode permet une bonne compatibilité entre les phases, tout en évitant la manipulation de charges nanométriques qui peut être délicate. Des composites PP/TiO<sub>2</sub> pour des applications antibactériennes, PA/SiO<sub>2</sub> pour des propriétés ignifuges, ou encore PVDF/SiO<sub>2</sub> permettant une conductivité protonique peuvent par exemple être formés via ce procédé [5]. Les thermoplastiques vulcanisés (TPV) sont d'autre part également un bon exemple de formulation prouvant la polyvalence du procédé extrusion réactive [15]. La complexité de ces formulations est due à leur composition qui implique différentes phases, charges et additifs, ainsi qu'à leur procédé d'élaboration [16]. Celui-ci induit en effet une étape de réticulation sous écoulement, conduisant notamment à une inversion de phase. Ces matériaux sont comparables en propriétés aux élastomères réticulés tout en conservant une facilité de mise en œuvre propre aux thermoplastiques, ce qui justifie leur intérêt. Ces propriétés dépendent cependant d'un grand nombre de facteurs. Elles nécessitent en particulier un bon contrôle de leur procédé d'élaboration, qui peut être apporté par le procédé d'extrusion.

Enfin, l'extrusion réactive est également largement utilisée pour répondre à des enjeux environnementaux. *Moad* [17] décrit par exemple un grand nombre de possibilités concernant la modification de l'amidon par ce procédé, permettant l'élaboration de matériaux biosourcés et/ou biodégradables. Elle trouve également de nombreuses applications pour le recyclage, pour modifier les propriétés des polymères dégradés lors de leur retraitement, ou encore pour compatibiliser des mélanges polymères, évitant des étapes supplémentaires de tri potentiellement coûteuses et difficiles à mettre en place [18–24].

Avec ces nombreuses applications, vient la question de la simulation de ces procédés, mais les procédés d'extrusion réactive impliquent de nombreux phénomènes couplés (transferts de masse et d'énergie, dissipation visqueuse, avancement de réaction, etc.). Par conséquent, leur modélisation et le changement d'échelle (*scale-up*) peuvent s'avérer difficiles.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux problématiques de simulation de l'extrusion réactive, et dresserons un état de l'art sur ces sujets. Dans un premier temps, les différentes voies de modélisation « classique », c'est-à-dire des simulations basées sur des modèles physiques, seront évoquées. Dans un second temps, nous étudierons les différentes voies possibles d'utilisation d'algorithmes de Machine Learning pour des applications au design et à la mise en œuvre des matériaux polymères.

## II. Modélisation du procédé d'extrusion réactive

Comme nous l'avons déjà souligné, l'extrusion, par ses nombreux aspects, est un procédé complexe. Premièrement, l'écoulement du matériau le long des vis n'est pas trivial. D'une part, la géométrie de l'espace entre les vis et le fourreau est telle qu'il est assez difficile de déterminer les flux de matière [25,26]. D'autre part, cet écoulement dépend notamment de la viscosité des matériaux, qui, dans le cas d'extrusion de polymères, est influencée par de nombreux paramètres. Il y a tout d'abord les phénomènes de fusion à prendre en compte, puis l'évolution de la viscosité avec la température ainsi qu'avec le cisaillement qui est induit par la rotation des vis. La température de la matière, non homogène, dépend elle-même de la température imposée par le fourreau, mais aussi des auto-échauffements induits par les phénomènes de dissipation visqueuse. Ceux-ci sont donc liés à la viscosité, au cisaillement, mais aussi au taux de remplissage des vis, qui lui-même varie en fonction des zones et induit des comportements sensiblement différents. L'accumulation de matière dans certaines zones, notamment en entrée de filière [27], peut également entrer en compte dans les résultats de l'extrusion (débit, épaisseur du jonc, propriétés du matériau...). Dans le cas de l'extrusion réactive, le procédé est encore complexifié. La cinétique de réaction, due notamment à la température et à la bonne dispersion des réactifs, modifie également la viscosité.

En résumé, l'extrusion réactive dépend de nombreux phénomènes couplés. Par conséquent, toute simulation de ce procédé nécessite des capacités de calculs conséquentes, ou de nombreuses simplifications. Depuis de nombreuses années, la simulation de procédé est cependant devenue

indispensable à l'industrie et la recherche. C'est en effet un outil incontournable de conception, d'optimisation et de compréhension des procédés. De nombreuses études ont par conséquent été menées ces dernières décennies, et différents modèles décrivant l'extrusion réactive ont été développés.

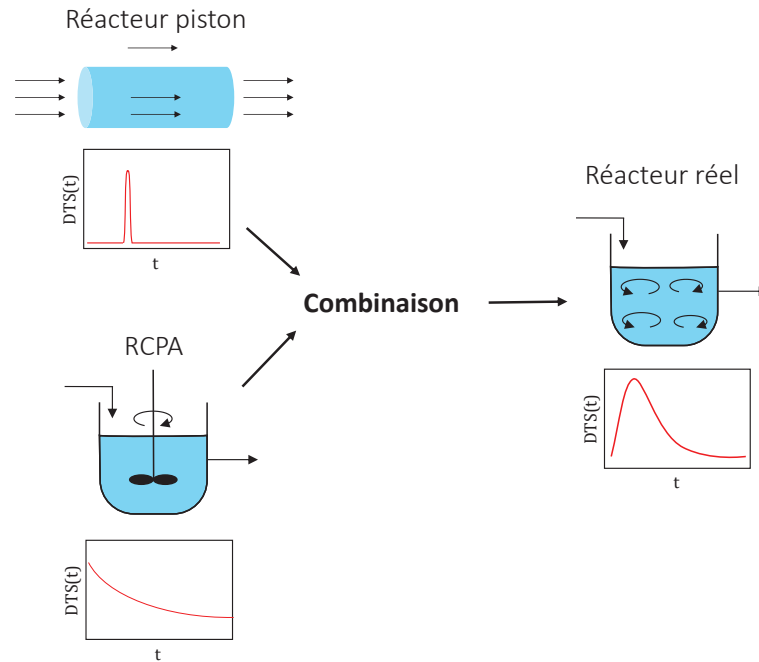
Les différents modèles créés suivent principalement deux grandes approches. La première est basée sur des procédés connus d'ingénierie chimique. Elle consiste en effet en la décomposition de l'extrudeuse en une série de réacteurs chimiques idéaux dont le fonctionnement est connu, permettant ainsi une simplification des calculs et une rapidité d'exécution. La deuxième principale approche étudiée consiste en la description du flux de matière par une approche plus ou moins simplifiée de mécanique des milieux continus. Ces deux approches seront décrites dans la suite, l'idée n'étant pas d'effectuer un état de l'art complet, mais de présenter une vue d'ensemble des différentes voies possibles de modélisation de l'extrusion réactive.

### II.1. Approche génie chimique

Cette approche consiste donc à modéliser l'extrudeuse par une série de réacteurs chimiques classiques, dont le nombre et la nature sont à déterminer. Elle a notamment été beaucoup employée dans un but de détermination de la distribution de temps de séjour (DTS). Le temps de séjour est en effet un paramètre très important de l'extrusion réactive. Il permet d'estimer l'avancement de la réaction, d'optimiser les propriétés finales du matériau, et dépend des paramètres du procédé (débits, vitesse de rotation des vis, ...). De nombreuses études ont par conséquent été menées et différentes techniques de mesure ont été développées [2,28–30]. La détermination de la DTS dans des réacteurs chimiques plus classiques est connue [31], et la combinaison de réacteurs chimiques idéaux pour représenter un réacteur réel est souvent utilisée. La **Figure I-1** représente cette idée selon laquelle la combinaison de réacteurs idéaux peut réussir à représenter un réacteur réel.

*Puaux et al.* [32] ont par exemple utilisé un modèle de dispersion axiale pour représenter la copolymérisation en masse de dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate à partir d'un mélange de

polyether diol et de 1,4-butanediol dans une extrudeuse bi-vis corotatives. Ce modèle, utilisé dans plusieurs études antérieures [30,33], assimile l'extrudeuse à un réacteur piston, et est basé sur le principe que la diffusion dans un réacteur tubulaire ne dépend que de la direction axiale et non de la direction radiale.

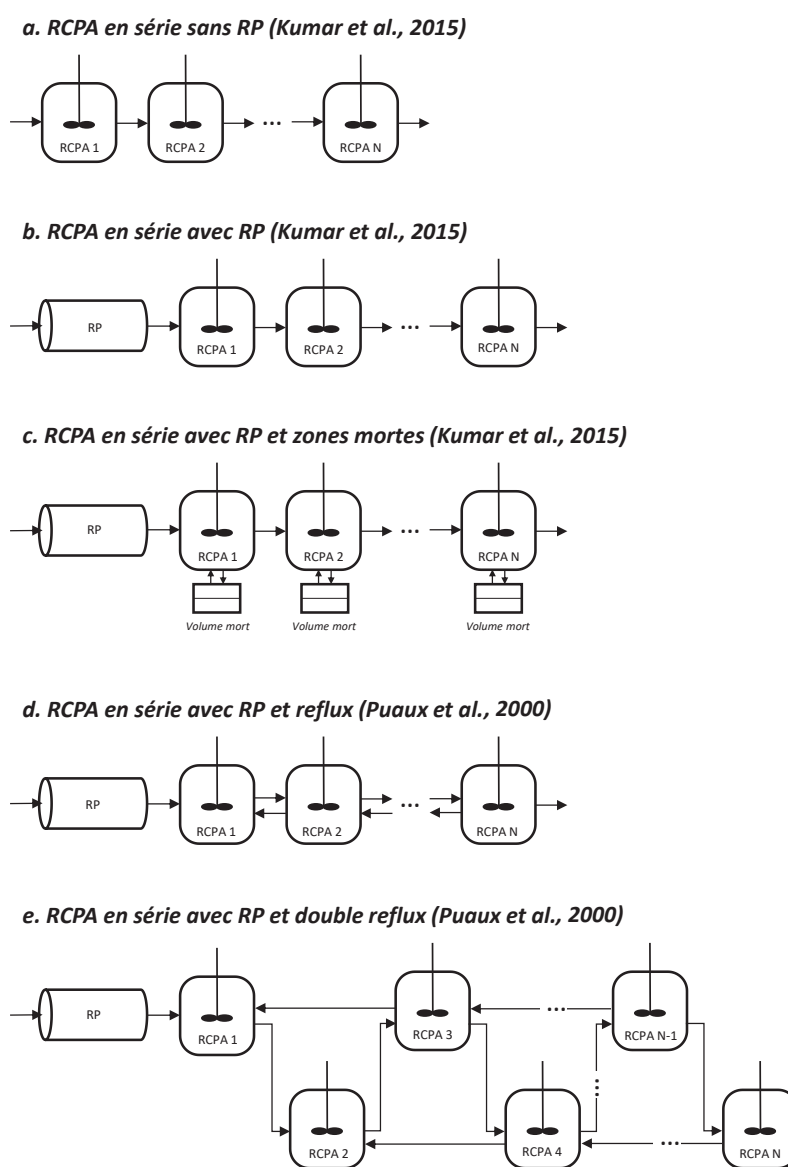


**Figure I-1.** Schéma représentant les distributions de temps de séjour pour un réacteur piston, un réacteur continu parfaitement agité (RCPA) et un réacteur réel [26]

*Kumar et al.* [34], effectuent quant à eux une comparaison de différents modèles avec des mesures expérimentales de DTS. Ces modèles sont représentés dans la **Figure I-2**. Le premier (a) assimile l'extrudeuse à une série de réacteurs continus parfaitement agités (RCPA), le second (b) combine une série de RCPA avec un réacteur piston, et le troisième (c) ajoute à ce dernier modèle des « zones mortes » permettant finalement une meilleure représentation de la DTS. De nombreuses autres techniques ont été testées, dont par exemple dans l'article de *Puaux et al.* [29] où le modèle (d) est composé d'un réacteur piston, suivi de plusieurs RCPA en série, mais cette fois avec un reflux entre ces derniers. Ce modèle est comparé à une autre méthode (e), consistant à représenter chaque vis par une série de RCPA interconnectés, comprenant également des reflux. Le premier modèle de cette étude a finalement donné les résultats les plus intéressants.



Il est donc possible d'estimer la DTS correspondant à une extrusion par des modèles assimilant l'extrudeuse à une série de réacteurs idéaux dont le comportement est connu. Cependant, ces modèles présentent un grand nombre de limitations. Cette approche n'est notamment pas compatible avec des opérations de contrôle de procédé, car elle permet des modélisations uniquement en régime permanent. Il a pourtant été remarqué que des irrégularités pouvaient être observées au cours de l'extrusion, et des modèles fonctionnant en régime non permanent sont donc nécessaires au contrôle du procédé.



**Figure I-2.** Schéma des modèles utilisés par *Kumar et al.* [34] et *Puaux et al.* [29].  
RCPA : Réacteur Continu Parfaitement Agité ; RP : Réacteur Piston

Des modèles similaires mais intégrant des équations différentielles permettant une simulation en régime non permanent ont donc été développés. Plusieurs approches sont possibles dans cette optique. *Ganzeveld et Janssen* ont notamment beaucoup étudié cette approche : En 1990, ils ont développé un modèle séparant l'extrudeuse en plusieurs chambres en forme de C constituant des réacteurs chimiques, pour des applications au *scale-up* d'extrusion bi-vis contre-rotatives [35]. Ces mêmes auteurs ont ensuite réutilisé ce principe pour l'adapter à la modélisation de la polymérisation de polyuréthanes dans le même type d'extrudeuse [25]. En 2001, *Janssen et al.* [36] décrivent un modèle constitué de plusieurs réacteurs pistons en 1D, en séparant les zones partiellement remplies des zones totalement remplies. Ce modèle s'est avéré relativement efficace, il a permis de prévoir des variations de taux de conversion dus à des variations dans les paramètres opératoires. Il s'est cependant montré incapable de simuler les oscillations de taux de conversion et de débit qui ont pu être observées, une amélioration du modèle a donc été effectuée par la suite [27].

La modélisation de l'extrusion réactive par cette approche de génie chimique trouve donc son intérêt dans sa simplicité et sa rapidité d'exécution, ce qui en fait une méthode particulièrement adaptée au contrôle de procédé. Cependant, cette méthode ne peut pas être prédictive car le choix du nombre, de la nature et des dimensions des réacteurs est basé sur des données expérimentales. Elle ne peut donc pas être utilisée pour des problématiques de design (de profil de vis par exemple). D'autre part, ces modèles ne prennent pas en compte un grand nombre de phénomènes, dont la dissipation visqueuse notamment. Les modèles basés sur la mécanique des milieux continus, abordés dans le paragraphe suivant, sont d'avantage adaptés à ce genre d'applications.

## II.2. Approche mécanique des milieux continus

Dans une démarche de simulation plus proche des mécanismes et phénomènes réels, l'approche de mécanique des milieux continus est basée sur une description locale du flux de matière. C'est une approche qui est donc plus précise et prédictive. Cependant, décrire avec précision un écoulement aussi complexe implique une puissance et un temps de calcul très conséquents.

### II.2.1 Approches 3D

Les études de ces écoulements en 3D impliquent donc certaines limitations. L'extrudeuse ne peut pas être modélisée dans sa totalité, mais les écoulements vont plutôt être étudiés sur chaque élément de vis. Ces éléments sont en général considérés totalement remplis, et les simulations ont lieu en régime permanent. Ce ne sont donc pas des méthodes adaptées au contrôle de procédé, mais plutôt destinées à des problématiques de design et d'optimisation. Ce type de simulation est en général effectué à l'aide de logiciels dédiés à la dynamique des fluides (CFD – *Computational Fluid Dynamics*). *Strutt et al.* [37] ont par exemple étudié la dégradation radicalaire du polypropylène dans un élément de vis d'une extrudeuse bi-vis corotatives autonettoyante. Ils ont pour cela utilisé le logiciel de CFD *FIDAP*, et considéré un flux non isotherme en régime permanent. Ils ont ainsi pu étudier l'évolution des caractéristiques de mélange dans cet élément de vis en fonction de la vitesse de rotation des vis, de la distribution en peroxyde, et du rapport pression sur débit d'écoulement. *Zhu et al.* [38,39] ont quant à eux étudié la polymérisation de  $\epsilon$ -caprolactone dans un élément de transport totalement rempli d'extrudeuse bi-vis corotatives. Ils ont pour cela utilisé le logiciel de CFD *FLUENT*, et se sont basés sur les phénomènes cinétiques et rhéo-cinétiques décrits par *Gimenez et al.* [40]. Ils ont ainsi pu étudier l'influence de la vitesse de rotation des vis, de la géométrie des éléments de vis et de l'avancement de la réaction en entrée d'élément sur la progression de la réaction de polymérisation. Plus tard, *Ortiz-Rodriguez et al.* [41] ont utilisé le logiciel de CFD *POLYFLOW* pour étudier le *scale-up* d'un procédé de dégradation de polypropylène initié par des peroxydes par extrusion bi-vis corotatives. Deux éléments de transport de dimensions différentes ont été modélisés, et les propriétés finales des matériaux en fonction des conditions de procédé ont pu être comparées. Plus récemment, *Sun et al.* [42] ont utilisé ce même logiciel de CFD pour étudier le procédé de réaction sol-gel pour préparer des nano composites PP/TiO<sub>2</sub> dans une extrudeuse bi-vis corotatives. Des simulations 3D d'extrusion réactive basées sur la méthode des éléments finis sont donc possibles et utiles pour étudier avec précision l'influence du procédé sur les caractéristiques du matériau et de l'écoulement. Cependant, une simulation représentant un profil de vis complet (de la

zone de fusion des matériaux jusqu'à la filière) par ces méthodes nécessiterait des puissances de calculs trop importantes.

### II.2.2 Approches simplifiées 1D ou 2D

Afin de contourner ces limitations, des simulations simplifiées, ne prenant en compte qu'une ou deux dimensions de l'espace ont été développées. White et son équipe ont notamment développé le logiciel « *Akro-Co-Twin Screw* » [43,44] basé sur une combinaison de simulations 2D représentant trois différentes zones : la zone de transport solide, la zone de fusion et la zone de transport en voie fondu. Différentes études ont également montré l'efficacité de ce modèle pour la simulation de procédés d'extrusion réactive [45–47], ainsi que pour la dévolatilisation [48].

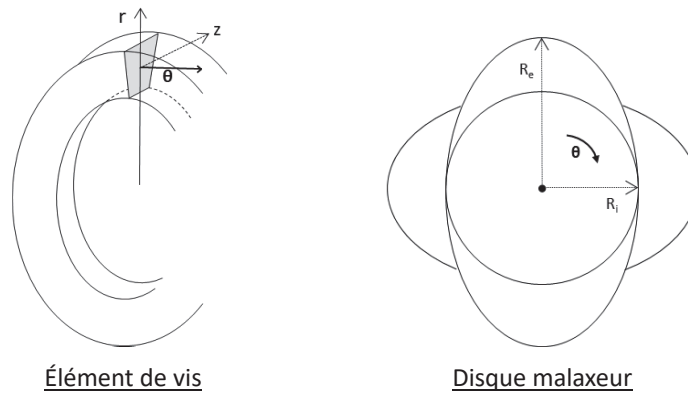
*Vergnes et al.* [49] ont, eux, développé un modèle capable de modéliser l'extrusion bi-vis corotatives en 1D. Le logiciel Ludovic® basé sur ce modèle a par la suite vu le jour. Les calculs étant ainsi beaucoup plus simplifiés, il est alors possible de modéliser l'extrudeuse dans sa globalité. La partie qui suit se concentre sur la description du fonctionnement de ce logiciel et quelques exemples d'application à l'extrusion réactive.

## II.3. Le logiciel Ludovic® : une simulation 1D modulable

### II.3.1 Description du fonctionnement de Ludovic®

Le modèle utilisé par le logiciel Ludovic® est donc basé sur la mécanique des milieux continus, mais de façon très simplifiée afin d'obtenir un logiciel global, rapide et prédictif. Les principales simplifications et hypothèses sont les suivantes : d'abord, la fusion du matériau étant rapide après le premier élément restrictif, elle est considérée comme instantanée dans cette simulation. Ensuite, des géométries particulières sont employées pour décrire l'écoulement dans le canal des vis, elles sont représentées par la **Figure I-3**. L'écoulement dans les éléments de vis suit un modèle en 1D en coordonnées cylindriques suivant un motif en forme de huit. La section du canal est considérée comme rectangulaire, d'épaisseur constante et perpendiculaire aux filets des vis. Les équations de Stokes sont alors résolues dans cette section. L'écoulement dans les éléments de type disques

malaxeurs est également représenté en 1D, considérant uniquement l'écoulement dans la direction  $\theta$ , périphérique à la vis.



**Figure I-3.** Représentation des géométries des éléments de vis considérés par le logiciel Ludovic®

L'écoulement est approximé comme localement Newtonien et isotherme. Néanmoins, la viscosité suit une loi dépendant de la température et du cisaillement définie par l'utilisateur (Carreau-Yasuda, loi puissance, ou loi utilisateur). Elle peut également être couplée à l'avancement de la réaction pour s'adapter à des procédés d'extrusion réactive. Les valeurs moyennes des propriétés de l'écoulement (température, viscosité, pression, cisaillement ...) peuvent alors être calculées dans chaque section. Cependant, le taux de remplissage des vis étant inconnu, il doit nécessairement être déduit par une procédure itérative telle que présentée dans la **Figure I-4**.

Une température arbitraire de sortie est renseignée par l'utilisateur et, prenant en compte les propriétés du matériau et les paramètres du procédé, les calculs sont effectués depuis la filière jusqu'à l'alimentation de l'extrudeuse, déterminant les propriétés de l'écoulement et le taux de remplissage. La température d'entrée calculée est ensuite comparée à la température réelle indiquée par l'utilisateur, et la simulation est alors modifiée en fonction jusqu'à ce que les températures correspondent.

L'un des désavantages de cette approche est qu'elle permet d'obtenir seulement une valeur moyenne du temps de résidence dans chaque section, la distribution de temps de séjour (DTS) n'est donc pas estimée. Pour pallier ce manque d'information, *Poulesquen et al.* [50,51] ont couplé le

modèle de Ludovic® à une approche de génie chimique, efficace pour l'estimation de la DTS. Ce modèle a par la suite été ajouté au logiciel commercial Ludovic®, et c'est sur ce principe que la DTS est aujourd'hui calculée.

Malgré ces nombreuses simplifications, de multiples études ont prouvé l'efficacité de ce modèle pour divers systèmes [28,52–57].

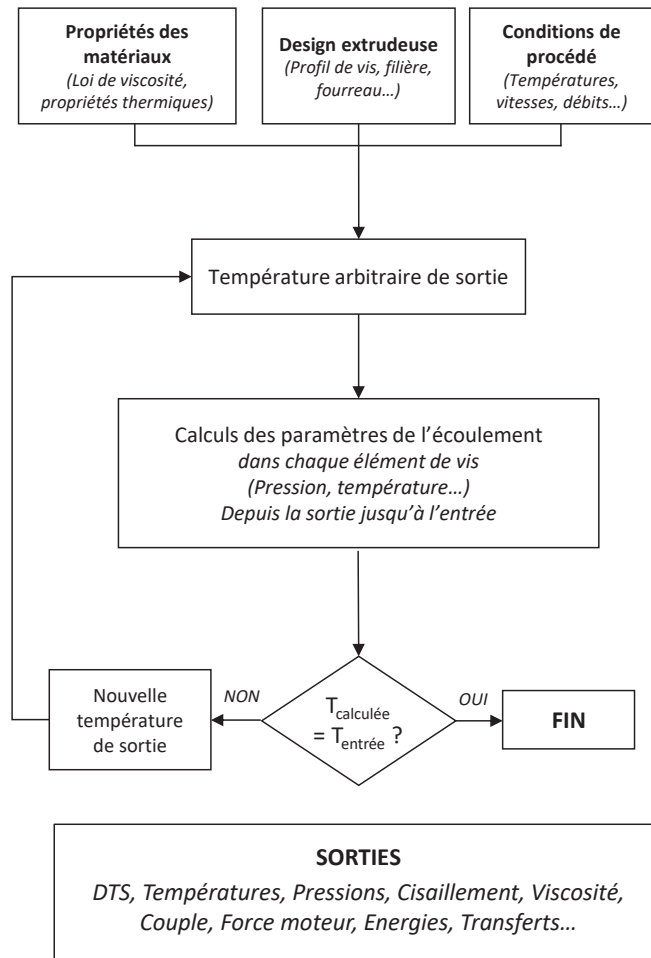


Figure I-4. Schéma de fonctionnement du logiciel Ludovic®

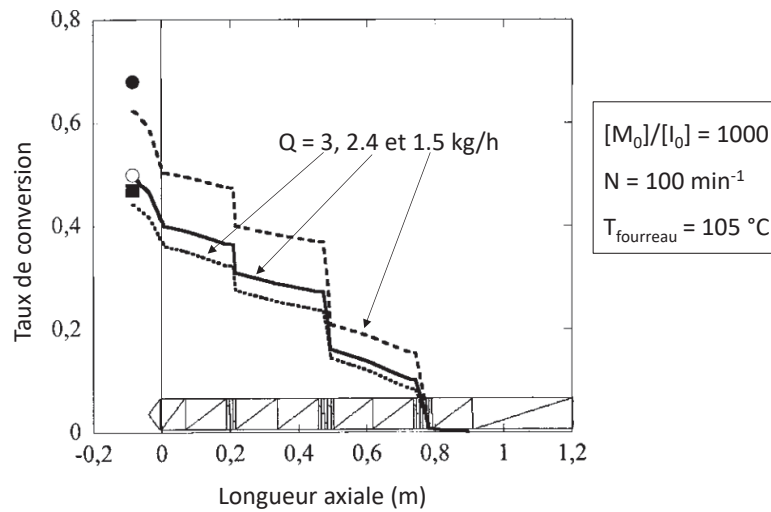
### II.3.2 Applications du logiciel Ludovic® à l'extrusion réactive

Bien que Ludovic® ait démontré son efficacité pour de multiples systèmes non réactifs, les systèmes réactifs imposent une complexité supplémentaire, à savoir la variation de la viscosité avec l'état d'avancement de la réaction. De nombreuses études ont cependant montré les possibilités d'application du logiciel à des procédés d'extrusion réactive.

*Vergnes et Berzin* [58] ont notamment effectué plusieurs études sur le sujet. Ils décrivent par exemple dans [59] l'utilisation de Ludovic® pour modéliser un procédé d'estérification d'EVA par extrusion réactive. La réaction chimique étudiée consiste à la substitution des groupes acétate de vinyle par des groupements hydroxyles provenant d'un alcool aliphatique primaire. Cette réaction modifiant peu la viscosité du matériau final, aucun couplage avec un modèle rhéo-cinétique n'est alors nécessaire. Basé sur les lois cinétiques de cette réaction, Ludovic® a cependant permis de calculer son avancement en sortie d'extrudeuse, permettant ainsi d'étudier l'influence des différents paramètres de procédé sur la réaction. *Tara et al.* [60] ont, eux, étudié de la même façon les conditions optimales de la production d'amidon cationique par extrusion réactive.

Cependant, pour des réactions de polymérisation en masse par exemple, lorsque viscosité évolue avec l'avancement de la réaction de façon non négligeable, il est nécessaire de prendre en compte un modèle rhéo-cinétique. *Berzin et al.* [61] ont pour cela développé une méthode impliquant de tels modèles provenant de la littérature, couplés au modèle de Ludovic®, pour la simulation de la dégradation peroxydique du polypropylène. Une première simulation classique (de la filière jusqu'à l'alimentation) est d'abord effectuée en considérant la viscosité finale du matériau afin d'obtenir le taux de remplissage ainsi qu'une première estimation du profil de température. Ensuite, une seconde simulation est effectuée mais cette fois dans le sens de l'écoulement. Dans chaque élément de vis, le temps de séjour et la température locale permettent de déterminer l'avancement de la réaction. Celui-ci permet alors d'obtenir la masse molaire ainsi que la viscosité le long de l'élément de vis. En fonction de cette viscosité, la température et la pression dans l'élément de vis suivant peuvent alors être calculées. Le taux de remplissage est considéré comme identique à celui calculé lors de la première simulation. Le modèle a été d'abord décrit par *Berzin et al.* [61], puis amélioré et validé expérimentalement par les mêmes auteurs [62]. Ce principe a également été repris par *Poulesquen et al.* [8] pour la polymérisation de  $\epsilon$ -caprolactone initiée par des composés organométalliques. La **Figure I-5** présente l'évolution du taux de conversion le long des vis prédit par

ce modèle, les taux de conversion finaux sont proches des données expérimentales, ce qui montre l'efficacité du modèle pour cette application.



**Figure I-5.** Résultats obtenus par *Poulesquen et al.* [50,51] : évolution du taux de conversion le long des vis pour différents débits, les symboles représentent les données expérimentales

*Gaspar-Cunha et al.* [63] se sont, dans cette étude, intéressés à la même réaction de polymérisation et ont utilisé ces modèles pour le développement d'une approche d'optimisation des procédés par des algorithmes dits « génétiques ».

D'autres auteurs ont choisi des méthodes différentes d'utilisation de Ludovic® pour l'extrusion réactive. *Farahanchi et Sobkowicz* [64] ont par exemple étudié la dégradation mécanique du polystyrène par extrusion à très haute vitesse. Le logiciel Ludovic® a alors été utilisé pour calculer les paramètres thermomécaniques de l'écoulement pour différents profils de vis. Ces paramètres ont ensuite été implémentés dans un modèle cinétique permettant de calculer le taux de dégradation dans ces conditions.

Une équipe de recherche de l'entreprise Arkema a également utilisé Ludovic® pour des applications à la mise à l'échelle supérieure ou inférieure des procédés d'extrusion réactive [65].

*Banu et al.* [66] ont par ailleurs étudié la polymérisation par ouverture de cycle de L-lactide en extrudeuse. La simulation du procédé par Ludovic® a permis d'obtenir une simulation de l'écoulement, à partir de laquelle une approche de génie chimique a pu être paramétrée. Comme



décrit dans la section précédente dédiée, ce type de modèle nécessite en effet d'être configuré en fonction des résultats expérimentaux et ne peut pas être prédictif. Ils ont ainsi utilisé une approche de dispersion axiale ainsi qu'un modèle constitué d'une série de réacteurs pistons. Ces modèles ont été couplés à des aspects cinétiques déterminés expérimentalement, donnant des résultats similaires aux résultats expérimentaux.

*Dubey et al.* [67] ont également étudié la polymérisation du PLA par extrusion, mais en appliquant également des ultrasons à une section de l'extrudeuse afin d'étudier leur influence sur l'avancement de la réaction. Une simulation mathématique de la réaction en réacteur discontinu a permis de déterminer des courbes isothermes décrivant l'évolution de la masse molaire et de l'avancement de la réaction en fonction du temps. Ces isothermes ont ensuite pu être implémentées dans le logiciel Ludovic® afin que l'écoulement dépende de la réaction. Le logiciel a également été modifié afin de considérer l'apport d'énergie provenant des ultrasons. Des écarts de résultats entre la simulation et les expériences ont cependant été observés, et des hypothèses ont été développées évoquant les phénomènes de dispersion des réactifs, menant à une réaction plus tardive dans l'extrudeuse.

Toutes ces applications sont récapitulées dans le **Tableau I-1**.

**Tableau I-1.** Récapitulatif des exemples d'application de Ludovic® à des procédés d'extrusion réactive

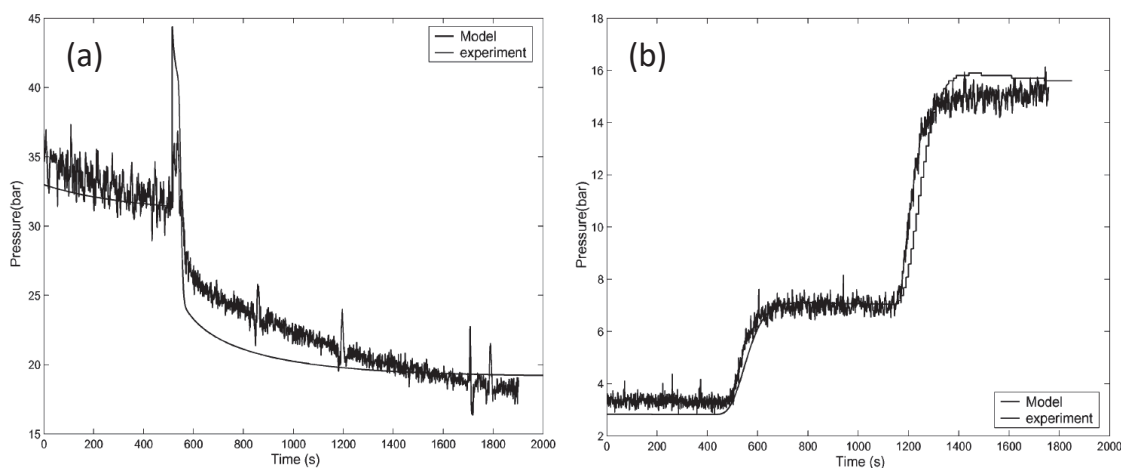
<b>Réf.</b>	<b>Matériaux / Procédé</b>	<b>Détail des modèles</b>
[59]	<i>Estérification de l'EVA</i>	<i>Calcul de l'avancement avec Ludovic®, pas de couplage rhéo-cinétique</i>
[60]	<i>Modifications de l'amidon</i>	<i>Calcul de l'avancement avec Ludovic®, pas de couplage rhéo-cinétique</i>
[61,62]	<i>Dégradation péroxydique de Polypropylène</i>	<i>Développement et validation d'une méthode de couplage rhéo-cinétique</i>
[8]	<i>Polymérisation de <math>\epsilon</math>-Caprolactone</i>	<i>Utilisation du modèle rhéo-cinétique de [61,62]</i>
[63]	<i>Polymérisation de <math>\epsilon</math>-Caprolactone</i>	<i>Optimisation par algorithmes génétiques</i>
[64]	<i>Dégradation mécanique à hautes vitesses de vis de Polystyrène</i>	<i>Ludovic® pour obtenir les paramètres d'écoulement, implémentation de ces paramètres dans un modèle cinétique</i>
[65]	<i>Mise à l'échelle (scale-up) de l'extrusion de LLDPE, étude de la dégradation du peroxyde</i>	<i>Calcul de l'avancement avec Ludovic®, pas de couplage rhéo-cinétique</i>
[66]	<i>Polymérisation du PLA</i>	<i>Utilisation de Ludovic® pour paramétrer des modèles de réacteurs idéaux.</i>
[67]	<i>Polymérisation du PLA, effet des ultrasons</i>	<i>Modèle estimant la cinétique Modification de Ludovic®</i>
[68]	<i>Polymérisation du PLA, effet des micro-ondes</i>	<i>Modèle estimant la cinétique Modification de Ludovic®</i>

#### II.4. Approches combinatoires

Les approches précédemment décrites possèdent donc, chacune, des avantages et des limitations. L'approche de génie chimique permet en effet de développer des modèles capables de fonctionner en régime transitoire, mais ne pouvant pas être prédictifs, tandis que les approches de mécanique des milieux continus sont au contraire prédictives, mais fonctionnent uniquement en régime permanent. Une stratégie est alors de combiner ces deux approches, afin de tirer parti des capacités de chacune.

Comme évoqué dans le paragraphe II.3.1, *Poulesquen et al.* [50,51] ont adopté cette stratégie afin d'améliorer le logiciel Ludovic®. Un modèle décrivant une série de réacteurs parfaits permet ainsi au logiciel de calculer la DTS dans l'extrudeuse.

*Choulak et al.* [69] ont également développé une approche combinant une cascade de réacteurs idéaux à une discrétisation spatiale en 1D de l'écoulement. Chaque élément de vis est représenté par un réacteur parfaitement agité continu, et des tubes de poiseuille sont ajoutés, modélisant la filière ainsi que le lien entre des éléments de vis à pas inverse et ceux à pas direct. L'extrudeuse est initialisée comme vide (ou avec des taux de remplissage initiaux définis), et le profil de pression est déterminé par un modèle 1D de l'écoulement. La pression ainsi déterminée dans chaque élément, le taux de remplissage de ces éléments peut alors être déduit. Les bilans de matières et d'énergie, dépendant du taux de remplissage, peuvent alors être résolus, permettant de déterminer les flux de matière entre chaque réacteur idéal. Ce modèle est ainsi capable de déterminer la pression, le taux de remplissage, la température et le temps de passage le long des vis, et ce, en fonction du débit, de la vitesse de rotation des vis, du ratio monomère/amorceur et du flux de chaleur fourni au fourreau. La simulation obtenue est alors prédictive, rapide, et fonctionne en régime transitoire. Une validation et optimisation de celle-ci ont été réalisées par l'étude de la polymérisation par extrusion de  $\epsilon$ -caprolactone. La **Figure I-6**, extraite de cette étude, représente les prévisions du modèle en réponse à un échelon de vitesse de vis ou de changement de rapport monomère/amorceur, comparées avec des mesures expérimentales. On remarque alors que la réponse de la simulation est très proche des données expérimentales, ce qui montre donc ses capacités à modéliser l'extrusion en régime transitoire. Cela montre aussi une bonne compréhension des phénomènes mécaniques (vitesse de rotation des vis), mais également chimiques. *De Ville d'Avray et al.* [70] se sont basés sur cette approche pour créer un modèle prédictif en régime permanent de l'oxydation des biopolymères. C'est une approche qui est donc très performante, mais qui n'a cependant pas fait l'objet du développement d'un logiciel commercial.



**Figure I-6.** Comparaison de la réponse de la pression à un changement de vitesse de vis (a) et à deux changements de composition (rapport monomère/amorceur) (b) obtenues avec modèle de *Choulak et al.* et expérimentalement [69]

## II.5. Limitations des simulations théoriques

Face à la difficulté de simuler le procédé d'extrusion réactive, de nombreuses approches ont donc été développées, permettant la modélisation de systèmes réactifs divers. Le logiciel Ludovic® notamment, par son caractère global, rapide et prédictif, a prouvé son efficacité dans de très diverses applications. Comme chaque modèle décrit ici, il possède cependant certaines limitations. D'une part, il ne fonctionne qu'en régime permanent et ne peut pas être appliqué au contrôle de procédés. D'autre part, bien qu'il existe de nombreuses applications performantes du logiciel pour la modélisation de l'extrusion de systèmes réactifs, des réserves peuvent être émises concernant son utilisation pour ce type de systèmes.

D'abord, les cinétiques sont en général déterminées dans des conditions linéaires et isothermes qui sont assez loin des conditions au sein de l'extrudeuse. Ensuite, Ludovic® considère nécessairement un milieu homogène, ce qui n'est pas le cas pour un procédé réactif, pour lequel la distribution des différentes phases peut en réalité être un facteur important. De plus, les conditions d'extrusion peuvent causer diverses réactions secondaires, telles que la dégradation des réactifs par exemple, qui sont difficiles à quantifier et à modéliser.

Ces limitations sont également celles de la plupart des modèles théoriques existants. Dans le cas des études précédemment citées, elles étaient négligeables, et les réactions étaient suffisamment simples et connues. Dans le cas de matériaux et de cinétiques plus complexes ou de conditions plus extrêmes de procédé, définir un modèle représentatif est plus difficile, et ces méthodes peuvent atteindre leurs limites à cause de leurs nombreuses hypothèses et simplifications. Pour ces raisons et dans ce cas, on peut alors se pencher vers des approches différentes, qui ne nécessitent pas la compréhension de ces phénomènes complexes. Les méthodes de Machine Learning sont en effet uniquement basées sur les données, et permettent dans la plupart des cas de simplifier les modèles tout en s'adaptant à tous les procédés, peu importe leur complexité. La partie suivante s'intéresse à ces méthodologies et à leurs applications à la mise en œuvre des polymères.

### III. Machine Learning et mise en œuvre des polymères

L'Intelligence Artificielle (IA) peut se définir comme un ensemble des théories et techniques mises en œuvre en vue de réaliser des machines capables de simuler l'intelligence humaine. Le Machine Learning (ML), ou apprentissage machine, est un champ d'étude de l'IA. Il se définit comme un ensemble d'algorithmes dont les performances relatives à une tâche donnée s'améliorent avec l'apport de données. C'est donc un système capable d'apprendre par les données, sans avoir été spécifiquement programmé pour la tâche en question.

Reproduire les mécanismes et logiques d'un cerveau humain a depuis longtemps fasciné l'Homme, mais ce n'est que ces dernières décennies que les études et applications de l'IA et du ML se sont multipliées dans tous les domaines, allant de la défense et la sécurité à l'industrie, le divertissement et la santé. Ces développements récents s'expliquent d'une part par les avancées en informatique menant notamment à des puissances de calculs conséquentes devenant de plus accessibles. D'autre part, cela s'explique également par l'accès à de grandes quantités de données de plus en plus facilité. L'intérêt de ces méthodes s'explique également par leur capacité à modéliser des phénomènes

complexes de façon simple et rapide. Elles permettent en effet de trouver des relations entre des données qu'il serait plus difficile à représenter par des lois physiques connues.

De nombreuses applications ont notamment vu le jour dans le domaine de l'ingénierie chimique et du design de produits et procédés. Par exemple pour la découverte de nouvelles molécules aux propriétés fonctionnelles spécifiques, ou également l'optimisation des conditions de procédé pour l'obtention de propriétés particulières. La conception de nouveaux produits et matériaux implique la prise en compte de nombreux phénomènes interdépendants. Leurs propriétés finales (structure, aspect, propriétés mécaniques ou chimiques, ...) vont en effet dépendre de leur formulation (ingrédients, proportions) mais également de leur procédé d'élaboration. L'utilisation de techniques de ML permet alors de simplifier et d'optimiser leur conception, notamment en minimisant les tests expérimentaux nécessaires.

À la suite d'une revue des différentes approches et techniques de ML existantes, différents exemples d'application de ces algorithmes à des problématiques d'ingénierie des matériaux polymères seront décrits dans cette partie.

### III.1. Différentes méthodes de Machine Learning

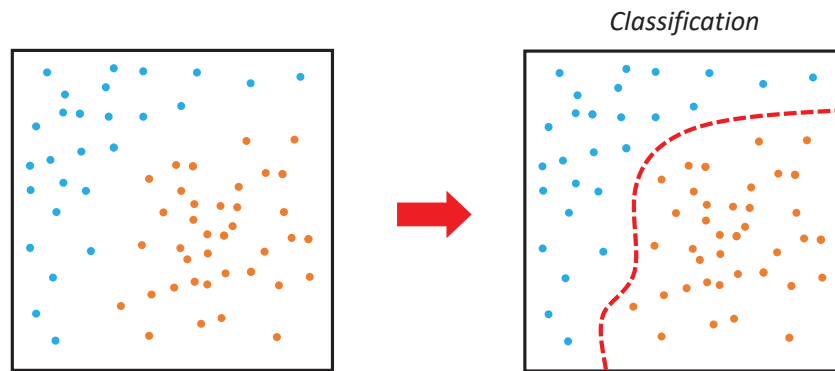
En fonction de la nature des données et des objectifs envisagés, différentes approches de ML sont possibles. Celles-ci peuvent être réparties en plusieurs catégories, les plus classiques étant l'apprentissage supervisé et non supervisé, mais d'autres catégories telles que l'apprentissage semi-supervisé ou encore le renforcement ont également été développées [71,72]. Ces différentes approches sont décrites dans la suite de cette section.

#### III.1.1 Apprentissage supervisé

L'apprentissage est dit « *supervisé* » quand les données considérées sont « *étiquetées* », c'est-à-dire associées à des valeurs, qui peuvent être numériques ou d'une autre nature. Les données sont donc constituées d'un vecteur comprenant les différentes caractéristiques d'entrée (exemples : températures de procédé, formulation, agitation, ...), et ce vecteur est associé à une étiquette

(exemples : couleur, viscosité finale, propriétés mécaniques...). L'objectif de l'algorithme de ML sera donc de créer un modèle permettant de prédire les étiquettes associées aux caractéristiques d'entrée.

Si les étiquettes sont des valeurs discontinues, on parle alors de classes, et ce sont alors des algorithmes de classification qui sont adaptés. L'objectif de ces algorithmes, schématisé par la **Figure I-7**, est de déterminer une frontière entre les différentes classes, et ainsi pouvoir catégoriser de nouvelles données en fonction de leur position par rapport à cette frontière. Par exemple, à partir de certaines caractéristiques d'une pièce à la sortie une ligne de production, le modèle créé par ce type d'algorithmes serait alors capable de déterminer la conformité ou non de cette pièce.



**Figure I-7.** Représentation du principe de classification

Si les étiquettes sont des variables continues, on parle alors d'algorithmes de régression. Le principe ici, schématisé par la **Figure I-8**, est non plus de trouver une frontière entre des classes, mais une tendance permettant d'attribuer une valeur numérique à des caractéristiques d'entrée.

Les régressions multivariées, les régressions logistiques, la méthode des  $k$  plus proches voisins, les machines à support de vecteurs (« *Support Vector Machine* » ou SVM en anglais), les réseaux de neurones artificiels, les arbres décisionnels et les forêts d'arbres décisionnels (« *random forests* ») sont des exemples de méthodes d'apprentissage supervisé.

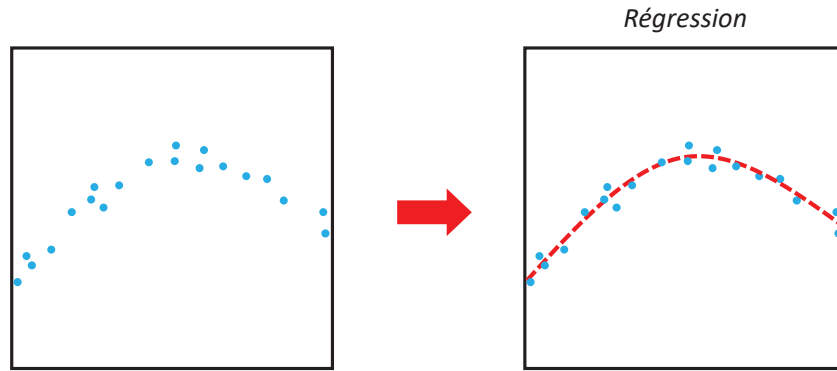


Figure I-8. Représentation du principe de régression

### III.1.2 Apprentissage non supervisé

Par opposition à l'apprentissage supervisé, l'apprentissage non supervisé concerne des données non étiquetées. Seules les caractéristiques d'entrées sont spécifiées, et le but est de trouver des similitudes entre ces caractéristiques ou des tendances dissimulées.

Les principales applications d'apprentissage non supervisé font appel à des problématiques de regroupement (clustering) ou de réduction de dimensionnalité.

Dans le cas des algorithmes de regroupement, le principe de rassembler les données selon un certain nombre défini ou non de groupes. Ce principe est représenté par la **Figure I-9**.



Figure I-9. Représentation du principe de regroupement (Clustering)

Concernant les méthodes de réduction de dimensionnalité, l'objectif est de pouvoir regrouper des variables entre elles dans un but de réduction des coûts de calcul, ou bien d'élimination des corrélations éventuelles.



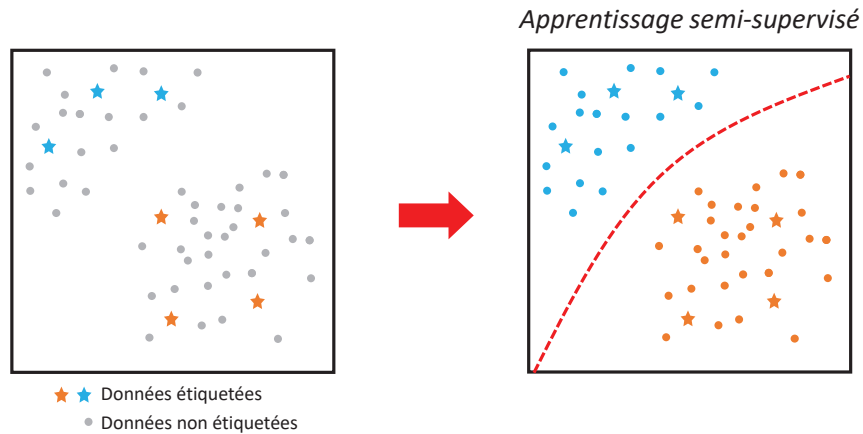
Les algorithmes de visualisation sont également un exemple d'apprentissage non supervisé. Ils permettent de représenter les données de façon que les corrélations et les tendances soient mieux identifiables par l'algorithme ou par l'utilisateur même. On peut également mentionner les algorithmes de détection d'anomalie. Dans leur cas, l'entraînement permet de déterminer un domaine de fonctionnement normal, signifiant que toute donnée n'appartenant pas à ce domaine sera identifiée comme une anomalie.

Les algorithmes d'analyse de composant principal (principal component analysis - PCA) et de regroupement par la méthode des  $k$  moyens (*k-means clustering*) sont les plus classiquement utilisés pour ces approches, mais on peut également citer les auto-encodeurs, l'analyse de regroupement hiérarchique (*hierarchical clustering analysis*), l'analyse des composants indépendants (*independent component analysis*), le modèle de mélange gaussien (*Gaussian mixture model*), ainsi que les réseaux de neurones.

### III.1.3 Autres techniques

- **Approche semi-supervisée :**

Il existe aussi une approche dite « *semi-supervisée* ». Dans ce cas, un faible nombre de données est étiqueté, et des données non étiquetées sont apportées à l'algorithme afin d'améliorer la précision du modèle. Ce principe s'avère utile dans le cas où l'étiquetage des données est coûteux, mais que les seules données étiquetées ne permettent pas d'obtenir suffisamment de précision dans le modèle. Les méthodes d'apprentissage semi-supervisé sont en général une combinaison de méthodes supervisées et non supervisées. La **Figure I-10** représente ce principe dans un cas de classification : les données étiquetées (étoiles) permettent de classifier les données non étiquetées avec lesquelles elles peuvent être regroupées, et ainsi obtenir une frontière plus précise entre les classes.



**Figure I-10.** Représentation du principe d'apprentissage semi-supervisé

- ***Apprentissage par renforcement (Reinforcement learning) :***

Le fonctionnement de cette approche est radicalement différent. Il ne s'agit pas ici d'un algorithme nourri par un jeu de données, mais d'un algorithme capable d'interagir avec un environnement et d'apprendre de ses erreurs ou de ses succès. Le système, appelé « agent », est capable d'observer, de sélectionner et d'effectuer des actions. Les conséquences de ces actions vont lui permettre de définir les meilleures stratégies pour arriver à un but donné. Un exemple populaire de succès de cette approche a été le développement du programme « *AlphaGo* », qui a été entraîné à jouer au jeu de Go en analysant des milliers de parties puis en jouant lui-même. Il a finalement réussi à battre le champion du monde de jeu de Go, Ke Jie, en mai 2017.

- ***Approches hybrides :***

Une approche « *hybride* » combine des techniques provenant de différentes catégories. On parle notamment d'approche hybride lorsque des modèles basés sur les données sont combinés à des modèles basés sur les connaissances, tirant ainsi parti du meilleur des deux approches.

Une approche basée sur les connaissances permet une modélisation prédictive et efficace d'un système par sa compréhension. Cependant, dans le cas de systèmes très complexes notamment, il peut parfois être difficile de modéliser l'ensemble des phénomènes, ou de résoudre certaines équations. Les approches basées sur les données consistent à trouver une relation en adéquation

avec un jeu de données. Cette relation peut être une équation mathématique complexe, mais dont les termes n'ont aucune signification scientifique. Cela permet d'obtenir des modèles simples et rapides à développer, mais ils ne permettent pas une bonne compréhension des mécanismes et sont peu extrapolables en général. Une combinaison de ces deux aspects permet alors d'utiliser un modèle simple basé sur la compréhension des mécanismes, enrichi par des données, obtenant ainsi une meilleure précision.

## III.2. Exemples d'application de méthodes de Machine Learning à la conception de matériaux polymères

### III.2.1 Relations structure/propriétés et découvertes de nouveaux matériaux

Une des principales applications du ML dans le domaine de l'ingénierie des produits chimiques est le design de nouvelles molécules par la modélisation des relations structure/propriétés. Certaines méthodes, basées sur des théories physiques, et permettant de calculer les propriétés physico-chimiques des molécules, ont démontré leur efficacité dans le design de nouvelles molécules [73]. On peut par exemple citer des méthodes de mécanique quantique telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les méthodes semi-empiriques, ou également les méthodes de contribution de groupe (GC). Cependant, plus les matériaux sont complexes, plus le modèle est élaboré et la puissance de calcul nécessaire est grande. Ces modèles théoriques sont typiquement assez limités concernant le design de nouveaux polymères, et par conséquent, celui-ci est en général réalisé par des méthodes expérimentales. Ces dernières décennies, les connaissances concernant les propriétés des polymères se sont démultipliées, et leur partage et accès s'est également largement amélioré avec le développement de bases de données en ligne telles que *NOMAD*, *Materials Project*, *Aflowlib* et *OQMD*. Ce grand nombre de données accessibles constitue alors base idéale pour l'application de méthodes de ML, et peut alors permettre l'identification de ces relations structure/propriétés de façon plus simple et plus rapide que les approches théoriques.

La première étape importante dans l'application de méthodes de ML à ces bases de données est le codage de la structure chimique. L'article de revue de *Ramprasad et al.* [74] décrit les différentes

méthodes existantes pour obtenir ces «empreintes digitales» de molécules et matériaux. Il s'agit généralement de vecteurs, parfois générés par des techniques de ML, permettant de représenter les informations essentielles des molécules. La seconde étape est généralement la sélection des caractéristiques. Elle est effectuée grâce à des méthodes d'apprentissage non supervisé pour la réduction de dimensionnalité. Cela permet donc de diminuer le nombre de variables d'entrée, en éliminant les corrélations potentielles et de réduire ainsi le coût d'exécution des algorithmes d'apprentissage. La dernière étape est finalement le développement d'un modèle reliant les caractéristiques des matériaux, via leur empreinte digitale, à leurs propriétés physico-chimiques par des méthodes d'apprentissage supervisé.

Pour citer quelques exemples d'application de ces principes, on peut notamment évoquer l'étude de *Pilania et al.* en 2013 [75] qui porte sur la comparaison d'une méthode théorique (DFT) et d'une méthode de ML pour la détermination de plusieurs propriétés physiques des matériaux en fonction de leur structure chimique. Pour cette étude, des chaînes polymères de taille infinie ont été générées par la combinaison de blocs élémentaires parmi sept possibilités : CH<sub>2</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, GeF<sub>2</sub>, GeCl<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub>, et SnCl<sub>2</sub>. Quatre blocs (identiques ou différents) constituaient les unités de répétition des chaînes polymères. 175 polymères différents ont ainsi été définis, et certaines de leurs propriétés physiques ont été estimées en utilisant la DFT : les énergies d'atomisation et de formation, la constante de réseau, la constante ressort, la bande interdite, l'affinité électronique ainsi que les composantes optiques et statistiques de la constante diélectrique. La méthode de régression de Kernel Ridge a ensuite été appliquée sur ces données pour créer un modèle reliant ces structures à leurs propriétés, modèle qui s'est avéré représenter efficacement les données générées par la DFT. Les auteurs évoquent également de plus larges possibilités pour l'utilisation des techniques de ML par rapport aux techniques théoriques telles que la DFT.

Plus récemment, *Chen et al.* [76] ont, eux, utilisé des données expérimentales réelles pour le développement d'un modèle prédictif de la constante diélectrique des polymères. 1210 mesures de cette constante à différentes fréquences provenant de bases de données ont été utilisées dans ce

but. L'empreinte digitale de ces matériaux a d'abord été déterminée, puis un algorithme de régression par processus gaussien (GPR) a été appliqué à ces données. Le modèle résultant est alors capable de définir de nouveaux matériaux correspondant aux propriétés diélectriques souhaitées pour des applications à des condensateurs ou à la microélectronique par exemple.

La méthode de GPR est souvent utilisée pour ces applications. C'est en effet une méthode assez intuitive, qui fournit une incertitude, et dont les données sont peu volumineuses et donc les prédictions sont peu coûteuses [77]. Cette méthode a par exemple été également utilisée par *Zhang et al.* [78] pour la prédiction de la température de transition vitreuse.

Récemment, la plateforme « *Polymer Genome* » a été développée. En se basant sur des bases de données conséquentes, elle permet, par des algorithmes de ML, de prédire de nombreuses propriétés de matériaux, et également de créer de nouveaux matériaux adaptés aux propriétés désirées. Plusieurs techniques de ML sont utilisées en fonction des propriétés recherchées. Le fonctionnement de cette plateforme a été récemment détaillé par *Doan Tran et al.* [77]. C'est un outil performant qui continue à se développer par l'apport de nouveaux modèles.

*Lightstone et al.* [79] ont par exemple ajouté une méthode permettant de prédire l'indice de réfraction des polymères. En se basant sur 527 données expérimentales, ils ont d'abord utilisé la technique PCA pour visualiser la diversité de ces données. La technique LASSO de réduction de dimensionnalité a ensuite été utilisée sur ces données, puis enfin régression GPR a été effectuée. Cette dernière méthode a notamment également été utilisée par *Zhu et al.* [80] pour développer un modèle prédisant la perméabilité des polymères. Le modèle obtenu a ensuite été implémenté dans *Polymer Genome*.

L'utilisation de méthodes de ML pour l'estimation des propriétés des polymères ainsi que pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés ciblées est donc très prometteuse. Le développement de plateformes en ligne telles que *Polymer Genome* constitue également une avancée intéressante dans ce sens, permettant de prédire de multiples propriétés pour des temps de

calculs moindres. Cependant, cette plateforme nécessite encore des améliorations car ses applications restent encore limitées. Elle ne peut par exemple pas encore considérer des copolymères, ou encore des réseaux ou des mélanges de polymères. De plus, elle ne prend pas en compte tous les éléments chimiques, ce qui limite donc les applications [77].

### III.2.2 Relations procédé/propriétés des matériaux polymères

La plupart des propriétés des matériaux polymères sont grandement influencées par leurs conditions de procédé de production. Cependant, tout comme les relations structure/propriétés, ces relations procédé/propriétés sont très complexes et souvent non-linéaires car régies par de nombreux phénomènes interdépendants. Les simulations théoriques, basées sur des connaissances physiques et chimiques, demandent donc un coût de calcul conséquent. Les méthodes de ML apparaissent donc comme une bonne alternative à l'obtention de façon simple et précise de modèles permettant de faire le lien entre les propriétés des matériaux et leurs conditions d'élaboration. Cependant dans ce domaine, le nombre de données disponible est souvent plus faible, les méthodes utilisées doivent donc être adaptées à ces cas de figure.

Les procédés impliquant des réactions chimiques sont en général encore plus difficiles à modéliser, d'autant plus dans le cas de réactions de polymérisation durant lesquelles la viscosité augmente de façon significative, impliquant des auto-échauffements et des réactions secondaires. Plusieurs études ont alors été menées concernant la modélisation de ces procédés à l'aide de techniques de ML.

*Curteanu et al.* ont notamment étudié la polymérisation radicalaire de méthacrylate de méthyle en réacteur discontinu, permettant d'exprimer la conversion en monomères et la masse molaire en fonction du temps. Ils ont effectué de premières études utilisant des réseaux de neurones artificiels [81,82], puis une étude plus récente décrit l'utilisation et la comparaison de trois techniques de régression différentes [83]. *Dong et al.* [84] ont développé une méthode de modélisation de polymérisation en réacteur discontinu par une méthode de machine à support de vecteurs (SVM) modifiée. Une technique de régression locale est en effet appliquée sur les données, permettant de

pondérer les données d'entraînement de l'algorithme. Cette méthode a permis d'obtenir des résultats plus fiables que la régression SVM simple, donnant elle-même de meilleurs résultats qu'une méthode de ML statistique. *Ghiba et al.* [85] ont étudié la modélisation par un modèle hybride de polymérisation radicalaire du styrène en réacteur discontinu. Le modèle est un couplage entre une simulation simplifiée et un réseau de neurones artificiels, permettant de prédire le taux de conversion des monomères et les masses molaires en fonction du temps, de la température et de la concentration en amorceur.

Se rapprochant du contexte de ce manuscrit, le procédé d'extrusion a également fait l'objet de plusieurs études concernant sa modélisation par ML. Déjà en 2005, *Torabi et al.* [86] décrivaient l'utilisation d'un modèle Bayésien, une technique de ML souvent utilisée à des fins d'optimisation, pour l'interprétation d'images permettant la détection de particules contaminantes durant l'extrusion de polyamide. *Garcia et al.* [87] ont utilisé la méthode des  $k$  plus proches voisins ainsi que la technique de régression SVM pour le contrôle des diamètres internes et externes de tubes extrudés. Plus récemment, *Takada et al.* [88] ont utilisé des méthodes de forêt d'arbres décisionnels pour optimiser un procédé de mélange par extrusion de sulfure de polyéthylène et de poly(éthylène-glycidyl méthacrylate-méthacrylate), un élastomère permettant d'améliorer la résistance au choc. Cette technique de ML leur a permis de mettre en évidence l'importance de chaque variable de procédé sur les propriétés finales mesurées du matériau. *Chabalenge et al.* [89] ont également utilisé des algorithmes d'arbres décisionnels pour l'étude du procédé de co-cristallisation en extrusion de carbamezépine et d'acide salicylique incorporés dans une matrice d'oxyde de polyéthylène. Le logiciel WEKA a été utilisé pour cette modélisation, et a permis de trouver des relations entre la formulation du matériau (composition et procédé), et le pourcentage de conversion des cristaux.

Le ML est également souvent utilisé dans le domaine du contrôle des procédés pour le développement de « *soft sensors* ». Ce sont des algorithmes permettant de déterminer des propriétés des matériaux non mesurables en ligne à partir de paramètres mesurés en ligne, permettant ainsi le contrôle de ces propriétés au cours du procédé. *Ge et al.* [90] ont par exemple

utilisé des méthodes de PCA et de GPR pour la prédiction en ligne du MFI (Melt Flowrate Index) durant la production de polypropylène. *Liu et al.* [91] ont également développé un *soft sensor* permettant de déterminer le MFI à partir d'une technique d'apprentissage semi-supervisé. *Mulrennan et al.* [92] ont, eux, étudié la fabrication par extrusion de feuilles d'acide polylactique (PLA). Ils ont développé, pour ce procédé, un *soft sensor* permettant de contrôler la contrainte seuil des matériaux finaux en se basant sur les mesures de température et de pression.

Les articles [93–97] présentent d'autres exemples d'application de méthodes de ML pour des applications aux procédés de mise en œuvre de polymères.

### III.3. Avantages et limitations de l'utilisation de techniques de Machine Learning

Ces dernières années, l'utilisation de techniques de ML pour résoudre toutes sortes de problèmes s'est grandement développée et est aujourd'hui devenue un standard [72]. Ces algorithmes présentent en effet beaucoup d'avantages. Ils permettent en particulier de passer outre un manque de compréhension des phénomènes impliqués ou un manque de moyens permettant de les comprendre. La représentation de systèmes complexes est également simplifiée et demande moins de puissance de calcul que des approches basées sur des modèles physico-chimiques. Ces approches sont aussi particulièrement adaptées dans le cas de problèmes impliquant de multiples paramètres non-linéairement interdépendants, et permettent d'accélérer la résolution de ceux-ci (design et contrôle de procédés, découverte de nouvelles molécules, ...).

Cependant, l'intelligence artificielle ne doit pas être considérée comme une solution magique à tous les problèmes. L'application de tels algorithmes n'est en effet pas triviale. D'une part par la sélection des données, i.e. la sélection des bonnes variables, mais aussi des bonnes données d'entraînement. Les variables doivent être suffisamment nombreuses pour permettre de décrire l'ensemble des phénomènes, mais doivent présenter le moins possible de corrélations entre elles. Leur qualité doit de plus être la meilleure possible car cela va participer à la précision du modèle. D'autre part, le choix



de la méthode a également son importance. Elle doit s'adapter au nombre de données disponibles mais aussi aux informations et applications souhaitées.

En outre, l'utilisation de ces méthodes n'est pas adaptée à toutes les situations. Les algorithmes de ML définissent en effet des lois régissant les données, mais ne permettent pas leur compréhension, à la différence de méthodes basées sur des théories physico-chimiques. L'extrapolation des modèles créés est également souvent délicate, et l'utilisation de ceux-ci doit en général se limiter au cadre imposé par les données d'entraînement.

## Conclusion

L'extrusion réactive est un procédé très complexe, impliquant beaucoup de phénomènes interdépendants. De nombreuses études ont été menées dans le but de modéliser ce procédé, et différentes approches ont été exploitées.

Une première, basée sur des connaissances de génie chimique, décrit l'extrudeuse comme une série de réacteurs idéaux. Cette approche permet d'obtenir des modèles simples, rapides et capables de fonctionner en régime transitoire. Ces modèles sont donc parfaitement adaptés à des problématiques de contrôle de procédés simples mais ne peuvent pas être prédictifs car ils nécessitent d'être paramétrés en se basant sur des résultats expérimentaux. De plus, les approximations et simplifications sont nombreuses, ces modèles ne prennent notamment pas en compte les phénomènes de dissipation visqueuse, et ne sont par conséquent pas adaptés à des problématiques plus complexes.

La seconde approche est basée sur une description locale de l'écoulement. Les méthodes décrivant l'écoulement en 3D sont les plus précises, mais nécessitent des puissances de calcul telles qu'il n'est pas envisageable de représenter l'extrudeuse dans sa globalité mais uniquement des éléments de vis considérés comme totalement remplis. Des modèles simplifiant l'écoulement en une ou deux dimensions ont alors été développés. Le logiciel Ludovic<sup>®</sup> a notamment prouvé son efficacité dans de nombreuses applications. Il se limite cependant à la modélisation de systèmes homogènes ou s'y apparentant, et à des réactions dont les lois rhéo-cinétiques sont parfaitement connues.

L'application méthodes de Machine Learning à diverses problématiques s'est de plus en plus répandue ces dernières années. Ces méthodes présentent en effet de nombreux avantages, et sont notamment utilisées pour la résolution de problèmes complexes dont la modélisation par des méthodes théoriques est impossible ou moins avantageuse. Elles permettent en effet de modéliser de façon simple des problématiques en se basant sur des données expérimentales, sans nécessité de compréhension des relations liant ces données. Ces techniques sont aussi de plus en plus accessibles,

par la multiplication des études, mais aussi par le développement de logiciels tels que *Polymer Genome*, *WEKA* ou encore *Mineset*, facilitant leur accès et leur utilisation.

Grâce aux nombreux avantages qu'elles apportent, l'utilisation de ces méthodes dans tous les domaines est devenue incontournable. Dans le domaine de l'ingénierie des matériaux polymères, elles permettent de relier la structure des polymères à certaines propriétés spécifiques. Elles sont aussi utiles pour l'optimisation et le contrôle de procédés, et de nombreuses applications restent encore à explorer. L'extrusion réactive est un exemple de procédé dont leur utilisation peut trouver son utilité, et peu d'études ont à ce jour été menées dans ce sens.

## Références

- [1] M. Lambla, Reactive extrusion: A new tool for the diversification of polymeric materials, *Macromol. Symp.* 83 (1994) 37–48.
- [2] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects, *Int. Polym. Process.* 22 (2007) 218–258.
- [3] J.M. Raquez, R. Narayan, P. Dubois, Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 447–470.
- [4] G. Beyer, C. Hopman, *Reactive Extrusion: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2018.
- [5] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, B. Vergnes, *Extrusion réactive, des aspects fondamentaux aux développements industriels*, Lavoisier, Paris, 2020.
- [6] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, B. Vergnes, Experimental and modelling aspects of the reactive extrusion process, in: *Lavoisier, Mechanics & Industry*, 2020.
- [7] B.J. Kim, J.L. White, Engineering analysis of the reactive extrusion of  $\epsilon$ -caprolactone: The influence of processing on molecular degradation during reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1007–1017.
- [8] A. Poulesquen, B. Vergnes, P. Cassagnau, J. Gimenez, A. Michel, Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in a twin screw extruder: Experimental study and modelling, *Int. Polym. Process.* 16 (2001) 31–38.
- [9] A. V. Machado, V. Bounor-Legaré, N.D. Gonçlaves, F. Melis, P. Cassagnau, A. Michel, Continuous Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated by Titanium Phenoxide in a Twin-Screw Extruder A., *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3480–3485.
- [10] S. Jacobsen, P. Degée, H.G. Fritz, P. Dubois, R. Jérôme, Polylactide (PLA)-a new way of production, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 1311–1319.
- [11] G. Moad, *Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*, 1999.
- [12] W.E. Baker, C.E. Scott, 2001-W.E. Baker-Reactive Polymer Blending.pdf, 2001.
- [13] C. Harrats, S. Thomas, G. Groeninckx, *Micro- and nanostructured multiphase polymer blend systems: Phase morphology and interfaces*, 2005.
- [14] V. Bounor-Legaré, P. Cassagnau, In situ synthesis of organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1473–1497.
- [15] M. Trifkovic, M. Sheikhzadeh, K. Choo, S. Rohani, Model Identification of a Twin Screw Extruder for Thermoplastic Vulcanizate (TPV) Applications, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010).
- [16] C. Le Hel, V. Bounor-Legaré, M. Catherin, A. Lucas, A. Thèvenon, P. Cassagnau, TPV: A new insight on the rubber morphology and mechanic/elastic properties, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–15.
- [17] G. Moad, Chemical modification of starch by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 218–237.
- [18] M.V. Candal, M. Safari, M. Fernández, I. Otaegi, A. Múgica, M. Zubitur, G. Gerrica-Echevarria, V. Sebastián, S. Irusta, D. Loaeza, M.L. Maspocho, O.O. Santana, A.J. Müller, Structure and properties of reactively extruded opaque post-consumer recycled PET, *Polymers (Basel)*. 13 (2021).
- [19] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1453–1477.

- [20] F.N. Cavalcanti, E.T. Teofilo, M.S. Rabello, S.M.L. Silva, Chain Extension and Degradation During Reactive Processing of PET in the Presence of Triphenyl Phosphite, *Society*. (2006) 1–10.
- [21] M. Asensio, K. Nuñez, J. Guerrero, M. Herrero, J.C. Merino, J.M. Pastor, Rheological modification of recycled poly(ethylene terephthalate): Blending and reactive extrusion, *Polym. Degrad. Stab.* 179 (2020).
- [22] M. Pracella, L. Rolla, D. Chionna, A. Galeski, Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1473–1485.
- [23] J. Maris, S. Bourdon, J.M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, V. Montembault, Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes, *Polym. Degrad. Stab.* 147 (2018) 245–266.
- [24] V. Massardier, P. Cassagnau, F. Viot, Recyclage des polymères thermoplastiques. Exemple de recyclage industriel de polyoléfines et perspectives., in: *Extrus. Réactive, Des Asp. Fondam. Aux Développements Ind.*, Lavoisier, 2020: pp. 251–260.
- [25] K.J. Ganzeveld, L.P.B.M. Janssen, A mixing model for multicomponent reactions in twin screw extruders applied to the polymerization of urethanes, *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992) 457–466.
- [26] J. Grimard, L. Dewasme, A. Vande Wouwer, A review of dynamic models of Hot-melt extrusion, *Processes*. 4 (2016) 1–28.
- [27] L.P.B.M. Janssen, P.F. Rozendall, H.W. Hoogstraten, M. Cioffi, A dynamic model accounting for oscillating behavior in reactive extrusion, *Int. Polym. Process.* 18 (2003) 277–284.
- [28] E. Fel, V. Massardier, F. Mélis, B. Vergnes, P. Cassagnau, Residence time distribution in a high shear twin screw extruder, *Int. Polym. Process.* 29 (2014) 71–80.
- [29] J.P. Puaux, G. Bozga, A. Ainser, Residence time distribution in a corotating twin screw extruder, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 1641–1651.
- [30] J. Gao, G.C. Walsh, D. Bigio, R.M. Briber, M.D. Wetzel, Residence-Time Distribution Model for Twin-Screw Extruders, 45 (1999) 2541–2549.
- [31] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1999.
- [32] J.P. Puaux, P. Cassagnau, G. Bozga, I. Nagy, Modeling of polyurethane synthesis by reactive extrusion, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45 (2006) 481–487.
- [33] D.B. Todd, Distribution in Twin-Screw Extruders, *Polym. Eng. Sci.* 15 (1975) 437–443.
- [34] A. Kumar, J. Verduyck, V. Vanhoorne, M. Toiviainen, P.E. Panouillot, M. Juuti, C. Vervaet, J.P. Remon, K. V. Gernaey, T. De Beer, I. Nopens, Conceptual framework for model-based analysis of residence time distribution in twin-screw granulation, *Eur. J. Pharm. Sci.* 71 (2015) 25–34.
- [35] K.J. Ganzeveld, L.P.B.M. Janssen, Scale-up of counter-rotating closely intermeshing twin screw extruders without and with reactions, *Polym. Eng. Sci.* 30 (1990) 1529–1536.
- [36] L.P.B.M. Janssen, P.F. Rozendal, H.W. Hoogstraten, M. Cioffi, A dynamic model for multiple steady states in reactive extrusion, *Int. Polym. Process.* 16 (2001) 263–271.
- [37] D. Strutt, C. Tzoganakis, T.A. Duever, Mixing analysis of reactive polymer flow in conveying elements of a corotating twin screw extruder, *Adv. Polym. Technol.* 19 (2000) 22–33.
- [38] L. Zhu, K.A. Narh, K.S. Hyun, Evaluation of numerical simulation methods in reactive extrusion, *Adv. Polym. Technol.* 24 (2005) 183–193.

- [39] L. Zhu, K.A. Narh, K.S. Hyun, Investigation of mixing mechanisms and energy balance in reactive extrusion using three-dimensional numerical simulation method, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48 (2005) 3411–3422.
- [40] J. Gimenez, P. Cassagnau, A. Michel, Bulk polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone: Rheological predictive laws, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* 44 (2000) 527–547.
- [41] E. Ortiz-Rodriguez, C. Tzoganakis, A 3D Simulation Analysis of Reactive Flow in Screw Elements of Closely Intermeshing Twin Screw Extruders, *Int. Polym. Process.* 27 (2012) 442–451.
- [42] D. Sun, X. Zhu, M. Gao, 3D numerical simulation of reactive extrusion processes for preparing PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in a corotating twin screw extruder, *Materials (Basel)*. 12 (2019).
- [43] J.L. White, Z. Chen, Simulation of non-isothermal flow in modular co-rotating twin screw extrusion, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 229–237.
- [44] J.L. White, E.K. Kim, J.M. Keum, H.C. Jung, D.S. Bang, Modeling heat transfer in screw extrusion with special application to modular self-wiping corotating twin-screw extrusion, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 1448–1455.
- [45] H. Kye, J.L. White, Simulation of continuous polymerization in a modular intermeshing corotating twin screw extruder: Application to caprolactam conversion to polyamide 6, *Int. Polym. Process.* 11 (1996) 129–138.
- [46] B. Kim, J.L. White, Simulation of thermal degradation, peroxide induced degradation, and maleation of polypropylene in a modular corotating twin screw extruder, *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997) 576–589.
- [47] J. Keum, J.L. White, Simulations of grafting monomers and associated degradation of polypropylene in a modular corotating twin screw extruder, *J. Vinyl Addit. Technol.* 11 (2005) 143–149.
- [48] J.L. White, J. Keum, H. Jung, K. Ban, S. Bumm, Corotating twin-screw extrusion reactive extrusion-devolatilization model and software, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 45 (2006) 539–548.
- [49] B. Vergnes, G. Della Valle, L. Delamare, A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1781–1792.
- [50] A. Poulesquen, B. Vergnes, A Study of Residence Time Distribution in Corotating Twin-Screw Extruders. Part I: Theoretical Modeling, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1841–1848.
- [51] A. Poulesquen, B. Vergnes, P. Cassagnau, A. Michel, O.S. Carneiro, J.A. Covas, A Study of Residence Time Distribution in Corotating Twin-Screw Extruders. Part II: Experimental Validation, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003).
- [52] A. Durin, P. De Micheli, H.C. Nguyen, C. David, R. Valette, B. Vergnes, Comparison between 1D and 3D approaches for twin-screw extrusion simulation, *Int. Polym. Process.* 29 (2014) 641–648.
- [53] O.S. Carneiro, J.A. Covas, B. Vergnes, Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 1419–1430.
- [54] L. Delamare, B. Vergnes, Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin-screw extruder, *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996) 1685–1693.
- [55] G. Della Valle, F. Berzin, B. Vergnes, Modeling of Twin-Screw Extrusion Process for Food Products Design and Process Optimization, (2011) 327–354.
- [56] J. Ville, F. Inceoglu, N. Ghamri, J.L. Pradel, A. Durin, R. Valette, B. Vergnes, Influence of extrusion conditions on fiber breakage along the screw profile during twin screw compounding of glass fiber-reinforced PA, *Int. Polym. Process.* 28 (2013) 49–57.

- [57] F. Berzin, B. Vergnes, Simulation et modélisation thermomécanique des opérations d'extrusion réactive, in: *Exp. Model. Asp. React. Extrus. Process, Mechanics & Industry*, 2020.
- [58] B. Vergnes, F. Berzin, Modelling of flow and chemistry in twin screw extruders, *Plast. Rubber Compos.* 33 (2004) 409–415.
- [59] F. Berzin, B. Vergnes, Transesterification of ethylene acetate copolymer in a twin screw extruder: Experimental and theoretical approaches, *Int. Polym. Process.* 13 (1998) 13–22.
- [60] A. Tara, F. Berzin, L. Tighzert, B. Vergnes, Preparation of cationic wheat starch by twin-screw reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 201–208.
- [61] F. Berzin, B. Vergnes, D. Dufossé, L. Delamare, Modeling of Peroxide Initiated Controlled Degradation of Polypropylene in a Twin Screw Extruder, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 344–356.
- [62] F. Berzin, B. Vergnes, S. V. Canevarolo, A. V. Machado, J.A. Covas, Evolution of the peroxide-induced degradation of polypropylene along a twin-screw extruder: Experimental data and theoretical predictions, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 2082–2090.
- [63] A. Gaspar-Cunha, A. Poulesquen, B. Vergnes, J.A. Covas, Optimization of Processing Conditions for Polymer Twin-Screw Extrusion, *Int. Polym. Process.* XVII (2002) 201–213.
- [64] A. Farahanchi, M.J. Sobkowicz, Kinetic and process modeling of thermal and mechanical degradation in ultrahigh speed twin screw extrusion, *Polym. Degrad. Stab.* 138 (2017) 40–46.
- [65] J.L. Pradel, C. David, S. Quinebèche, P. Blondel, Scale up tools in reactive extrusion and compounding processes. Could 1D-computer modeling be helpful?, *AIP Conf. Proc.* 1593 (2014) 530–533.
- [66] I. Banu, J.P. Puaux, G. Bozga, I. Nagy, Modeling of L-lactide polymerization by reactive extrusion, *Macromol. Symp.* 289 (2010) 108–118.
- [67] S.P. Dubey, H.A. Abhyankar, V. Marchante, J.L. Brighton, K. Blackburn, C. Temple, B. Bergmann, G. Trinh, C. David, Modelling and validation of synthesis of poly lactic acid using an alternative energy source through a continuous reactive extrusion process, *Polymers (Basel)*. 8 (2016).
- [68] S.P. Dubey, H.A. Abhyankar, V. Marchante, J.L. Brighton, B. Bergmann, G. Trinh, C. David, Microwave energy assisted synthesis of poly lactic acid via continuous reactive extrusion: modelling of reaction kinetics, *RSC Adv.* 7 (2017) 18529–18538.
- [69] S. Choulak, F. Couenne, Y. Le Gorrec, C. Jallut, P. Cassagnau, A. Michel, Generic dynamic model for simulation and control of reactive extrusion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7373–7382.
- [70] M.A. de Ville d'Avray, A. Isambert, S. Brochot, Development of a global mathematical model for reactive extrusion processes in corotating twinscrew extruders, Elsevier B.V., 2010.
- [71] A. Géron, *Hands-on Machine Learning with Scikit-Learn and TensorFlow: concepts, tools, and techniques to build intelligent systems*, Inc:Sebastopol,CA,USA, 2019.
- [72] C. Trinh, D. Meimaroglou, S. Hoppe, *processes Machine Learning in Chemical Product Engineering: The State of the Art and a Guide for Newcomers*, (2021).
- [73] Y. Zhang, X. Xu, Machine learning glass transition temperature of polymers, *Heliyon*. 6 (2020) e05055.
- [74] R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania, A. Mannodi-Kanakkithodi, C. Kim, Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects, *Npj Comput. Mater.* 3 (2017) 54.
- [75] G. Pilania, C. Wang, X. Jiang, S. Rajasekaran, R. Ramprasad, Accelerating materials property predictions using Machine Learning, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–6.

- [76] L. Chen, C. Kim, R. Batra, J.P. Lightstone, C. Wu, Z. Li, A.A. Deshmukh, Y. Wang, H.D. Tran, P. Vashishta, G.A. Sotzing, Y. Cao, R. Ramprasad, Frequency-dependent dielectric constant prediction of polymers using Machine Learning, *Npj Comput. Mater.* 6 (2020) 30–32.
- [77] H. Doan Tran, C. Kim, L. Chen, A. Chandrasekaran, R. Batra, S. Venkatram, D. Kamal, J.P. Lightstone, R. Gurnani, P. Shetty, M. Ramprasad, J. Laws, M. Shelton, R. Ramprasad, Machine Learning predictions of polymer properties with Polymer Genome, *J. Appl. Phys.* 128 (2020).
- [78] L. Zhang, H. Mao, Q. Liu, R. Gani, ScienceDirect Chemical product design – recent advances and perspectives, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 27 (2020) 22–34.
- [79] J.P. Lightstone, L. Chen, C. Kim, R. Batra, R. Ramprasad, Refractive index prediction models for polymers using Machine Learning, *J. Appl. Phys.* 127 (2020).
- [80] G. Zhu, C. Kim, A. Chandrasekarn, J.D. Everett, R. Ramprasad, R.P. Lively, Polymer genome-based prediction of gas permeabilities in polymers, *J. Polym. Eng.* 40 (2020) 451–457.
- [81] S. Curteanu, F. Leon, D. Galea, Neural network models for free radical polymerization of methyl methacrylate Neural Network Models for Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Eurasian ChemTech J.* (2003) 225–231.
- [82] S. Curteanu, Direct and inverse neural network modeling in free radical polymerization, *Cent. Eur. J. Chem.* 2 (2004) 113–140.
- [83] S. Curteanu, F. Leon, A.M. Mircea-Vicoveanu, D. Logofătu, Regression methods based on nearest neighbors with adaptive distance metrics applied to a polymerization process, *Mathematics.* 9 (2021) 1–20.
- [84] E.L. Dong, J.H. Song, S.O. Song, S.Y. En, Weighted support vector machine for quality estimation in the polymerization process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2101–2105.
- [85] L. Ghiba, E.N. Drăgoi, S. Curteanu, Neural network-based hybrid models developed for free radical polymerization of styrene, *Polym. Eng. Sci.* 61 (2021) 716–730.
- [86] K. Torabi, S. Sayad, S.T. Balke, On-line adaptive Bayesian classification for in-line particle image monitoring in polymer film manufacturing, *Comput. Chem. Eng.* 30 (2005) 18–27.
- [87] V. García, J.S. Sánchez, L.A. Rodríguez-Picón, L.C. Méndez-González, H. de J. Ochoa-Domínguez, Using regression models for predicting the product quality in a tubing extrusion process, *J. Intell. Manuf.* 30 (2019) 2535–2544.
- [88] S. Takada, T. Suzuki, Y. Takebayashi, T. Ono, S. Yoda, Machine learning assisted optimization of blending process of polyphenylene sulfide with elastomer using high speed twin screw extruder, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–9.
- [89] B. Chabalenge, S. Korde, A.L. Kelly, D. Neagu, A. Paradkar, Understanding Matrix-Assisted Continuous Co-crystallization Using a Data Mining Approach in Quality by Design (QbD), *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 4540–4549.
- [90] Z. Ge, T. Chen, Z. Song, Quality prediction for polypropylene production process based on CLGPR model, *Control Eng. Pract.* 19 (2011) 423–432.
- [91] Y. Liu, C. Yang, Z. Gao, Y. Yao, Ensemble deep kernel learning with application to quality prediction in industrial polymerization processes, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 174 (2018) 15–21.
- [92] K. Mulrennan, J. Donovan, L. Creedon, I. Rogers, J.G. Lyons, M. McAfee, A soft sensor for prediction of mechanical properties of extruded PLA sheet using an instrumented slit die and Machine Learning algorithms, *Polym. Test.* 69 (2018) 462–469.



- [93] A. Khan, M.H. Shamsi, T.S. Choi, Correlating dynamical mechanical properties with temperature and clay composition of polymer-clay nanocomposites, *Comput. Mater. Sci.* 45 (2009) 257–265.
- [94] C. Li, D. Rubín De Celis Leal, S. Rana, S. Gupta, A. Sutti, S. Greenhill, T. Slezak, M. Height, S. Venkatesh, Rapid Bayesian optimisation for synthesis of short polymer fiber materials, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10.
- [95] S. Altarazi, R. Allaf, F. Alhindawi, Machine learning models for predicting and classifying the tensile strength of polymeric films fabricated via different production processes, *Materials (Basel)*. 12 (2019).
- [96] H. Khayyam, R.N. Jazar, S. Nunna, G. Golkarnarenji, K. Badii, S.M. Fakhrhoseini, S. Kumar, M. Naebe, PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling, *Prog. Mater. Sci.* 107 (2020) 100575.
- [97] P. Zhao, J. Zhang, Z. Dong, J. Huang, H. Zhou, J. Fu, L.-S. Turng, Intelligent Injection Molding on Sensing, Optimization, and Control, *Adv. Polym. Technol.* 2020 (2020) 1–22.

# Chapitre II

---

Matériaux et Procédés Expérimentaux

# Table des matières

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>67</b>
<b>II.</b>	<b>Matériaux et réactions chimiques .....</b>	<b>67</b>
II.1.	Résines thermodurcissables dispersées (Chapitre III) .....	67
II.1.1	Matériaux .....	67
II.1.2	Systèmes réactifs .....	69
II.2.	Réseaux d'oligomères dispersés (Chapitre IV) .....	70
II.2.1	Matériaux .....	70
II.2.2	Systèmes réactifs .....	71
II.3.	Dégradation de polyéthylène et greffage d'anhydride maléique (Chapitre V) .....	73
II.3.1	Matériaux .....	73
II.3.2	Systèmes réactifs .....	74
<b>III.</b>	<b>Extrudeuses .....</b>	<b>76</b>
III.1.	Dispersion par extrusion réactive d'une phase thermodurcissable (Chapitre III) .....	76
III.2.	Dispersion par extrusion réactive de réseaux d'oligomères (Chapitre IV) .....	77
III.3.	Dégradation et fonctionnalisation de PE par extrusion réactive (Chapitre V) .....	78
	<b>Conclusion .....</b>	<b>79</b>
	<b>Références .....</b>	<b>80</b>

## I. Introduction

Ce chapitre a pour objet de décrire le procédé d'extrusion réactive mis en œuvre lors de cette thèse.

Les matériaux et méthodes utilisés sont décrits précisément au début de chaque chapitre.

Différents systèmes réactifs ont été étudiés :

- La dispersion *in situ* d'une phase thermodurcissable dans une matrice polypropylène
- La dispersion *in situ* de réseaux d'oligomères dans une matrice polypropylène
- La dégradation du polyéthylène et sa fonctionnalisation par greffage d'anhydride maléique

Les matériaux utilisés et les propriétés de ces systèmes sont décrits dans une première partie. La seconde partie porte sur les différentes extrudeuses utilisées et les conditions de procédé.

## II. Matériaux et réactions chimiques

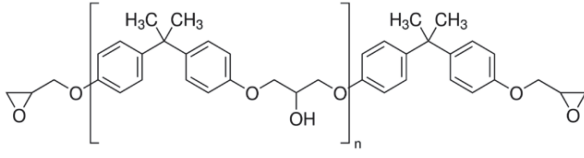
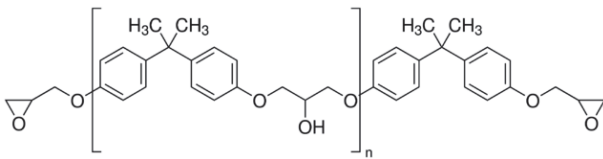
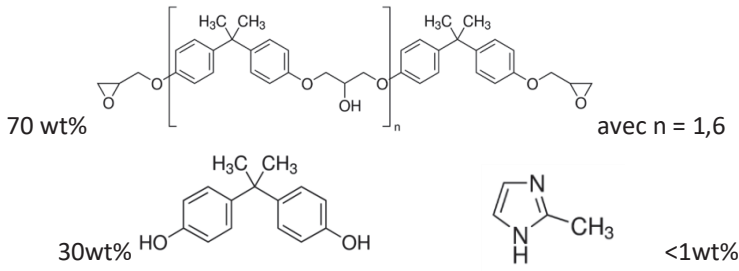
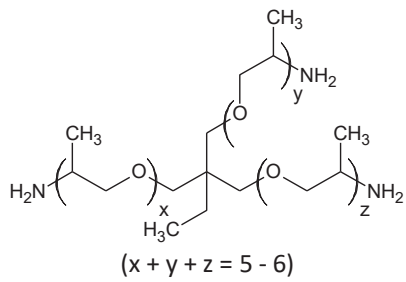
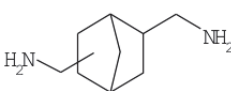
### II.1. Résines thermodurcissables dispersées (Chapitre III)

#### II.1.1 Matériaux

Le Chapitre III porte sur l'étude de la dispersion d'une phase thermodurcissable dans une matrice polyoléfine par extrusion réactive. La phase thermodurcissable est générée *in situ* par la réaction de résines époxy avec une amine. Différentes résines et amines ont été testées, et différents grades de polypropylène (PP) ont été utilisés en tant que matrices polyoléfines. Du PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA) a également été utilisé en tant que compatibilisant entre les différentes phases.

La phase thermodurcissable est composée d'un époxy et d'une seconde espèce permettant la réticulation. Trois systèmes réactifs ont été étudiés. Deux époxy différents ont été testés, tous deux sont des dérivés d'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA) comprenant deux groupes époxyde. Concernant les agents de réticulation, trois espèces différentes ont été utilisées : une triamine, une diamine cyclique et un durcisseur phénolique. Ces différents composés sont répertoriés et décrits dans le **Tableau II-1**.

**Tableau II-1.** Noms, structures chimiques et fournisseurs des différents réactifs utilisés dans le Chapitre III

Produits	Structure Chimique	Fournisseur
Résine époxy DER 667	 <p>avec <math>n = 9,5</math></p>	Dow Chemicals
Résine époxy DER 671	 <p>avec <math>n = 1,6</math></p>	Dow Chemicals
Durcisseur phénolique DEH 84	 <p>70 wt% avec <math>n = 1,6</math> 30wt% HO- -OH &lt;1wt%</p>	Dow Chemicals
Jeffamine T-403	 <p>(<math>x + y + z = 5 - 6</math>)</p>	Huntsman
Norbornane diamine NBDA		TCI Chemicals

La majorité des mélanges a été réalisée avec le polypropylène PPH3060 de chez TotalEnergies, mais d'autres PP ont été testés. Les différents PP utilisés ainsi que le PP-g-MA sont présentés dans le

**Tableau II-2.**

**Tableau II-2.** Nature, fournisseur et indice de fluidité à chaud - MFI - (2,16 kg/230°C/10 min) des PP utilisés

Nom	Nature	Fournisseur	MFI (g.10 min <sup>-1</sup> )
PPH3060	Homopolymère de Polypropylène	TotalEnergies	1,8
PPH7060	Homopolymère de Polypropylène	TotalEnergies	12
PPH10060	Homopolymère de Polypropylène	TotalEnergies	35
PPC14642	Copolymère de Polypropylène Choc	TotalEnergies	130
PPC10641	Copolymère de Polypropylène Choc	TotalEnergies	44
PPC7810	Copolymère de Polypropylène Choc	TotalEnergies	15
PPC7810C	Copolymère de Polypropylène Choc	TotalEnergies	15
Exxelor PO1020	Polypropylène greffé à environ 1% d'anhydride maléique	Exxon Mobil	430

### II.1.2 Systèmes réactifs

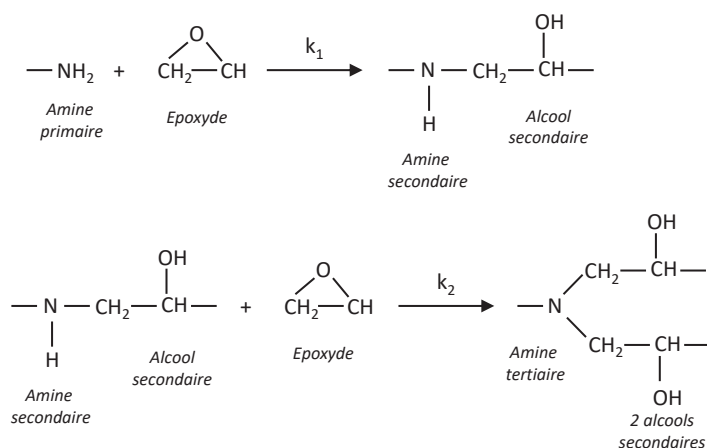
Les différents réactifs ont été sélectionnés afin d'étudier l'influence de leur structure, taille et nature chimique sur la phase thermodurcissable obtenue. Les trois systèmes réactifs étudiés sont présentés dans le **Tableau II-3**.

**Tableau II-3.** Composition des différents systèmes réactifs étudiés

Époxy	Agent de réticulation	Stœchiométrie (Epoxy : Durcisseur)	Abréviation
DER 667	T-403	22 : 1	R1
DER 671	DEH 84	1 : 2	R2
DER 671	NBDA	13 : 1	R5

La **Figure II-1** présente les réactions attendues des groupements époxy avec les groupements amines des composés T-403 et NBDA et avec les groupements hydroxy du DEH 84. Ces réactions conduisent à un composé réticulé de type thermodurcissable, dont les propriétés, étudiées antérieurement [1,2], permettent le renforcement de la matrice PP.

• **Réaction avec une amine primaire :**



• **Réaction avec un groupement hydroxy:**



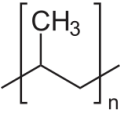
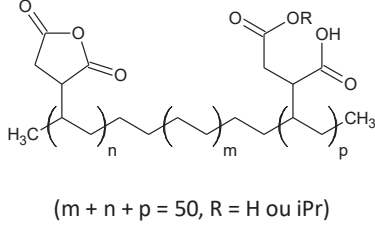
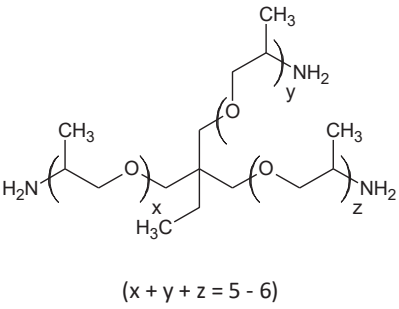
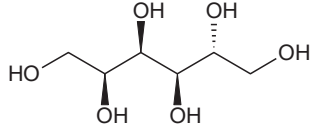
**Figure II-1.** Réactions principales attendues d'un époxy avec une amine primaire et avec un groupement hydroxy

## II.2. Réseaux d'oligomères dispersés (Chapitre IV)

### II.2.1 Matériaux

Le Chapitre IV porte également sur la dispersion de systèmes réticulés dans une matrice PP. Les systèmes étudiés sont composés d'un oligomère de polyéthylène (PE) greffé à une concentration de 3 mol/mol d'anhydride maléique (Ceramer 1608, Baker Hughes), et d'une triamine (Jeffamine T-403, Huntsman) ou d'un polyol ((D)- Sorbitol, VWR Chemicals). Les fonctions greffées du Ceramer 1608 ne sont pas seulement des fonctions anhydride succinique (résultant du greffage d'anhydride maléique), mais comprennent également du maléate de monoisopropyle et de l'acide succinique. Dans les mécanismes réactionnels exposés, ces composés seront négligés et l'on considérera uniquement les fonctions anhydride succinique. Le PP utilisé est le PPH7060 de chez TotalEnergies. Les fournisseurs, structures chimiques et propriétés de ces produits sont décrits dans le **Tableau II-4**.

**Tableau II-4.** Description et propriétés des différents réactifs utilisés dans le Chapitre IV

Produit	Structure Chimique	Propriétés*
<b>PPH7060</b> (TotalEnergies)		$T_{\text{fusion}} = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ Densité = 0.905 g/cm <sup>3</sup> MFI = 12 g/10 min (230 °C, 2.16 kg) $\eta_0 = 3.10^3\text{ Pa.s}$ (T = 180 °C)
<b>Ceramer 1608</b> (Baker Hughes)	 (m + n + p = 50, R = H ou iPr)	$T_{\text{fusion}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\eta_0 = 2\text{ Pa.s}$ (T = 130 °C) M = 800 g.mol <sup>-1</sup> Nombre d'acide = 154 mg KOH/g Nombre de saponification = 215 mg KOH/g.
<b>Jeffamine T-403</b> (Huntsman)	 (x + y + z = 5 - 6)	Liquide à température ambiante Densité = 0.978 g.cm <sup>3</sup> $\eta_0 = 0.07\text{ Pa.s}$ (T = 25 °C) M = 400 g.mol <sup>-1</sup> Équivalence massique Amine/H = 81 g.eq <sup>-1</sup>
<b>(D)-Sorbitol</b> (VWR Chemicals)		$T_{\text{fusion}} = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ M = 182 g.mol <sup>-1</sup>

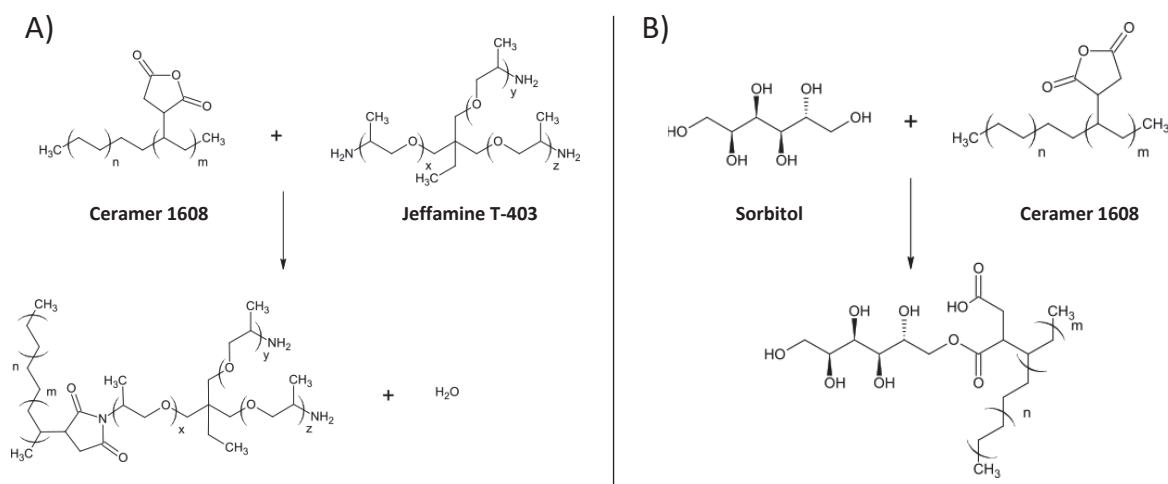
\*Données provenant des fournisseurs.

### II.2.2 Systèmes réactifs

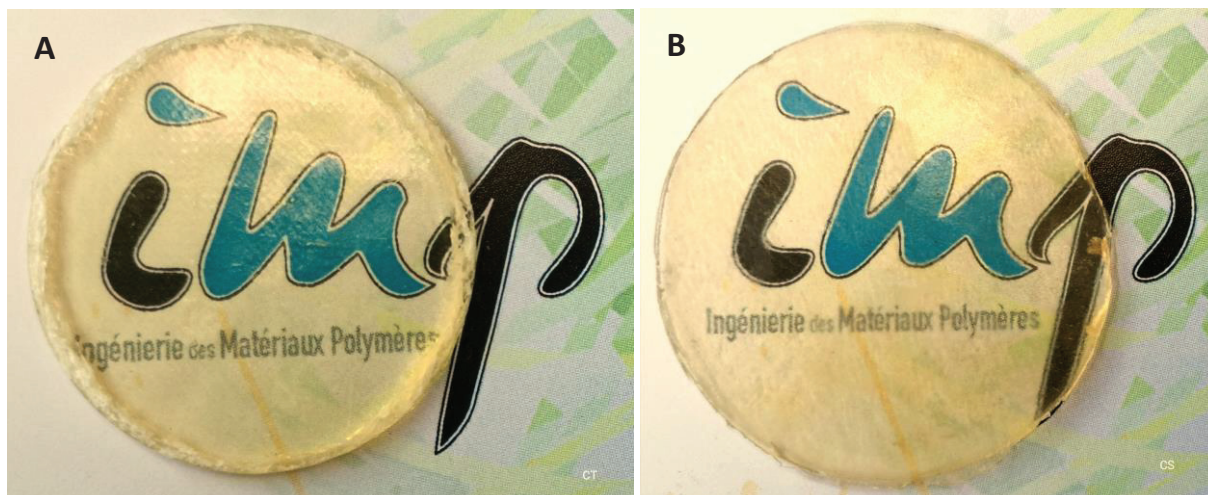
Le mélange en voie fondu de ces réactifs permet la formation d'un réseau par réaction des fonctions amine et hydroxy, de la Jeffamine 1608 et du sorbitol respectivement, avec les fonctions anhydride succinique du Ceramer 1608. Les concentrations en groupes fonctionnels des réactifs ont pu être déterminées à partir du nombre d'acide pour le Ceramer 1608, et du ratio massique amine/hydrogène pour la Jeffamine T-403. Deux fonctions alcool primaire ont été prises en compte pour chaque molécule de Sorbitol. Les stœchiométries ont ainsi pu être déterminées, et les mélanges ont été réalisés dans ces proportions, ce qui correspond à 75 wt% de Ceramer 1608 pour 25 wt% de Jeffamine T-403, et 85 wt% de Ceramer 1608 pour 15 wt% de Sorbitol.



Les mécanismes de réaction supposés sont présentés dans la **Figure II-2**. La réaction entre le Ceramer 1608 et la triamine implique la réaction entre les groupes anhydride succinique du Ceramer 1608 et les groupes amine de la triamine, formant un imide cyclique et de l'eau comme sous-produit. Concernant la réaction entre le Ceramer 1608 et le Sorbitol, elle conduit à une ouverture du cycle de l'anhydride maléique, formant une fonction ester et une fonction acide carboxylique.



Ces réactions forment des réseaux d'oligomères réticulés, avec des taux d'insolubles d'environ 60% pour le système Ceramer 1608 / Sorbitol et d'environ 80% pour le système Ceramer 1608 / Jeffamine T-403. De plus, les modules élastiques à l'équilibre de ces systèmes sont comparables à des élastomères réticulés ( $G_e \approx 10^6$  Pa). Ces matériaux sont également reprocessables. La **Figure II-3** présente en effet les photographies de pastilles (25 mm de diamètre) qui ont été réalisées à la presse hydraulique à 200 °C à partir des systèmes réticulés purs. Le fait que l'on puisse réaliser ces pastilles implique une réversibilité des liaisons du réseau. Ces matériaux, par leurs propriétés, sont donc comparables à des vitrimères ce qui signifie également que les schémas réactionnels présentés sont trop simplifiés. On peut notamment penser que la fonction hemi-ester joue un rôle dans la réversibilité des liaisons. *Van der Meer et al.* [3] ont notamment étudié la réversibilité des réactions entre des fonctions anhydride succinique et des alcools ou des amines. Des études supplémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes en jeu.



**Figure II-3.** Photographies des pastilles réalisées à partir des systèmes Ceramer 1608 / Jeffamine T-403 (A) et Ceramer 1608 / Sorbitol (B)

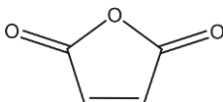
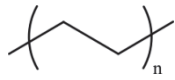
### II.3. Dégradation de polyéthylène et greffage d'anhydride maléique (Chapitre V)

#### II.3.1 Matériaux

Le Chapitre V se décompose en deux parties. La première partie est une étude de la dégradation de PE haute densité (HDPE XRT70, TotalEnergies) et de PE à très haute masse molaire (UHMWPE, GUR 4130, Celanese) par extrusion à très haute température. Dans la seconde partie, de l'anhydride maléique est ajouté à des fins de greffage radicalaire.

Les matériaux utilisés et leurs propriétés sont récapitulés dans le **Tableau II-5**.

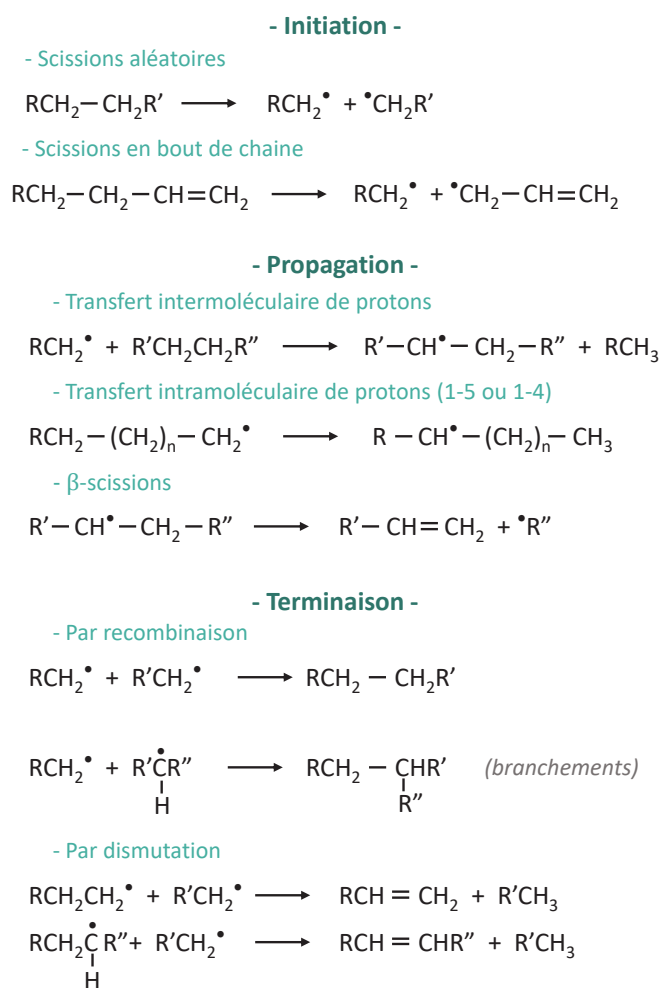
**Tableau II-5.** Description des matériaux utilisés dans le Chapitre V

Anhydride Maléique	Poudre	Anhydride Maléique 99%, Sigma-Aldrich, M = 98.06 g/mol * Flash point = 103 °C *	
HDPE	Granulés	XRT70, TotalEnergies, MFI = 0.7 g/10 min (190 °C, 5 kg) * Mw = 2.1 10 <sup>5</sup> g/mol *	
UHMWPE	Poudre	GUR 4130, Celanese, MFI < 0.1 g/10 min (190 °C, 21.6 kg) * Mw ≈ 6.8 10 <sup>6</sup> g/mol *	

\* Données fournisseur

### II.3.2 Systèmes réactifs

Habituellement, l'extrusion de PE à des températures supérieures à 200 °C conduit à de la réticulation et à des branchements par dégradation. Or dans le cadre de cette étude, et comme décrit dans la partie suivante, les températures imposées sont beaucoup plus élevées (350 °C à 420 °C). De plus, la rotation des vis induit également d'importants auto-échauffements. Dans ces conditions de très hautes températures, le PE subit une dégradation conduisant à une diminution de sa masse molaire par dépolymérisation. Cela a été vérifié par des tests de solubilité et des mesures de masses molaires. Les mécanismes simplifiés de dégradation à hautes températures du PE sous atmosphère inerte sont décrits dans la **Figure II-4**. Cependant dans de telles conditions, il est difficile de déterminer et de quantifier précisément ces réactions. De plus, de l'oxygène est présent lors de l'extrusion, ce qui peut conduire à de nombreuses réactions d'oxydation à hautes températures.



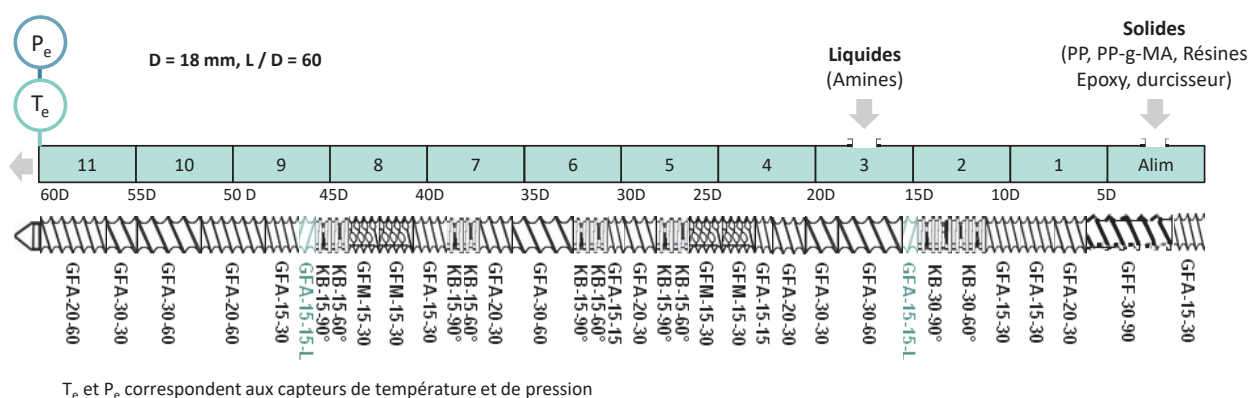
**Figure II-4.** Mécanismes simplifiés de la dégradation thermique du polyéthylène en milieu inerte [4,5]



### III. Extrudeuses

#### III.1. Dispersion par extrusion réactive d'une phase thermdurcissable (Chapitre III)

Les formulations de cette partie ont été réalisées en une étape simple d'extrusion double vis corotatives (Leistritz ZSE18, L/D = 60, D = 18 mm). L'extrudeuse et le profil de vis sont représentés dans la **Figure II-6**.



$T_e$  et  $P_e$  correspondent aux capteurs de température et de pression

**Figure II-6.** Profil de vis utilisé pour la dispersion d'une phase thermdurcissable réticulée *in situ* dans une matrice polypropylène

Deux profils de températures différents ont été utilisés, l'un à 230 °C et l'autre à 200 °C. Dans les deux cas, les températures des premiers blocs sont plus faibles pour minimiser le colmatage à l'entrée. Ces profils de températures sont décrits par le **Tableau II-6**.

**Tableau II-6.** Profils de température utilisés pour la dispersion d'une phase thermdurcissable réticulée *in situ* dans une matrice polypropylène

*Profil de température à 230 °C*

N° Bloc	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Alim
Température imposée	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	215 °C	190 °C	180 °C	110 °C

*Profil de température à 200 °C*

N° Bloc	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Alim
Température imposée	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	150 °C	150 °C	100 °C

Différentes vitesses de vis et débits ont été testés afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés finales des matériaux. Les paramètres procédés ont été fixés avec des vitesses de rotation de vis entre 300 et 800 rpm, et les débits de sortie entre 3 kg/h et 10 kg/h.

Les granulés des différents matériaux solides ont été mélangés et ont été introduits en entrée d'extrudeuse par un gaveur solide. Les matériaux sous forme de poudre ont été introduits par un gaveur poudre au même niveau. Les réactifs liquides ont été introduits au niveau du 3<sup>ème</sup> bloc du fourreau à l'aide d'une pompe HPLC. Les formulations ont été refroidies par air en sortie d'extrudeuse, puis granulées.

### III.2. Dispersion par extrusion réactive de réseaux d'oligomères (Chapitre IV)

Les formulations du Chapitre IV ont été réalisées avec la même extrudeuse que la partie précédente (Leistritz ZSE18, L/D = 60, D = 18 mm). Les profils de vis et de températures sont, eux, différents. De la même façon que la partie précédente, les granulés de PP et de Ceramer 1608 ont été prémélangés et introduits dans un gaveur solide et la poudre de sorbitol a été introduite via un doseur poudre. La Jeffamine T-403, liquide, a été introduite au niveau du 3<sup>ème</sup> bloc du fourreau à l'aide d'une pompe HPLC. Un évent a également été mis en place au niveau du bloc de fourreau n° = 10 pour éliminer les gaz formés lors de la réaction (eau ou produits de réactions secondaires). Ils sont représentés dans la

Figure II-7.

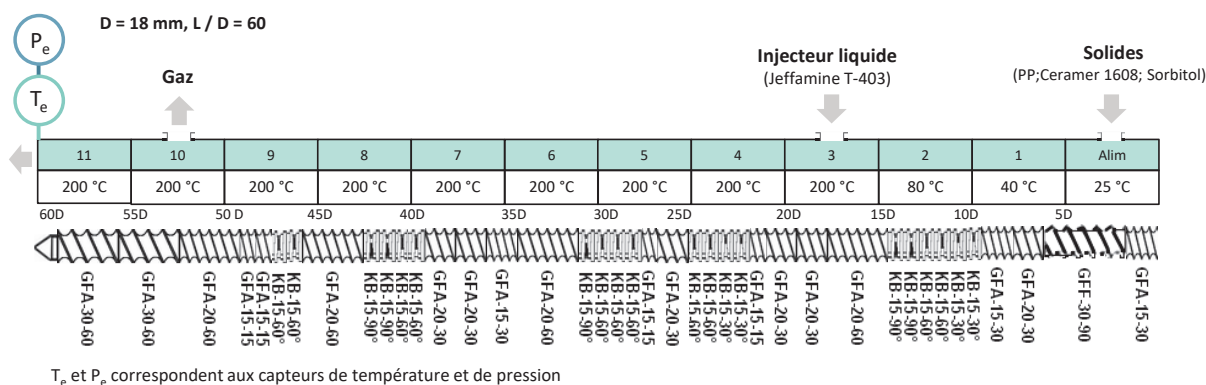


Figure II-7. Profils de vis et de température utilisés pour la dispersion de réseaux d'oligomères réticulés *in situ* dans une matrice polypropylène

Différentes formulations, débits, et vitesses de rotations de vis ont été testés, et sont récapitulés dans le **Tableau II-7**. Pour chaque expérience, la pression et la température ont été mesurées au moyen de capteurs situés en entrée de filière. Cependant, la température mesurée étant trop proche de celle du fourreau, et trop éloignée de la température au centre de la matière à cause de la

position du thermocouple, un thermocouple manuel a été utilisé pour mesurer les températures des matériaux sortants. Les produits ont été refroidis par air en sortie, puis granulés.

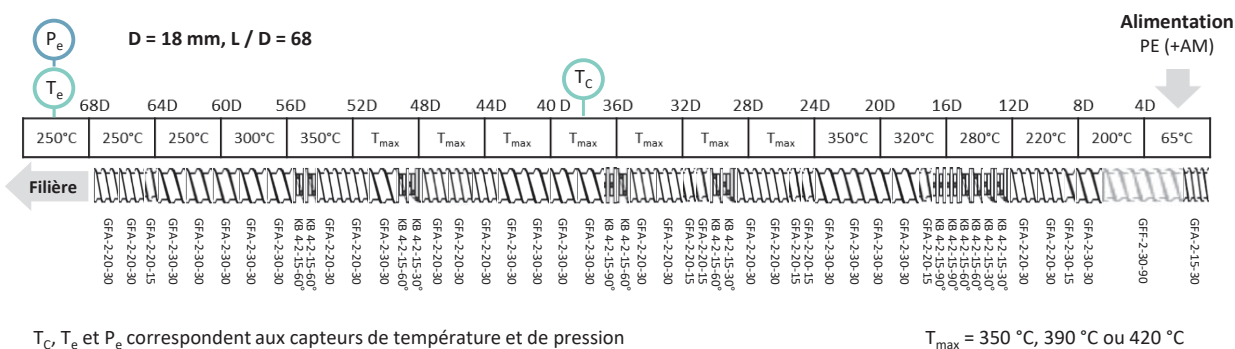
**Tableau II-7.** Récapitulatif des formulations et conditions de procédé testées

Système étudié	wt% Phase dispersée	Débit de sortie (kg/h)	Vitesse de rotation de vis (rpm)
75/25 Ceramer 1608 Jeffamine T-403 + PPH7060	<b>15 wt%</b> (12 wt% Ceramer 1608; 3 wt% Jeffamine T-403)	3	200 à 1000
		5	200 à 1000
		8	300 à 1000
		10	600 et 1000
		15	600 et 1000
		20	1000
	<b>30 wt%</b> (23 wt% Ceramer 1608; 7 wt% Jeffamine T-403)	3	150 à 600
		5	600 et 1000
		8	600 et 1000
		10	600 et 1000
85/15 Ceramer 1608 Sorbitol + PPH7060	<b>20 wt%</b> (17 wt% Ceramer 1608; 3 wt% Sorbitol)	5	300 et 800
		10	300 et 800

### III.3. Dégradation et fonctionnalisation de PE par extrusion réactive (Chapitre V)

Les expériences de dégradation et de fonctionnalisation de PE faisant l'objet du Chapitre V ont été réalisées avec une extrudeuse différente des deux parties précédentes (Leistritz ZSE 18 MAXX/HPe, L/D = 68, D = 18 mm). De même diamètre, elle est cependant plus longue et résiste à des températures supérieures, allant jusqu'à 420 °C. Les profils de vis et de température utilisés sont décrits dans la **Figure II-8**. Trois profils de températures ont été utilisés, avec une température des blocs centraux de 350 °C, 390 °C et 420 °C. Les autres blocs étant fixés à des températures plus basses en début et en fin d'extrudeuse, afin d'avoir une augmentation progressive de la température, puis une diminution à des fins de sécurité. Le débit a été varié de 1 à 6 kg/h et les vitesses de vis de 300 à 1000 rpm. La première partie de l'étude concerne l'extrusion de HDPE ou de UHMWPE seuls. Les polymères sont introduits en zone d'alimentation au moyen d'un doseur gravimétrique. Dans la seconde partie, les mêmes conditions ont été étudiées, mais une proportion

massique de 3% d'AM a été rajoutée au PE. L'AM, sous la forme de pastilles, a été d'abord micronisé à l'aide d'un mortier, puis mélangé aux différents PE avant qu'ils soient introduits dans les doseurs.



**Figure II-8.** Profils de vis et de températures utilisés pour la dégradation et la fonctionnalisation de polyéthylène par extrusion à très hautes températures

Pour chaque expérience, la pression a été mesurée au moyen d'un capteur situé en entrée de filière. La température a également été mesurée en filière et en milieu d'extrudeuse (38D). Elle a aussi été mesurée en sortie avec un thermocouple manuel.

## Conclusion

Cette thèse présente l'étude de différents procédés d'extrusion réactive, impliquant divers systèmes réactifs complexes. Les deux premières parties étudient la dispersion d'une phase réticulée dans une matrice polypropylène et la dernière partie porte sur la dégradation et la fonctionnalisation de PE à très hautes températures. Ces formulations impliquent parfois plusieurs phases et des réactions chimiques complexes qui sont difficilement modélisables par des méthodes classiques. Différentes réactions chimiques ont été proposées, mais dans les conditions imposées lors de l'extrusion, il est d'une part difficile de déterminer les cinétiques. D'autre part, de nombreuses contraintes et auto-échauffements peuvent conduire à des réactions secondaires qu'il est difficile de déterminer, et donc de prendre en compte dans un modèle. Des expériences supplémentaires peuvent être menées pour mieux les comprendre, un contrat postdoctoral est d'ailleurs en cours afin de mieux comprendre les réactions de greffage d'AM à hautes températures. Ce type d'étude est cependant coûteux en temps, en personnel et en matériel. L'objet de la présente étude est donc de pouvoir obtenir des



modèles prédictifs et précis sans nécessiter une description détaillée des mécanismes en jeu dans de telles formulations complexes.

## Références

- [1] N. Garois, P. Sonntag, G. Martin, M. Vatan, J. Drouvroy, Procédé de préparation d'une composition thermoplastique renforcée et réactive, cette composition et son utilisation, FR2963624-B1, 2014.
- [2] L. Barroso Gago, M. Auclerc, K. Delage, N. Garois, P. Cassagnau, V. Bounor-Legare, Impact of the in Situ Creation of an Epoxy Based Thermosetting Minor Phase on the Physical Properties of a PP Based Blend, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 5421–5431.
- [3] M.A.J. van der Mee, J.G.P. Goossens, M. van Duin, Thermoreversible cross-linking of maleated ethylene/propylene copolymers with diamines and amino-alcohols, *Polymer.* 49 (2008) 1239–1248.
- [4] L. Guy, B. Fixari, Waxy polyethylenes from solution thermolysis of high density polyethylene: Inert and H-donor solvent dilution effect, *Polymer.* 40 (1999) 2845–2857.
- [5] J. Scheirs, W. Kaminsky, *Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

# Chapitre III

---

**Renforcement mécanique de polypropylène par dispersion d'une  
phase thermodurcissable réticulée *in situ***

Ce chapitre est extrait d'une publication du le journal *fluids* parue en 2020:

## On the Data-Driven Modeling of Reactive Extrusion

Ruben Ibañez<sup>1</sup>, Fanny Casteran<sup>2</sup>, Clara Argerich<sup>1</sup>, Chady Ghnatios<sup>3</sup>, Nicolas Hascoet<sup>1</sup>, Amine Ammar<sup>4</sup>, Philippe Cassagnau<sup>2</sup> and Francisco Chinesta<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France; Ruben.IBANEZ-PINILLO@ensam.eu (R.I.); clara.argerich\_martin@ensam.eu (C.A.); nicolas.hascoet@ensam.eu (N.H.)

<sup>2</sup> Univ-Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS, UMR5223, 15 Boulevard André Lataarjet, 69622 Villeurbanne, France; fanny.casteran65@gmail.com (F.C.); philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr (P.C.)

<sup>3</sup> Notre Dame University-Louaize, P.O. Box 72, Zouk Mikael, Zouk Mosbeh, Lebanon; cghnatios@ndu.edu.lb

<sup>4</sup> LAMPA, Arts et Métiers Institute of Technology, 2 Boulevard du Ronceray, 49035 Angers, France; Amine.AMMAR@ensam.eu

\* Correspondence: Francisco.Chinesta@ensam.eu

### Abstract

This paper analyzes the ability of different Machine Learning techniques, able to operate in the low-data limit, for constructing the model linking material and process parameters with the properties and performances of parts obtained by reactive polymer extrusion. The use of data-driven approaches is justified by the absence of reliable modeling and simulation approaches able to predict induced properties in those complex processes. The experimental part of this work is based on the in situ synthesis of a thermoset (TS) phase during the mixing step with a thermoplastic polypropylene (PP) phase in a twin-screw extruder. Three reactive epoxy/amine systems have been considered and anhydride maleic grafted polypropylene (PP-g-MA) has been used as compatibilizer. The final objective is to define the appropriate processing conditions in terms of improving the mechanical properties of these new PP materials by reactive extrusion.

R. Ibañez, F. Casteran, C. Argerich, C. Ghnatios, N. Hascoet, A. Ammar, P. Cassagnau, F. Chinesta, ***On the Data-Driven Modeling of Reactive Extrusion***, (2020) 1–23.

<https://doi.org/10.3390/fluidsxx010005>.

# Table des matières

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>84</b>
I.1.	Data-Driven Modeling .....	85
I.2.	Reactive Polymers Processing.....	87
I.3.	Objectives of the Study .....	89
<b>II.</b>	<b>Modeling .....</b>	<b>90</b>
II.1.	From Linear to Nonlinear Regression.....	90
II.2.	Code2Vect.....	92
II.3.	iDMD, Support Vector Regression, and Neural Networks.....	93
<b>III.</b>	<b>Experiments .....</b>	<b>94</b>
III.1.	Materials.....	94
III.2.	Methods .....	97
III.2.1	Extrusion Processing .....	97
III.2.2	Characterization .....	98
<b>IV.</b>	<b>Data-Driven Modeling: Comparing Different Machine Learning Techniques.....</b>	<b>98</b>
<b>V.</b>	<b>Data-Driven Process Modeling .....</b>	<b>102</b>
	<b>Conclusion.....</b>	<b>106</b>
	<b>References .....</b>	<b>107</b>

## I. Introduction

Initially, the industry adopted virtual twins in the form of simulation tools that represented the physics of materials, processes, structures, and systems from physics-based models. These computational tools transformed engineering science and technology to offer optimized design tools and became essential in almost all industries at the end of the 20th century.

Despite of the revolution that Simulation Based Engineering—SBE—experienced, some domains resisted to fully assimilate simulation in their practices for different reasons:

- Computational issues related to the treatment of too complex material models involved in too complex processes, needing a numerical resolution difficult to attain. Some examples in polymer processing concern reactive extrusion or foaming, among many others.
- Modeling issues when addressing materials with poorly known rheologies, as usually encountered in multi-phasic reactive flows where multiple reactions occur.
- The extremely multi-parametric space defined by both the material and the process, where the processed material properties and performances strongly depend on several parameters related, for example in the case of reactive extrusion, to the nature of the reactants or the processing parameters, like the flow rate and viscosity, the processing temperature, etc.

In these circumstances, the use of data and the construction of the associated models relating the material and processing parameters to some quantities of interest—QoI, by using advanced artificial intelligence techniques, seems an appealing procedure for improving predictions, enhancing optimization procedures and enabling real-time decision making [1].

### I.1. Data-Driven Modeling

Engineered artificial intelligence—EAI—concerns different data-science functionalities enabling:

(i) multidimensional data visualization; (ii) data classification; (iii) modeling the input/output relationship enabling quantitative predictions; (iv) extracting knowledge from data; (v) explaining for certifying, and (vi) creating dynamic data-driven applications systems.

The present work aims at creating a model able to relate material and processing parameters to the processed material properties and performances. For this reason, in that follows, we will focus on the description and use of different strategies for accomplishing that purpose.

In the past, science was based on the extraction of models, these being simply the causal relation linking causes (inputs) and responses (outputs). This (intelligent) extraction or discovery was performed by smart (and trained) human minds from the data provided by the direct observation of the reality or from engineered experimental tests. Then, with the discovered, derived, or postulated model, predictions were performed, leading to the validation or rejection of these models. Thus, physics-based models, often in the form of partial differential equations, were manipulated by using numerical techniques, with the help of powerful computers.

However, sometimes models are not available, or they are not accurate enough. In that case, the most natural route consists of extracting the model from the available data (a number of inputs and their associated outputs). When data are abundant and the time of response is not a constraint, deep-learning could constitute the best alternative. However, some industrial applications are subjected to: (i) scarce data and (ii) necessity of learning on-the-fly under stringent real-time constraints.

Some models, as those encountered in mechanics, are subjected to thermodynamic consistency restrictions. They impose energy conservation and entropy production. In our former works [2-5], we proved that such a route constitutes a very valuable framework for deriving robust models able to assimilate available data while fulfilling first principles. However, some models cannot be cast into a

physical framework because they involve heterogeneous data, sometimes discrete and even categorical. Imagine for a while a product performance that depends on four factors: (i) temperature of the oven that produces the part; (ii) process time; (iii) commercial name of the involved material, and (iv) given-name of the employee that processed it. It seems evident that processes, whose representing data-points (implying four dimensions in this particular example) are close to each other, do not imply having similar performances. In that case, prior to employing techniques performing in vector spaces, in general based on metrics and distances, data must be mapped into that vector space. For this purpose, we proposed recently the so-called Code2Vect [6] revisited later.

Nonlinear regressions, relating a given output with the set of input parameters, are subjected to a major issue: complexity. In other words, the number of terms of a usual polynomial approximation depends on the number of parameters and the approximation degree. Thus,  $D$  parameters and a degree  $Q$  imply the order of  $D$  power  $Q$  terms and, consequently, the same amount of data are needed to define it. In our recent works, we proposed the so-called sparse Proper Generalized Decomposition, sPGD [7] able to circumvent the just referred issue. It is based on the use of separated representations with adaptive degree of approximation, defined on unstructured data settings and sparse sensing to extract the most compact representations.

Assuming that the model is expressible as a matrix relating arrays of inputs and outputs (as standard Dynamic Mode Decomposition—DMD—performs with dynamical systems [8,9]) both expressible in a low-dimensional space (assumption at the heart of all model order reduction techniques), the rank of the matrix (discrete description of the model) is assumed to be low [10].

## I.2. Reactive Polymers Processing

Reactive extrusion is considered to be an effective tool of continuous polymerization of monomers, chemical modification of polymers and reactive compatibilisation of polymer blends. In particular, corotating and contra-rotating twin-screw extruders have proven to be a relevant technical and economical solution for reactive processing of thermoplastic polymers. The literature dedicated to reactive extrusion shows that a very broad spectrum of chemical reactions and polymer systems has been studied [11–15].

The many advantages of using the extruder as a chemical reactor can be described as follows:

(i) polymerization and/or chemical modifications can be carried out in bulk, in the absence of solvents, the process is fast and continuous (residence time of the order of a few minutes); (ii) if necessary, devolatilization is effective, leading to the rapid removal of residual monomers and/or reaction by-products; and (iii) the screw design is modular, allowing the implementation of complex formulations (fillers, plasticizers, etc.).

However, there are also some disadvantages in using an extruder as a chemical reactor such as:

(i) the high viscosity of the molten polymers, which lead to self-heating and therefore to side reactions (thermal degradation for example); (ii) the short residence time which limits reactive extrusion to fast reactions; and (iii) the difficulty of the scale up to industrial pilot and plants.

In terms of modeling and simulation, various strategies [16] can be considered as it needs to deal with a large number of highly nonlinear and coupled phenomena. Actually, the strategy of modeling depends on the objectives in terms of process understanding, material development from machine design or process optimization, and control. For example, in the case of free radical grafting of polyolefins, a two-phase stochastic model to describe mass transport and kinetics based on reactive processing data was proposed in [17].



Regarding process optimization, a simple 1D simulation approach provides a global description of the process all along the screws, whereas 3D models allow a more or less accurate description of the flow field in the different full zones of the extruder. However, most of these simulations are based on simplified steady-state 1D models (e.g., Ludovic® software [18]).

Actually, the main processing parameters such as residence time, temperature, and extent of the reaction are assumed homogeneously distributed in any axial cross section. The use of one-dimensional models allows significant reductions of the simulation effort (computing time savings). In any case, the flow model is coupled with reaction kinetics that impacts the fluid rheology [19].

Thus, one-dimensional models are especially appropriate when addressing optimization or control in reactive extrusion. In particular, the model proposed in [20] predicts the transient and steady-state behaviours, i.e., pressure, monomer conversion, temperature, and residence time distribution in different operation conditions.

However, these simulations require several sub-models on establishing constitutive equations (viscosity, chemical kinetics, mass and temperature transfers). Actually, it takes time and the intuition and accumulated knowledge of experienced specialists. Furthermore, it is important to note that, despite the impressive effort spent by hundreds of researchers and thousands of published papers, no constitutive equation exists describing, for example, the behaviour of complex polymer formulations such as reactive extrusion systems.

In summary, such a process is quite complex and would require a detailed study on the influence of the nature of polymers and chemical reactions (kinetics and rheology), processing conditions (temperature, screw speed, flow rate, screw profile). Nevertheless, a determinist answer to each of these parameters is out of consideration and actually we believe that the understanding of such a process is quite unrealistic from usual approaches.

### 1.3. Objectives of the Study

The present work aims at addressing a challenge in terms of industrial applications that is not necessarily based on improving the understanding of the process itself, but replacing the complex fluid and complex flow by an alternative modeling approach able to extract the link between the process outputs and inputs, key for transforming experience into knowledge.

A model of a complex process could be envisaged with two main objectives: (i) the one related to the online process control from the collected and assimilated data; (ii) the other concerned by the offline process optimization, trying to extract the optimal process parameters enabling the target properties and performances. Even if the modeling procedure addressed in this work could be used in both domains, the present work mainly focuses on the second one, the process modeling for its optimization; however, as soon as data could be collected in real-time, with the model available, process control could be attained without major difficulties.

There are many works in which each one uses a different data-driven modeling technique, diversity that makes it difficult to understand if there is an optimal technique for each model, or if most of them apply and perform similarly. Thus, this paper aims at comparing several techniques first, and then, using one of them that the authors recently proposed, and that performs in the multi-parametric setting, address some potential uses.

## II. Modeling

In this section, we revisit some regression techniques that will be employed after for modeling reactive extrusion. For additional details and valuable references the interested reader can refer to Appendix A.

In many applications like chemical and process engineering or materials processing, product performances depend on a series of parameters related to both, the considered materials and the processing conditions. The number of involved parameters is noted by  $D$  and each parameter by  $x_i, i = 1, \dots, D$ , all of them grouped in the array  $\mathbf{x}$ .

The process results in a product characterized by different properties or performances in number smaller or greater than  $D$ . In what follows, for the sake of simplicity and without loss of generality, we will assume that we are interested in a single scalar output noted by  $y$ .

From the engineering point of view, one is interested in discovering the functional relation between the quantity of interest — QoI —  $y$  and the involved parameters  $x_1, \dots, x_D \equiv \mathbf{x}$ , mathematically,  $y = y(\mathbf{x})$  because it offers a practical and useful way for optimizing the product by choosing the most adequate parameters  $\mathbf{x}^{\text{opt}}$ .

There are many techniques for constructing such a functional relation, currently known as regression, some of them sketched below, and detailed in Appendix A where several valuable references are given.

### II.1. From Linear to Nonlinear Regression

The simplest choice consists in the linear relationship

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_D x_D \quad (1)$$

that if  $D + 1$  data are available that is  $D + 1$  couples  $\{y_s, \mathbf{x}_s\}, s = 1, \dots, D+1$ , then the previous equation can be written in the matrix form

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_{D+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & \cdots & x_{D,1} \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & \cdots & x_{D,2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{1,D+1} & x_{2,D+1} & \cdots & x_{D,D+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_D \end{pmatrix} \quad (2)$$

where  $x_{i,s}$  denotes the value of parameter  $x_i$  at measurement  $s$ , with  $i = 1, \dots, D$  and  $s = 1, \dots, D + 1$ .

The previous linear system can be expressed in a more compact matrix form as

$$\mathbf{y} = \mathbb{X}\boldsymbol{\beta} \quad (3)$$

Thus, the regression coefficients  $\beta_0, \dots, \beta_D$  are computed by simple inversion of Equation (3)

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbb{X}^{-1}\mathbf{y} \quad (4)$$

from which the original regression form (1) can be rewritten as

$$y = \beta_0 + \mathbf{W}^T \mathbf{x} \quad (5)$$

where  $\mathbf{W}^T = (\beta_1 \dots \beta_D)$ .

When the number of measurements  $P$  becomes larger than the number of unknowns  $\beta_0, \dots, \beta_D$ , i.e.,  $P > D + 1$ , the problem can be solved in a least-squares sense.

However, sometimes linear regressions become too poor for describing nonlinear solutions and in that case one is tempted to extend the regression (1) by increasing the polynomial degree. Thus, the quadratic counterpart of Equation (1) reads

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^D \sum_{j \geq i}^D \beta_{ij} x_i x_j \quad (6)$$

where the number of unknown coefficients ( $\beta_0$  &  $\beta_{ij}, \forall i, j$ ) is  $(D^2 - D)/2$  that roughly scales with  $D^2$ .

When considering third degree approximations, the number of unknown coefficients scales with  $D^3$  and so on.

Thus, higher degree approximations are limited to cases involving few parameters, and multi-parametric cases must use low degree approximations because usually the available data are limited due to the cost of experiences and time.

The so-called sparse-PGD [7] tries to encompass both wishes in multi-parametric settings: higher degree and few data. For that purpose, the regression reads

$$y = \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^D F_i^j(x_j) \quad (7)$$

where the different single-valued functions  $F_j(x_j)$  are a priori unknown and are determined sequentially using an alternate directions fixed point algorithm. As at each step one looks for a single single-valued function, higher degree can be envisaged for expressing it into a richer (higher degree) approximation basis, while keeping reduced the number of available data-points (measurements).

## II.2. Code2Vect

This technique deeply revisited in the Appendix A proposes mapping points  $\mathbf{x}_s$ ,  $s = 1, \dots, P$ , into another space  $\xi_s$ , such that the distance between any pair of data-points  $\xi_i$  and  $\xi_j$  scales with the difference of their respective outputs, that is, on  $|y_i - y_j|$ .

Thus, using this condition for all the data-point pairs, the mapping  $\mathbf{W}$  is obtained, enabling for any other input array  $\mathbf{x}$  compute its image  $\xi = \mathbf{W}\mathbf{x}$ . If  $\xi$  is very close to  $\xi_s$ , one can expect that its output  $y$  becomes very close to  $y_s$ , i.e.,  $y \approx y_s$ . In the most general case, an interpolation of the output is envisaged.

### II.3. iDMD, Support Vector Regression, and Neural Networks

Inspired by dynamic model decomposition—DMD—[8,9] one could look for  $\mathbf{W}$  minimizing the functional  $\mathcal{F}(\mathbf{W})$  [10]

$$\mathcal{F}(\mathbf{W}) = \sum_{s=1}^P (y_s - \mathbf{W}^T \mathbf{x}_s)^2 \quad (8)$$

whose minimization results in the calculation of vector  $\mathbf{W}$  that at its turn allows defining the regression  $y = \mathbf{W}^T \mathbf{x}$ . Appendix A and the references therein propose alternative formulations.

Neural Networks—NN—perform the same minimization and introduce specific treatments of the nonlinearities while addressing the multi-output by using a different number of hidden neuron layers [21].

Finally, Support Vector Regression—SVR—share some ideas with the so-called Support Vector Machine—SVM [22], the last widely used for supervised classification. In SVR, the regression reads

$$y = \beta^0 + \mathbf{W}^T \mathbf{x} \quad (9)$$

and the flatness is enforced by minimizing the functional  $\mathcal{G}(\mathbf{W})$

$$\mathcal{G}(\mathbf{W}) = \frac{1}{2} \mathbf{W}^T \mathbf{W} \quad (10)$$

while enforcing as constraints a regularized form of

$$|y_s - \beta_0 - \mathbf{W}^T \mathbf{x}_s| \leq \epsilon, s = 1, \dots, P \quad (11)$$

### III. Experiments

The purpose of this project is the dispersion of a thermosetting (TS) polymer in a polyolefin matrix using reactive extrusion by in situ polymerisation of the thermoset (TS) phase from an epoxide resin and amine crosslinker. Here, Polypropylene (PP) has been chosen as the polyolefin matrix. A grafted PP maleic anhydride (PP-g-MA) has been used to ensure a good compatibility between the PP and the thermoset phases.

These studies were carried out as part of a project with TotalEnergies on the basis of a Hutchinson patent [23]. This patent describes the process for preparing a reinforced and reactive thermoplastic phase by dispersing an immiscible reactive reinforcing agent (e.g., an epoxy resin as precursor on the thermoset dispersed phase). This process is characterized by a high shear rate in the extruder combined with the in situ grafting, branching, and/or crosslinking of the dispersed phase. These in situ reactions permit the crosslinking of the reinforcing agent as well as the compatibility of the blend with or without compatibilizer or crosslinker. The result of this process is a compound with a homogeneous reinforced phase with thin dispersion (<5  $\mu\text{m}$ ) leading to an improvement of the mechanical properties of the thermoplastic polymer. The experiments carried out in the framework of the present project are mainly based on some experiments described in the patent. However, new complementary experiments have been carried out to complete the study.

#### III.1. Materials

The main Polypropylene used as the matrix is the homopolymer polypropylene PPH3060 from TotalEnergies. Two other polypropylenes have been used to study the influence of the viscosity, and several impact copolymer polypropylenes have also been tested in order to combine a good impact resistance with the reinforcement brought by the thermoset phase. A PP-g-MA (PO1020 from Exxon) with around 1 wt% of maleic anhydride has been used as a compatibilizer between the polypropylene matrix and the thermoset phase. All the polypropylenes used are listed in **Table III-1**.

Nature, supplier, and melt flow index – MFI – (2,16 kg/230 °C/10 min) of PP polymers with their main characteristics.

**Table III-1.** Nature, supplier, and melt flow index – MFI – (2,16 kg/230 °C/10 min) of PP polymers

<b>Name</b>	<b>Nature</b>	<b>Supplier</b>	<b>MFI (g.10 min<sup>-1</sup>)</b>
<b>PPH3060</b>	Polypropylene homopolymer	TotalEnergies	1.8
<b>PPH7060</b>	Polypropylene homopolymer	TotalEnergies	12
<b>PPH10060</b>	Polypropylene homopolymer	TotalEnergies	35
<b>PPC14642</b>	Impact Copolymer Polypropylene	TotalEnergies	130
<b>PPC10641</b>	Impact Copolymer Polypropylene	TotalEnergies	44
<b>PPC7810</b>	Impact Copolymer Polypropylene	TotalEnergies	15
<b>PPC7810C</b>	Impact Copolymer Polypropylene	TotalEnergies	15
<b>Exxelor PO1020</b>	Polypropylene grafted 1 wt% of maleic anhydride	Exxon Mobil	430

Concerning the thermoset phase (TS), three systems have been studied. As a common point, these three systems are based on epoxy resins that are DGEBA derivatives with two epoxide groups, two different resins (DER 667 and DER 671 from DOW Chemicals) have been used. The first two systems, named R1 and R2 here, are both constituted of an epoxy resin mixed with an amine at the stoichiometry. The first uses the DER 667 with a triamine (Jeffamine T-403 from Huntsman) that is sterically hindered, whereas the second one uses the DER 671 with a cyclic diamine (Norbonanediamine from TCI Chemicals). Melamine has also been tested in one of the formulations. The third system, named R5 here, mixes the epoxy resin DER 671 with a phenolic hardener (DEH 84 from DOW Chemicals) that is a blend of three molecules: 70 wt% of an epoxy resin, a diol, and less than 1 wt% of a phenolic amine.



These systems have been chosen in order to see the influence of the structure, molar mass, and chemical nature on the in-situ generation of the thermoset phase within our polyolefin matrix. **Table III- 2** summarizes the systems studied.

**Table III- 2.** Composition at the stoichiometry of the systems studied

<b>Epoxy</b>	<b>Amine/Hardener</b>	<b>Abbreviation</b>
<b>DER 667</b>	Jeffamine T-403	R1
<b>DER 671</b>	DEH 84	R2
<b>DER 671</b>	Norbonane diamine	R5

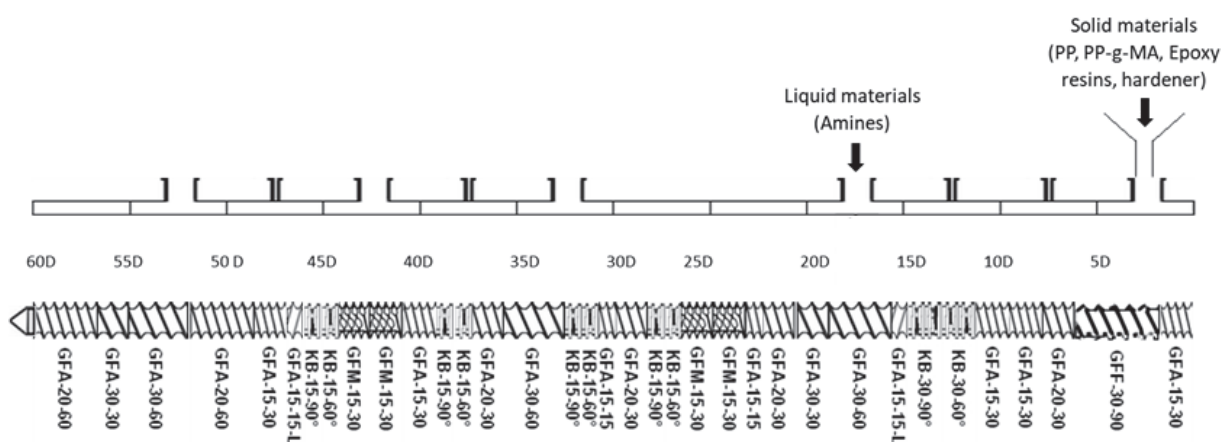
The kinetics of these chemical systems have been studied from the variation of the complex shear modulus from a time sweep experiment with an ARES-G2 Rheometer (TA Instruments). The experiments have been performed for temperatures from 115 °C to 165 °C using a 25 mm plate-plate geometry, with a 1 mm gap, at the frequency  $\omega = 10$  rad/s and a constant strain of 1%. The kinetics have been performed on a stoichiometric premix of the reactants. The gel times of the systems have thus been identified as the crossover point between the loss and storage modulus. Note that the reaction is too fast to be performed at temperatures beyond  $T = 165$  °C. Consequently, an extrapolation according to an Arrhenius law allowed us to determine the gel time of the systems at  $T = 200$  °C (Barrel temperature of the extruder). The results give a gel time lower than 10 s for the three systems ( $t_{gel}(R1) = 4.5$  s,  $t_{gel}(R2) = 10$  s, and  $t_{gel}(R5) < 1$  s), so we made the hypothesis that the reaction time is much lower than 1 min and thus that the reaction is totally completed at the die exit of the extruder. Moreover, a Dynamic Mechanical Analysis (DMA) showed that the main mechanical relaxation  $T_{\alpha}$  associated with the  $T_g$  of the thermoset phase is close to 80 °C, which is the  $T_g$  observed for TS bulk systems.

The influence of the addition of silica on the final properties has been studied with two different silicas (Aerosil R974 and Aerosil 200).

## III.2. Methods

### III.2.1 Extrusion Processing

The formulations have been fulfilled in one single step with a corotating twin screw extruder (Leistritz ZSE18, L/D = 60, D = 18 mm), with the screw profile described in **Figure III-1**.



**Figure III-1.** Diagram of the screw profile in the study

Two different temperatures profiles have been used, one at 230 °C and the other one at 200 °C, both with lower temperatures for the first blocs to minimize clogging effects at the inlet. These temperature profiles are described in **Figure III-2**.

#### 230 °C Temperature profile

<i>N° Bloc</i>	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Alim
<i>Setpoint Temperature</i>	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	215 °C	190 °C	180 °C	110 °C

#### 200 °C Temperature profile

<i>N° Bloc</i>	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Alim
<i>Setpoint Temperature</i>	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	150 °C	150 °C	100 °C

**Figure III-2.** Diagram of the temperature profile in the study

Several screw rotation speeds and flow-rates have been used to study the influence of the process on the final materials (N = 300, 600, 450, 800 rpm;  $\dot{w}$  = 3, 5, 6, 10 kg/h).

The solid materials were mixed and introduced at the entrance by a hopper for the pellets and with a powder feeder for the micronized powders. As for the liquid reagents, they were injected over the

third bloc with an HPLC pump. The formulations are cooled by air at the exit of the extruder and then pelleted.

### III.2.2 Characterization

Tensile-test pieces (5A) and impact-test pieces have been injected with a Babyplast injection press at 200 °C and 100 bar. Young modulus has been determined by a tensile test with a speed of 1 mm/min and Stress at yield, Elongation at break, and Stress at break have been measured with a tensile speed of 50 mm/min. Impact strength has been measured by Charpy tests on notched samples at room temperature.

## IV. Data-Driven Modeling: Comparing Different Machine Learning Techniques

As previously mentioned, a model that links the material and processing parameters with the processed material properties is of crucial interest. By doing that, two major opportunities could be envisaged: the first one concerns the possibility of inferring the processed material properties for any choice of manufacturing parameters; (second), for given target properties, one could infer the processing parameters enabling them. In this particular case, process parameters are grouped in the six-entrees array  $\mathbf{x}$ , the TS ratio between the hardener (or amine) and the epoxy amounts.

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \text{Rotation Speed [rpm]} \\ \text{Exit Flow Rate [kg/h]} \\ \text{Temperature [}^\circ\text{C]} \\ \text{TS dispersed phase [\%]} \\ \text{PP - g - MA/TS Ratio} \\ \text{Ratio TS} \end{pmatrix} \quad (12)$$

whereas the processed material properties are grouped in the five-entrees array  $\mathbf{y}$ , containing the Young modulus, the yield stress, the stress at break, the strain at break, and the impact strength,

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} E \text{ [MPa]} \\ \sigma_y \text{ [MPa]} \\ \sigma_b \text{ [MPa]} \\ \epsilon_b \\ Re_{amb} \text{ [kJ/m}^2\text{]} \end{pmatrix} \quad (13)$$

As previously discussed, our main aim is extracting (discovering) the regression relating inputs (material and processing parameters)  $\mathbf{x}$  with the outputs (processed material properties)  $\mathbf{y}$ , the regression that can be written in the form

$$y_i = y_i(\mathbf{x}) \quad (14)$$

where  $y_i(\cdot)$  represents the linear or nonlinear regression associated with the  $i$ -output, or when proceeding in a compact form by creating the multi-valued regression relating the whole input and output data-pairs, as

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x}) \quad (15)$$

The intrinsic material and processing complexity justify the nonexistence of valuable and reliable models based on physics, able to predict the material evolution and the process induced properties. For this reason, in the present work, the data-driven route is retained, from the use of regression techniques, as the ones previously summarized.

The available data come from experiments conducted, described in the previous section that consists of  $P$  pairs of arrays  $\mathbf{x}_s$ , and  $\mathbf{y}_s$ ,  $s = 1, \dots, P$ , that is:

$$[\mathbf{x}_s, \mathbf{y}_s], s = 1, \dots, P \quad (16)$$

all them reported in Tables A1 and A2 included in the Appendix B (for the sake of completeness and for allowing researchers to test alternative regression procedures).

Table A1 groups the set of input parameters involved in the regression techniques. The hyper parameter `MaskIn` is a boolean mask indicating if the data are included in the training (`MaskIn= 1`) or it is excluded from the training to serve for quantifying the regressions performance (`MaskIn= 0`). On the other hand, Table A2 groups the responses, experimental measures, for each processing condition.

As indicated in the introduction section, one of the objectives of the present paper is analyzing if different Machine Learning techniques perform similarly, or their performances are significantly

different. For this purpose, this section aims at comparing the techniques introduced in section II, whereas the next section will focus on the use of one of them.

In order to compare the performances of the different techniques, an error was introduced serving to compare the regressions prediction. In particular, we consider the most standard error, the Root Mean Squared Error (RMSE). When applied to the different regression results, it offers a first indication on the prediction performances. **Table III-3** reports the errors associated with each regression when evaluating the output of interest that is the array  $\mathbf{y}$  for a given input  $\mathbf{x}$ , for all the data reported in Tables A1 and A2. Because the different outputs (the components of array  $\mathbf{y}$ ) present significant differences in their typical magnitudes, **Table III-4** reports the relative errors, computed from the ratios between the predicted and measured data difference to the measured data.

**Table III-3.** RMSE error for the different regression techniques

RMSE ERROR	E (MPa)	$\sigma_{\text{yield}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{break}}$ (%)	Re <sub>amb</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )
NN	369.81	7.50	6.92	119.16	2.44
C2V	289.22	5.91	5.81	126.83	1.89
SPGD	229.69	5.34	4.53	127.36	2.05
SVM	229.69	5.34	4.53	127.36	2.05
D. TREE	268.61	5.39	5.53	111.86	2.21
iDMD	252.72	5.41	5.53	114.83	1.89

**Table III-4.** Relative error for different regression techniques

REL ERROR (%)	E	$\sigma_{\text{yield}}$	$\sigma_{\text{break}}$	$\epsilon_{\text{break}}$	Re <sub>amb</sub>
NN	23.43	24.05	34.96	100.22	43.38
C2V	15.06	16.41	22.22	105.54	37.05
SPGD	18.32	18.97	29.38	106.67	33.73
SVM	14.55	17.12	22.90	107.12	36.58
D. TREE	17.02	17.30	27.96	94.08	39.38
iDMD	16.01	17.35	27.96	96.58	33.70

Sparse PGD—sPGD—employed second degree Chebyshev polynomials and performed a regression for each of the quantities of interest according to Equation (14). The use of low degree polynomials

avoided overfitting, being a compromise for ensuring a reasonable predictability for data inside and outside the training data-set. From a computational point of view, 20 enrichment ( $N$  in Equation (A16)) were needed for defining the finite sum involved in the separated representation that constitutes the regression of each output of interest  $y_i$ .

Code2Vect addressed the low-data limit constraint by imposing a linear mapping between the representation (data) and target (metric) spaces, avoiding spurious oscillations when making predictions on the data outside the training set.

Considering the iDMD because of the reduced amount of available data, the simplest option consisting of a unique matrix relating the input–output data pairs in the training set (linear model) was considered, i.e., with respect to Equation (15), it was assumed  $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbb{F}\mathbf{x}$ , and matrix  $\mathbb{F}$  ensuring the linear mapping was obtained by following the rationale described in Section 2. The computed regression performs well despite the fact of assuming a linear behavior.

The quite standard Neural Network we considered (among a very large variety of possible choices) presents a severe overfitting phenomenon in the low data-limit addressed here. This limitation is not intrinsic to NN, and could be alleviated by considering richer architectures and better optimizers, parameters, out of the scope of the present study.

The main conclusion of this section is the fact that similar results are obtained independently of the considered technique that seems quite good now from the point of view of engineering. Even if the errors seem quite high, it is important to note that: (i) the highest errors concern the variables exhibiting the largest dispersion in the measurements; (ii) the prediction errors are of the same order as that of the dispersion amplitudes; and (iii) we only considered 35 data-points from the 59 available for the training (regression construction) while the reported errors were calculated by using the whole available data (the 59 data-points). The next section proves that the prediction quality increases with the increase of the amount of points involved in the regression construction (training).

## V. Data-Driven Process Modeling

In view of the reported results, it can be stressed that all the analyzed techniques show similar performances and work reasonably well in the low-data limit (where only 60% out of 59 data points composed the training data-set were used in the regressions).

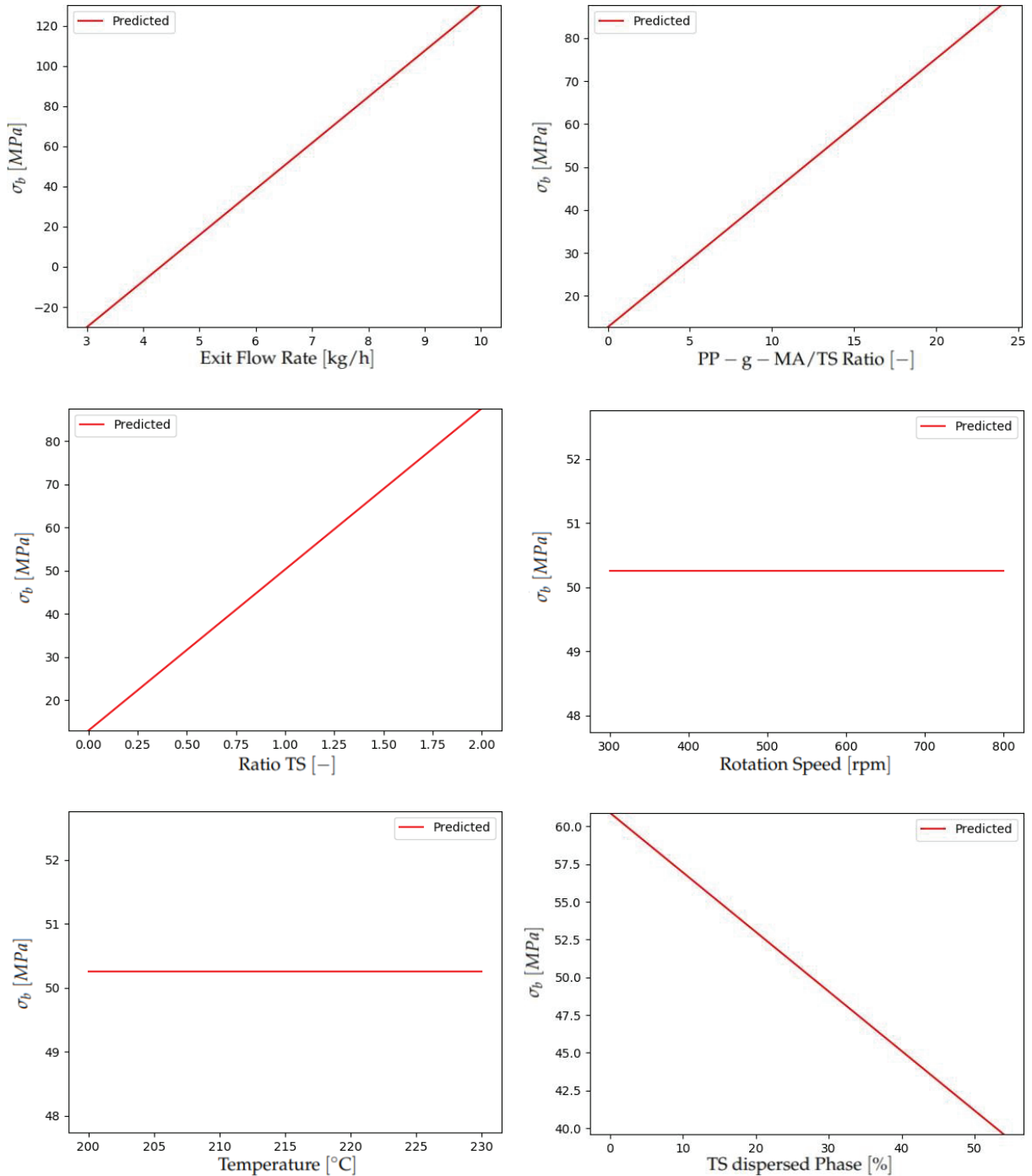
As it can be noticed, some quantities of interest such as the Young's modulus and the stress at break are quite well predicted when compared with the others on which predictions were less performant. There is a strong correlation between this predictability capability and the experimental dispersion noticed when measuring these other quantities, like the strain at break. That dispersion represents without any doubt a limit in the predictability that must be addressed within a probabilistic framework. All the mechanical tests were performed on five samples from the same experiment process on the extruder. The final value is the average of these five tests. The confidence interval is estimated: 10% for the Young modulus and Yield stress, 20% on elongation and stress at break.

Extracting a model of a complex process could serve for real-time control purposes, but also, as it is the case in the present work, for understanding the main tendencies of each quantity of interest with respect to each process or material parameter (the last constituting the regression inputs), enabling process and material optimization.

In order to perform that sensibility analysis, we consider a given quantity of interest and evaluate its evolution with respect to each of the input parameters. When considering the dependence with respect to a particular input parameter, all the others are fixed to their mean values, even if any other choice is possible. **Figure III-3** shows the evolution of  $\sigma_b$  with respect to the six input parameters, using the lowest order sPGD modes to extract the main tendencies.

From these AI-based metamodels, one should be able to identify the process conditions and the concentration of the TS phase in order to enhance a certain mechanical property. Thus, in order to increase the stress at break, increasing the content of thermoset seems a good option, with all the other properties (Young modulus, stress at yield, strain at break and impact strength being almost

insensible to that parameter). A more detailed analysis, involving multi-objective optimization (making use of the Pareto front) and its experimental validation, constitutes a work in progress, out of the scope of the present work.



**Figure III-3.** Evolution of the stress at break with: (top-left) Exit flow rate; (top-right) PP-g-MA/TS ratio; (middle-left) Ratio TS; (middle-right) Rotation speed; (bottom-left) Temperature; and (bottom-right) TS dispersed



To further analyze the accuracy of the methodology and the convergence behavior, in what follows, we consider one of the regression techniques previously described and employed, the sPGD, and perform a convergence analysis, by evaluating the evolution of the error with respect to the size of the training data-set.

The training-set was progressively enriched, starting from 30 data points, and then considering 35, 41, 47, and finally 53 (that almost correspond to 50%, 60%, 70%, 80%, and 90% of the available data-set). The error was calculated again by considering both the training and test data-sets. **Table III-5** reports the results on the elastic modulus prediction, and clearly proves, as expected, that the prediction accuracy increases with the size of the training-set, evolving from around 15% to finish slightly below 10%.

It is important to note that one could decrease even more the error when predicting the training-set, but overfitting issues will occur and the error will increase tremendously out of the training set compromising robustness. The errors here reported are a good compromise between accuracy in and out of the training-set.

**Table III-5.** Mean error for different numbers of points in the training-set

Training-Set	Mean Error (%)
30	15.4
35	12.0
41	10.4
47	10.1
53	9.9

In order to facilitate the solution reproducibility, in what follows, we give the explicit form of the sPGD regression. As previously discussed, the sPGD makes use of a separated representation of the parametric solution, whose expression reads for a generic quantity of interest  $u(\mathbf{x})$

$$u(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^D F_j^i(x_j) \quad (17)$$

More explicitly, each univariate function  $F_i^j(x_j)$  is approximated using an approximation basis,

$$u(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^D \sum_{k=1}^Q T_k^j(x_j) \alpha_{ki}^j \quad (18)$$

When approximating the elastic modulus, whose results were reported in **Table III-5**, we considered six parameters, i.e.,  $D = 6$ , a polynomial Chebyshev basis consisting of the functions  $T_k^j(x_j)$  (needing for a pre-mapping of the parameter intervals into the reference one  $[-1, 1]$  where the Chebyshev polynomials are defined). The number of modes (terms involved by the finite sum separated representation) and number of interpolation functions per dimension were set to  $N = 10$  and  $Q = 3$ . The coefficients related to Equation (18) when applied to the elastic modulus approximation are reported in Appendix C.

An important limitation, inherent to Machine Learning strategies, is the fact that most likely other factors instead of the ones considered as inputs could be determinant for expressing the selected outputs. This point constitutes a work in progress.

## Conclusion

We showed in this paper that different Machine Learning techniques are relevant in the low-data limit, for constructing the model that links material properties and process parameters in reactive polymer processing. Actually, these techniques are undeniably effective in complex processes such as reactive extrusion. More precisely, this work was based on the *in situ* synthesis of a thermoset phase during its mixing/dispersion with a thermoplastic polymer phase, which is certainly one of the most complex cases in the processing of polymers.

We proved that a variety of procedures can be used for performing the data-driven modeling, whose accuracy increases with the size of the training-set. Then, the constructed regression can be used for predicting the different quantities of interest, for evaluating their sensitivity to the parameters, crucial for offline process optimization, and also for real-time process monitoring and control.

## References

- [1] Chinesta, F.; Cueto, E.; Abisset-Chavanne, E.; Duval, J.L.; Khaldi, F.E. Virtual, Digital and Hybrid Twins: A New Paradigm in Data-Based Engineering and Engineered Data. *Arch. Comput. Methods Eng.* 2020, 27, 105–134.
- [2] Ghnatios, C.; Alfaro, I.; Gonzalez, D.; Chinesta, F.; Cueto, E.E. Data-Driven GENERIC Modeling of Poroviscoelastic Materials. *Entropy* 2019, 21, 1165.
- [3] González, D.; Chinesta, F.; Cueto, E. Thermodynamically consistent data-driven computational mechanics. *Contin. Mech. Thermodyn.* 2018.
- [4] González, D.; Chinesta, F.; Cueto, E. Learning corrections for hyperelastic models from data. *Frontiers in Materials—section Computational Materials Science. Front. Mater.* 2020, in press.
- [5] Moya, B.; Gonzalez, D.; Alfaro, I.; Chinesta, F.; Cueto, E. Learning slosh dynamics by means of data. *Comput. Mech.* 2020, in press.
- [6] Argerich, C.; Ibanez, R.; Barasinski, A.; Chinesta, F. Code2vect: An efficient heterogenous data classifier and nonlinear regression technique. *C. R. Mec.* 2019, 347, 754–761.
- [7] Ibanez, R.; Abisset-Chavanne, E.; Ammar, A.; Gonzalez, D.; Cueto, E.; Huerta, A.; Duval, J.L.; Chinesta, F. A multi-dimensional data-driven sparse identification technique: The sparse Proper Generalized Decomposition. *Complexity* 2018, 5608286.
- [8] Schmid, P.J. Dynamic mode decomposition of numerical and experimental data. *J. Fluid Mech.* 2010, 656, 5–28.
- [9] Williams, M.O.; Kevrekidis, G.; Rowley, C.W. A data-driven approximation of the Koopman operator: Extending dynamic mode decomposition. *J. Nonlinear Sci.* 2015, 25, 1307–1346.
- [10] Reille, A.; Hascoet, N.; Ghnatios, C.; Ammar, A.; Cueto, E.; Duval, J.L.; Chinesta, F.; Keunings, R. Incremental dynamic mode decomposition: A reduced-model learner operating at the low-data limit. *C. R. Mec.* 2019, 347, 780–792.
- [11] Aguiar, L.G.; Pessoa-Filho, P.A.; Giudic, R. Modeling of the grafting of maleic anhydride onto poly(propylene): Model considering a heterogeneous medium. *Macromol. Theory Simul.* 2011, 20, 837–849.
- [12] Beyer, G.; Hopmann, C. *Reactive Extrusion: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2018.
- [13] Cassagnau, P.; Bounor-Legaré, V.; Fenouillot, F. Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects. *Int. Polym. Process.* 2007, 22, 218–258.
- [14] Cha, J.; White, J.L. Methyl methacrylate modification of polyolefin in a batch mixer and a twin-screw extruder experiment and kinetic model. *Polym. Eng. Sci.* 2003, 43, 1830–1840.
- [15] Raquez, J.M.; Narayan, R.; Dubois, P. Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromol. Mater. Eng.* 2008, 293, 447–470.
- [16] Cassagnau, P.; Bounor-Legaré, V.; Vergnes, B. Experimental and Modeling aspects of the reactive extrusion process. *Mech. Ind.* 2020, 20, 820.

- [17] Hernandez-Ortiz, J.C.; Steenberge, P.H.M.V.; Duchateau, J.N.E.; Toloza, C.; Schreurs, F.; Reyniers, M.F.; Marin, G.B.; Dhooge, D.R. A two-phase stochastic model to describe mass transport and kinetics during reactive processing of polyolefins. *Chem. Eng. J.* 2019, 377, 119980.
- [18] Vergnes, B.; Valle, G.D.; Delamare, L. A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. *Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 1781–1792.
- [19] Vergnes, B.; Berzin, F. Modeling of reactive systems in twin screw extrusion: Challenges and applications. *C. R. Chim.* 2006, 9, 1409–1418.
- [20] Choulak, S.; Couenne, F.; Gorrec, Y.L.; Jallut, C.; Michel, P.C.A. Generic dynamic model for simulation and control of reactive extrusion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 7373–7382.
- [21] Goodfellow, I.; Bengio, Y.; Courville, A. *Deep Learning*; MIT Press: Cambridge, UK, 2016.
- [22] Cristianini, N.; Shawe-Taylor, J. *An Introduction to Support Vector Machines: In Addition, Other Kernel-Based Learning Methods*; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 2000.
- [23] Garois, N.; Sonntag, P.; Martin, G.; Vatan, M.; Drouvroy, J. *Procédé de Préparation D'une Composition Thermoplastique Renforcée et Réactive, et Cette Composition.* 2014.

# Chapitre IV

---

**Dispersion de réseaux d'oligomères fonctionnalisés réticulés *in situ*  
dans une matrice polypropylène par extrusion réactive**

Ce chapitre est extrait d'une publication du le journal *Macromolecular Materials and Engineering* parue en 2020:

## **Application of Machine Learning Tools for the Improvement of Reactive Extrusion Simulation**

Fanny Castéran <sup>1</sup>, Ruben Ibanez <sup>2</sup>, Clara Argerich <sup>2</sup>, Karim Delage <sup>1</sup>, Francisco Chinesta <sup>2</sup>, and Philippe Cassagnau <sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Univ-Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1 Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS UMR 5223, 15 Bd Latarjet, Villeurbanne Cedex 69622, France

<sup>2</sup> PIMM Lab, Arts et Métiers Institute of Technology 151 Boulevard de l'Hôpital, Paris 75013, France

\* Correspondence: philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr

### **Abstract**

The purpose of this paper is to combine a classical 1D twin screw extrusion model with Machine Learning techniques to obtain accurate predictions of a complex system despite few data. Systems involving reactive polyethylene oligomer dispersed in situ in a polypropylene matrix by reactive twin-screw extrusion are studied for this purpose. The twin-screw extrusion simulation software LUDOVIC© is used and Machine Learning techniques dealing with low data limit are used as a correction of the simulation.

F. Castéran, R. Ibanez, C. Argerich, K. Delage, F. Chinesta, P. Cassagnau, *Application of Machine Learning Tools for the Improvement of Reactive Extrusion Simulation*, *Macromol. Mater. Eng.* 305 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1002/mame.202000375>.

# Table des matières

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>112</b>
<b>II.</b>	<b>Materials and Methods .....</b>	<b>114</b>
II.1.	Materials.....	114
II.2.	Process.....	117
II.3.	Characterizations .....	119
<b>III.</b>	<b>Modelling and Machine Learning. ....</b>	<b>120</b>
III.1.	Simulation.....	120
III.2.	Machine learning techniques.....	123
III.2.1	Sparse regression Proper Generalized Regression - sPGD.....	123
III.2.2	Code2Vect .....	124
III.2.3	Model-Data Hybridation .....	125
<b>IV.</b>	<b>Results and discussion .....</b>	<b>126</b>
IV.1.	Kinetics study .....	126
IV.2.	Morphologies.....	127
IV.3.	Mechanical tests .....	129
IV.4.	Results: Ludovic® vs EXPERIMENTS.....	130
IV.5.	Machine learning .....	133
IV.5.1	Problem Statement .....	133
IV.5.2	Full Data-Driven Regression.....	134
IV.5.3	Hybrid-Twin Regression .....	137
	<b>Conclusion.....</b>	<b>139</b>
	<b>References .....</b>	<b>141</b>



## I. Introduction

Reactive extrusion is known to be an efficient and economical way of reactive processing of thermoplastic polymers. Corotating and counter-rotating twin screw extrusion in particular are widely used for bulk polymerization, chemical modification of polymers and reactive compatibilization of polymer blends.

Whereas polymer synthesis and post synthesis modifications were originally exclusively carried out in batch mixers, some valuable features of extrusion process make it an advantageous alternative for some of these reactions. As a matter of fact, aside from being fast and continuous, this process makes possible to perform polymerizations or chemical reactions without any organic solvent (environment-friendly). It is also an efficient way to devolatilization, which can be useful to remove volatile organic compounds (VOC) such as monomers or reaction by-products. Moreover, the adaptability of the screw design helps the formulation of complex materials. The screw profile can indeed be specifically designed for each formulation and define different areas of feeding, kneading, shearing or conveying, depending on the expected final properties of the material [1].

As reported in the literature, all these features have been widely exploited through a large number of chemical reactions and polymer systems studied [2-6]. However, some disadvantages of using the extruder as a reactor must be considered: While the extrusion process is well suited for the processing of highly viscous materials, the high shear can still cause self-heating of the material and possible side reactions. Also, the short residence time limits the number of possible reactions, and finally, the scale up to industrial pilot and plants comes with many difficulties.

The nature of the reactive extrusion process involves a complex flow and a large number of parameters, dependent variables and phenomena that make it difficult to understand and therefore to control and to optimize. In response to this complexity, various strategies have been adopted for the modelling and simulation of reactive extrusion [5]. Two main methodologies can be identified.

The first strategy is based on a chemical engineering approach. This method consists in considering the extruder as a succession of ideal chemical reactors, which number and nature depend on the screw profile geometry. A global balance can then lead to an approximation of flow conditions. This method has been used in several studies, and among them, *Choulak et al.* used it to develop a dynamic 1D model for automatic control of reactive extrusion [7]. This approach is especially well adapted for automatic control because of its fast execution due to the simplifications and its ability to perform in transient regime. However, it requires to adjust parameters to each situation so it cannot be easily used as a predictive tool or to solve scale up issues.

The second strategy is a local description of the flow field based on continuum mechanics. It thus reproduces real conditions without ideal representation. The flow is indeed simulated by resolving classical mechanics equations relatively to local geometry, kinematics and boundary conditions. These models can therefore be totally predictive and can be used for process design, but also for its optimization and predictions in case of a change in the process. Whereas it is a more flexible and accurate way to simulate the extrusion process, it requires a lot of time and computing power and is consequently not adapted for automatic process control.

As the flow in the extruder is unsteady, not isothermal and three-dimensional, it is more accurate to use a 3D local simulation. But in some cases it appears that a 1D local description of the flow and temperature field at steady-state can be sufficient for most engineering issues [8]. In addition, it allows creating a software easily usable for process predictions without needing excessive time or computing power. We used for our simulation the Ludovic<sup>®</sup> software developed by *Vergnes et al.* for twin-screw extrusion that uses this 1D local description [9]. Actually, because of the additional complexity of reactive extrusion, most simulations of reactive extrusion are based on simplified steady state 1D models. It however involves coupling with several sub-models to obtain constitutive equations (viscosity, chemical kinetics, mass and temperature transfers...), which is not trivial and takes time [10]. Yet, despite many researches and published papers, there is a lack of describing complex polymer formulations such as reactive extrusion systems.

In these circumstances and given the progress made today in artificial intelligence tools dealing with small amounts of data, it seems interesting to try developing models based on data to reinforce possible weaknesses in existing physical models, to enrich the models when we are confident in the data collected, or even to improve the data when they present a large variability. Finally, the aim of this work is to combine the logic of physical models with the accuracy of Machine Learning techniques to describe the reactive extrusion of a complex system. This reactive system is based on the *in situ* reaction of a reactive polyethylene oligomer with a triamine or a sorbitol while dispersing in a polypropylene matrix.

## II. Materials and Methods

In this work, we chose to study reactive systems that are model systems, but also complex in order to justify the use of artificial intelligence methods. The chosen systems consist in dispersing a polymer network resulting of the *in situ* reaction of a polyethylene oligomer grafted with maleic anhydride and a triamine or a sorbitol in a polypropylene (PP) matrix. The reactions were performed by a one-step reactive extrusion process. Several process parameters have been tested in order to analyse their influence on the final materials. The processes have also been simulated thanks to the software Ludovic®, which results have then been compared with the experiments. Finally, Machine Learning techniques have been employed in order to improve the simulation by bringing a correction to its outputs.

### II.1. Materials

In the present study, we used a system previously developed in our lab in the framework of Ph.D. thesis [11]. Actually, we studied the reaction between a linear polyethylene oligomer grafted with maleic anhydride derivatives (Ceramer 1608, Baker Hughes) and a trifunctional polyetheramine oligomer (Jeffamine T-403, Huntsman). The reaction results in a crosslinked network with an equilibrium storage modulus value similar to synthetic rubbers ( $G_e \approx 2 \times 10^6$  Pa). The objective of the

present paper is to perform *in situ* this reaction in a polypropylene (PP) matrix by reactive extrusion. A similar system has also been studied by replacing the triamine with a Sorbitol (D(-)-Sorbitol, VWR Chemicals).

The PP used in this work was an isotactic homopolymer (PPH7060, TotalEnergies). It has a melting temperature of 165 °C and a density of 0.905 g/cm<sup>3</sup>. Its melt flow index is 12 g/10 min (230 °C, 2.16 kg), which corresponds to a zero shear viscosity of 3.10<sup>3</sup> Pa.s ( $T=180$  °C).

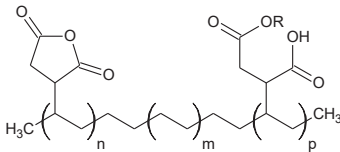
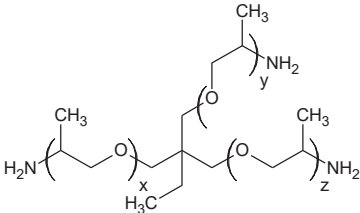
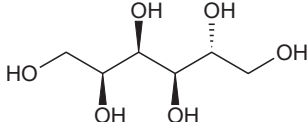
The Ceramer 1608 from Baker Hughes used in this study is a solid at room temperature. It has a melting point of 75°C and a zero shear viscosity of  $\eta_0 = 2$  Pa.s ( $T = 180$  °C)). The technical datasheet provided by the supplier specify an acid value of 154 mgKOH/g and a saponification value of 215 mgKOH/g. The datasheet also specifies that the maleic anhydride derivatives used for the functionalization of Ceramer 1608 are not only maleic anhydride but also mono-isopropyl maleate (Z and E isomers) and maleic acid (Z and E isomers). For simplification purposes, maleic anhydride will be considered as the only maleic anhydride derivative of this functionalized oligomer.

The Jeffamine T-403 trifunctional polyetheramine oligomer from Huntsman is a liquid at room temperature. It has a density of 0.978 g/cm<sup>3</sup> with a zero shear viscosity of  $\eta_0 = 0.07$  Pa.s (25 °C), a molar mass of 400 g/mol and a amine hydrogen equivalent weight of 81 g/eq according to its technical datasheet.

The Sorbitol is conditioned as a white solid powder. The chemical structures of the reactants are presented in **Table VI-1**.

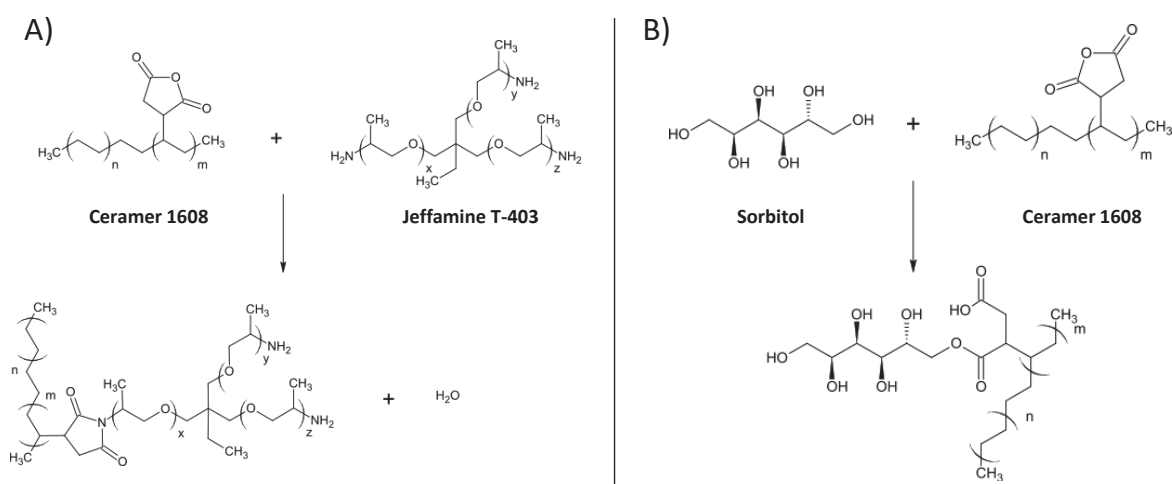
The amount of functional groups in the oligomers has been determined from the acid and saponification values in the case of the Ceramer 1608 and from the amine hydrogen equivalent weight in the case of Jeffamine T-403. In the case of Sorbitol, we considered only the two primary alcohol functions.

**Table VI-1.** Chemical structures of the reactants constituting the reactive systems

Name	Structure	Supplier
<b>Ceramer 1608</b>	 <p style="text-align: center;">(m + n + p = 50, R = H or iPr)</p>	Baker Hughes
<b>Jeffamine T-403</b>	 <p style="text-align: center;">(x + y + z = 5-6)</p>	Huntsman
<b>(D)-Sorbitol</b>		VWR Chemicals

The reagent ratios of the two systems were determined assuming near stoichiometry. The ratio in weight of Ceramer 1608 against Jeffamine T-403 was set at 75/25, and the one of Ceramer 1608 against Sorbitol was set at 85/15.

The reaction mechanisms are shown in **Figure VI-1**.



**Figure VI-1. A)** Reaction between Ceramer 1608 and Jeffamine T-403 oligomers; **B)** Reaction between Ceramer 1608 and Sorbitol

The reaction between the Ceramer and the triamine involves a reaction between the maleic anhydride groups of the Ceramer and the amine groups of the Jeffamine, yielding a cyclic imide moiety along with water as a by-product. As for as the reaction between the Ceramer and the Sorbitol, the maleic anhydride cycle is opened, forming an ester function and a carboxylic acid function. These reactive systems are quite complex due to their chemistry and the solubility of the reagents, and it is therefore difficult to transcribe the real conditions in a simulation such as Ludovic® in terms of e.g. network formation (reaction conversion) as a function of time and temperature. This is where data science and Machine Learning become interesting to use to improve existing simulations.

## II.2. Process

The chemical extrusion has been carried out in one single step with a corotating twin screw extruder (Leistritz ZSE18,  $L/D = 60$ ,  $D = 18$  mm). The PP pellets and Ceramer were introduced together at the entrance by a hopper, the Sorbitol was introduced at the same spot with a powder feeder, and the Jeffamine was added once passed the melting zone at bloc 3 by means of a HPLC pump. A vent was placed over the second last bloc in order to remove the gases generated during the process. The final materials were cooled by air at the die exit of the extruder and then pelleted. All the experiments have been carried out at 200 °C with the first blocs at lower temperature to minimize clogging effects at the inlet. The temperature and screw profiles used for all the experiments are described in **Figure VI-2**.

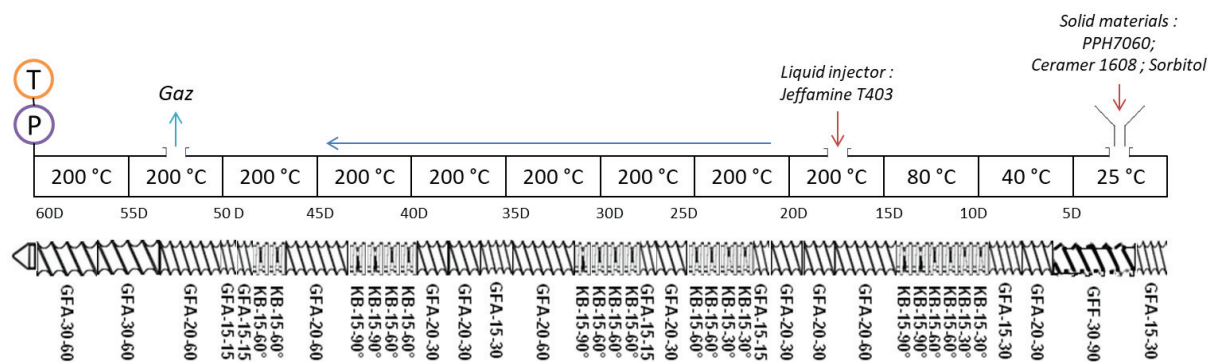


Figure VI-2. Scheme of the screw configuration used in the study

The formulations with the system Ceramer / Jeffamine dispersed in PP were carried out as specified in Table 2, with screw rotation speeds from  $N = 200$  to  $1000$  rpm and exit flow rate from  $\dot{w} = 3$  to  $20$  kg/h. Two formulations have been tested for this system with  $\phi = 15$  wt% and  $\phi = 30$  wt% of dispersed phase. Concerning the system Ceramer / Sorbitol, it was dispersed at  $\phi = 20$  wt% in PP for different processing conditions: screw rotation speeds of  $N = 300$  and  $800$  rpm and exit flow rates of  $\dot{w} = 5$  kg/h and  $\dot{w} = 10$  kg/h.

Temperature and pressure were measured at the die entrance. However, the thermocouple used inside the die did not measure the true temperature at the core of the material but the temperature on the sides, thus influenced by the die temperature. Some temperatures have then been measured at the exit by means of a manual thermocouple. The experiments performed are summarized in

**Table VI-2.**

**Table VI-2.** Formulations and processing conditions for the different reactive blends

System studied	% Dispersed phase $\phi$	Exit Flowrate $N$ [kg/h]	Rotation Speed $\dot{w}$ [rpm]
75/25 Ceramer 1608 Jeffamine T-403 + PPH7060	15% (12% Ceramer 1608; 3% Jeffamine T-403)	3	200 to 1000
		5	200 to 1000
		8	300 to 1000
		10	600 and 1000
		15	600 and 1000
		20	1000
	30% (23% Ceramer 1608; 7% Jeffamine T-403)	3	150 to 600
		5	600 and 1000
		8	600 and 1000
		10	600 and 1000
85/15 Ceramer 1608 Sorbitol + PPH7060	20% (17% Ceramer 1608; 3% Sorbitol)	5	300 and 800
		10	300 and 800

### II.3. Characterizations

Tensile-test pieces (5A) have been injected with a Babyplast injection press at 200 °C and 90 bar. Young modulus has been determined by tensile test with a speed of 1 mm/min and Stress at yield, Elongation at break and Stress at break have been measured with a tensile speed of 50 mm/min.

Morphologies have been characterized with a scanning electron microscope (SEM ZEISS MERLIN COMPACT VP). The samples were prepared from the injected tensile-test pieces (5A). They were then fractured in liquid nitrogen and metallized with 10 µm of a copper coating.

The kinetics of the chemical reaction leading to the formation of a chemical network was studied from rheological studies using an Ares-G2 strain controller rheometer using a geometry of parallel plates of 25 mm diameter and a gap of 1 mm spacing. We thus measured the variation over time of the rheological behaviour of the premixed reactants under an angular frequency of 1 rad/s at 140 °C and 180 °C under nitrogen. The Ceramer and the Jeffamine were premixed in an internal mixer at  $T = 110$  °C and 50 rpm for 2 minutes. The Ceramer and the Sorbitol were first premixed at  $T = 140$  °C,  $N = 300$  rpm and for a  $\dot{w} = 3$  kg/h flowrate in the extruder previously described. They were then mixed in an internal mixer at  $T = 140$  °C and  $N = 60$  rpm for 5 minutes to extract the gases that formed bubbles inside the material and may alter the measures.

The viscoelastic behaviour of the materials was studied with frequency sweep measurements using plate geometry of 8 mm diameter and 1 mm gap. A frequency sweep was applied from 100 rad/s to 0.01 rad/s under a strain of 2% (linear regime). These tests were performed on the resulting samples of the kinetics measurements.



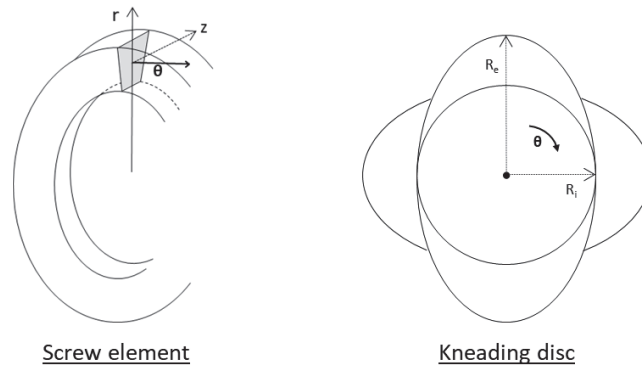
### III. Modelling and Machine Learning

#### III.1. Simulation

The Ludovic® simulation software that we used here has been developed to simulate the flow along a screw profile corresponding to industrial reality. It was also important to be executable on a personal computer without needing excessive computation time or power. To meet these expectations, Ludovic® uses a global model describing the total flow by linking local 1D models. Various singular strategies and simplifications have therefore been used to achieve sufficient precision despite the 1D considerations described below.

It is commonly admitted in these process conditions that the material melting occurs rapidly after reaching the first restrictive element. Consequently, this phenomenon is by default assumed instantaneous in the simulation. Meanwhile, it is possible for the user to import a specific melting model.

Concerning then the melt conveying section, two main different elements have to be considered and require distinct methodologies: the screw elements and the kneading discs (left and right-handed). The screw elements are often treated in 1D or 2D using a model flattening out the screw channel with a sliding barrel moving at the top. Yet, the strategy employed in this software uses a different 1D model following cylindrical coordinates along an eight-shaped pattern representing the screw channel. The channel section is considered to be rectangular and perpendicular to the screw flights with a constant width and Stokes equations are solved in this section. The kneading discs are also usually simulated using 2D approaches but a 1D approach is necessary to ease the calculations. Based on previous studies, only the peripheral flow in the  $\theta$ -direction around a disc is thus considered. The representations of both these elements are schematized in **Figure VI- 3**.



**Figure VI- 3.** Geometries of a screw element (the C-shaped chamber) and a bilobal kneading disc [9]

In these configurations, the flow is locally calculated as Newtonian and isothermal. It is however expressed following Newtonian flow equations that include a specific viscosity that is a function of the shear rate and the temperature. This viscosity can be then defined apart and follow specific rheological models such as power law, Carreau-Yasuda or Casson. The mean viscosity in channel direction and the mean temperature can be then calculated. A 1D approach is used to define the temperature. As the screws in a twin-screw extruder are not totally filled, the filling ratio is unknown. Consequently, the calculation has to follow an iterative procedure: The die temperature is randomly defined, and the simulation is run backward the flow, from the die until the feeding section. If the final pressure and temperature do not match the expected inlet ones, the exit temperature is adjusted, and the calculations are reiterated until the match with the inlet conditions. The exact equations and methods used in the simulation have been fully detailed by *B. Vergnes et al.* in their article [9].

Despite all these drastic simplifications, Ludovic<sup>®</sup> software has been validated by numerous experiments and compared with 3D simulations [12,8]. It has also been widely used since its creation in various extrusion domains, such as polymer blends, *in situ* nanocomposites extrusion cooking of cereal-based products, and more recently, glass and plant fibers break during compounding [13-17].

For this study, the screw profile, extruder and die dimensions as well as barrel temperature were defined to correspond to our experiments. With respect to the material properties, since the

software does not consider a dispersed phase, we assumed that the rheological behavior of the formulation is only determined by the matrix. As PP is the matrix, the simulation has been run considering one unique PP phase. The physical properties of this phase were defined from the experiments of *Fel et al.* who obtained good results using Ludovic® to simulate twin screw extrusion of the same PP as the one we used [18]. A Carreau-Yasuda law was thus applied using the following equation:

$$\eta = \eta_0(T) \left( (1 + \lambda(T)\dot{\gamma})^a \right)^{\frac{m-1}{a}} \quad (1)$$

Where  $\eta_0$  is the complex viscosity at low frequencies,  $\lambda$  is the relaxation time,  $\dot{\gamma}$  is the shear rate,  $a$  and  $m$  are specific parameters. The values of these parameters and the thermal properties are summarized in **Table VI-3**.

**Table VI-3.** PP thermal properties and Carreau-Yasuda parameters used in the simulation

Thermal properties	<i>Solid state</i>	<i>Liquid state</i>	Carreau-Yasuda Parameters	
Heat Capacity [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	2500	2500	$\eta_0$ [Pa.s]	1 000
Density [kg.m <sup>-3</sup> ]	900	750	$\lambda$ [s]	0.4
Thermal conductivity [W. mK <sup>-1</sup> ]	0.33	0.33	$a$	0.21
Melting Temperature [°C]	165		$m$	0.6
Melting Enthalpy [kJ.kg <sup>-1</sup> ]		209	$T_{ref}$ [°C]	200
			$Ea$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	40 000

Finally, the heat transfer coefficient between the polymer and the die have been fixed at 50 W m<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> and the one between the polymer and the barrel was of 350 W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>, which corresponds to values used in similar simulations [9,19].

### III.2. Machine learning techniques

In the past, science was based on the extraction of models, these being simply the causal relation linking causes (inputs) and responses (outputs). This (intelligent) extraction or discovery was performed by smart (and trained) human minds from the data provided by the direct observation of the reality or from engineered experimental tests. Then, with the discovered, derived, or postulated model, predictions were performed, leading to the validation or rejection of these models.

Thus, physics-based models, often in the form of partial differential equations, were manipulated by using numerical techniques, with the help of powerful computers. However, sometimes models are not available, or they are not accurate enough. In that case, the most natural route consists of extracting the model from the available data (a number of inputs and their associated outputs). When data is abundant and the time of response is not a constraint, deep-learning could constitute the best alternative. However, some industrial applications are subjected to: (i) scarce data and (ii) necessity of learning on-the-fly under stringent real-time constraints. There is no free lunch: to compensate the lack of data some extra-knowledge must be incorporated during the model extraction (discovery).

In what follows we will consider that data and perform efficient regressions for correlating the chosen inputs with the selected outputs. To account the just mentioned difficulty associated with the necessity of proceeding in the low-data limit, we will consider two techniques that the authors proposed recently: (i) a sparse collocated parametric separated representation, called sPGD, and (ii) a regression based on the construction of goal-oriented non-Euclidean metrics able to compare data, that is calculating the distance between data. The last technique was called Code2Vect [20,21]. Both techniques are revisited and summarized as follows.

#### III.2.1 Sparse regression Proper Generalized Regression - sPGD

Linear regression is the simplest way of linearly relating input parameters with output quantities of interest. For illustrating the procedure (for additional details the interested reader can refer to

Ibanez *et al.* (2018)) we consider a given output ( $u$ ) expected depending on the two input parameters  $p$  and  $q$ , i.e.  $u(p,q)$ . The simplest regression, and previously indicated consists in the linear relation presented in equation (2).

$$u(p,q) = a + b \times p + c \times q \quad (2)$$

If three data is available, that is, the output  $u_1$  related to the inputs  $p_1$  and  $q_1$ ; the output  $u_2$  related to  $p_2$  and  $q_2$ , and finally  $u_3$  associated with  $p_3$  and  $q_3$ , one could calculate the three coefficients ( $a$ ,  $b$  and  $c$ ) in equation (2).

However, very probably the parametric dependence  $u(p,q)$  is nonlinear, and with no more data calculating richer regressions seems out of reach. Here a solution exists, the sPGD instead of considering the simple approximation given by (2), considers

$$U(p,q) = P(p) \times Q(q) \quad (3)$$

that being both functions  $P(p)$  and  $Q(q)$  unknown defines a nonlinear problem, to be calculated in the solution procedure. In that case one proceeds by linearizing, that is, by assuming  $Q(q)$  given and looks for  $P(p)$ . Thus, for computing  $P(p)$  the three available data enables an approximation richer than the linear previously considered. Then, from the just computed  $P(p)$  one looks to update  $Q(q)$  with again three available data.

Thus,  $P(p)$  and  $Q(q)$  could be approximated using a quadratic approximation, leading to richer nonlinear approximations. The solution compactness is enforced by maximizing sparsity.

As soon as functions  $P(p)$  and  $Q(q)$  are calculated, the output  $U$  in equation (3) can be easily and quickly calculated for any value of the inputs  $p$  and  $q$ .

### III.2.2 Code2Vect

Classification and regression could be facilitated if the outputs difference, for example  $|u_1 - u_2|$ , scales with the data distance, e.g.  $\|p_1 - p_2, q_1 - q_2\|$ . If the difference of the output scales with the

distance between the data-points, as soon as a new data comes, its associated output could be calculated by interpolating the ones at the neighbor data-points.

However, sometimes two data points can be very close while the associated outputs differ considerably. In that case, in *Argerich et al.* [21] it was proposed mapping the data point into a reduced space, e.g.  $(p_i, q_i)$  into  $z_i$ , such that the distance  $|z_i - z_j|$  scales with  $|u_i - u_j|$ .<sup>[21]</sup> Thus, classification and regression become almost trivial in the z-space. The mapping that transform  $(p, q)$  into  $z$  can be viewed as the construction of a non-Euclidian metric, and was detailed in *Argerich et al.* [21].

### III.2.3 Model-Data Hybridation

Sometimes one measures data, e.g.  $u^{exp}(p, q)$ , that differs from a model prediction based on existing knowledge or physics, that provides  $u^{mod}(p, q)$ . When both differ significantly the model prediction cannot be employed anymore without incurring risks. Two valuable gateways consist in:

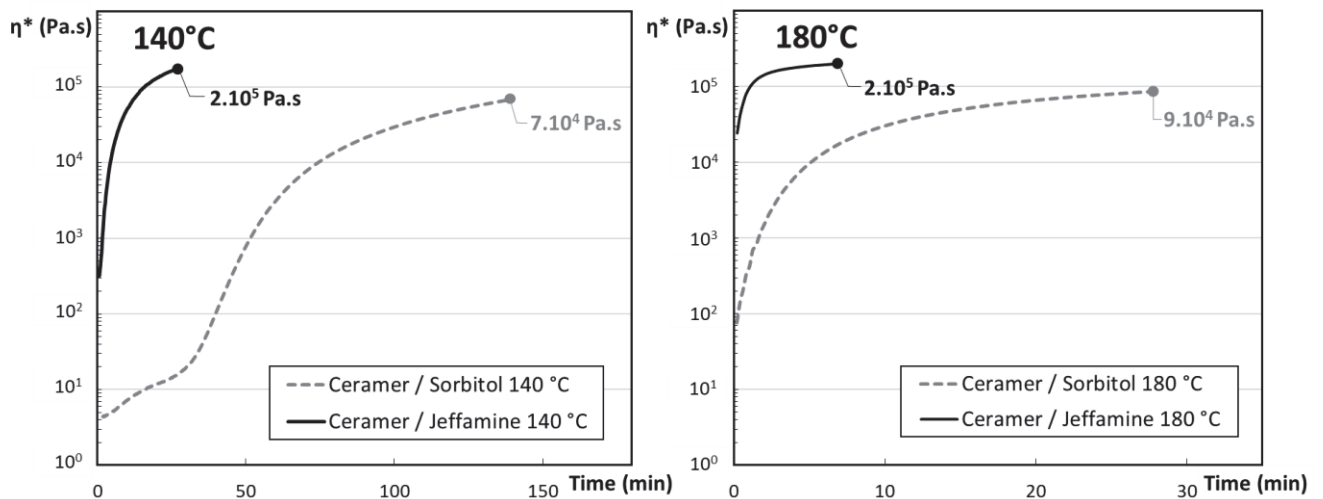
- Elaborating more accurate models. However, this route implies time and effort.
- Elaborate a model of the measured data, that is a regression for expressing the dependence between  $u^{exp}$  and the parameters, in our example,  $p$  and  $q$ . This pragmatic alternative is confronted to the necessity of having enough data for constructing the regression by using for example one of the techniques previously described (sPGD and Code2Vect).

An appealing route consists in assuming that the measures are expressed from the model and its intrinsic deviation, i.e.  $u^{exp}(p, q) = u^{mod}(p, q) + C(p, q)$ , where  $C$  refers to the correction. By assuming that if the model is a reasonably good approximation of the real system, the correction is much less rich than the data itself, the construction of  $C(p, q)$  will require much less data for the same degree of accuracy. Thus, the available data, even if not so big, suffices for creating the regression as discussed before. This is the rationale behind the co-called Hybrid-Twin paradigm, as described in *Chinesta et al.* (2020) [22].

## IV. Results and discussion

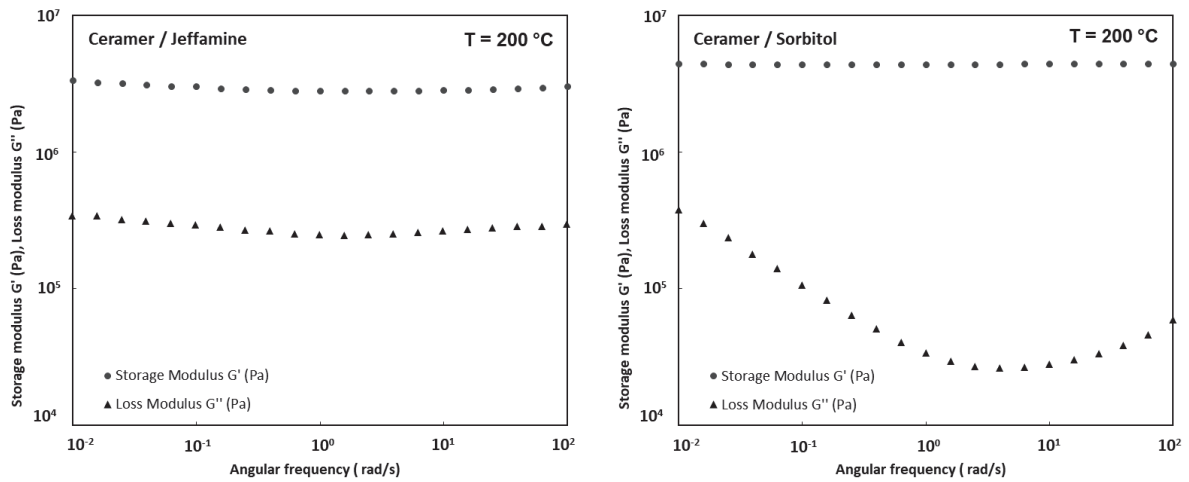
### IV.1. Kinetics study

A study of the reactions kinetics of the two reactive systems has been performed according to the rheological method described in the experimental part. As shown in **Figure VI-4**, the reaction between Ceramer and Jeffamine is clearly faster than the reaction with the Sorbitol at any temperature, even if the Ceramer has been premixed longer with the Sorbitol than with the Jeffamine.



**Figure VI-4.** Variation of the absolute complex viscosity versus time for the two reactive systems at the temperature  $T=140^\circ\text{C}$  and  $180^\circ\text{C}$ ;  $\omega=1$  rad/s

The final shear storage moduli of these systems are both above  $3.10^6$  Pa, with higher values for the Ceramer / Jeffamine system. The viscoelasticity studies are presented in **Figure VI-5**, they reveal that these reactive systems behave like solids at these temperatures ( $G' \gg G''$ ,  $\tan(\delta) \sim 10^{-2}$ ) so that we can assume that they form a high-density crosslinked network.



**Figure VI-5:** Variation of Storage Modulus  $G'$  and Loss Modulus  $G''$  versus frequency of the two systems at  $T = 200\text{ °C}$

With such systems with a fast kinetics, it is difficult to obtain a relevant kinetic model, and the mixing conditions in the extruder are not well known for these systems. At higher temperatures such as our processing conditions, the reactions are even faster, and for the Ceramer/Jeffamine system, the reaction occurs before the dispersion in the matrix. The viscosity ratio between the reactive system and the PP matrix is then advantageous for a dispersion in the Polypropylene, but as shown later, this results in a coarse morphology. However, the Ceramer/Sorbitol has a slower kinetics that allows a lubrication phenomenon leading paradoxically to a better morphology.

## IV.2. Morphologies

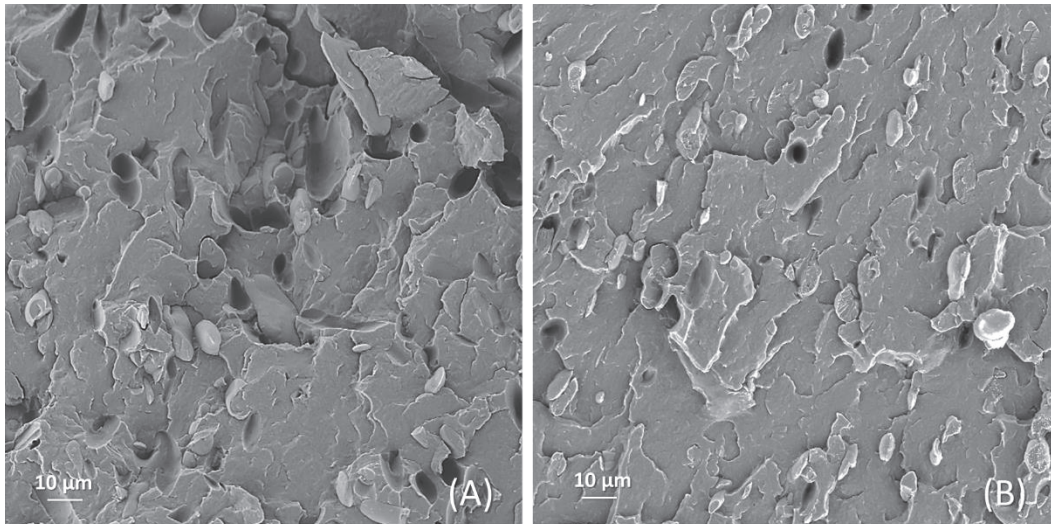
The high reactivity of the dispersed Ceramer / Jeffamine system can be an advantage in reactive extrusion process because of the short residence times (between 15 s and 90 s in the present study), however it can also affect the quality of the dispersion. Actually, the SEM analysis reveals large and deformed nodules (about 10  $\mu\text{m}$ ). This phenomenon can be explained by a fast reaction occurring before the system reaches a good dispersion in the matrix. Consequently, solid networks are created and avoid better dispersion afterward.

No real difference in the morphologies can be clearly noticed with the variations of process conditions. The SEM analysis also pointed out a lack of affinity between the matrix and the nodules



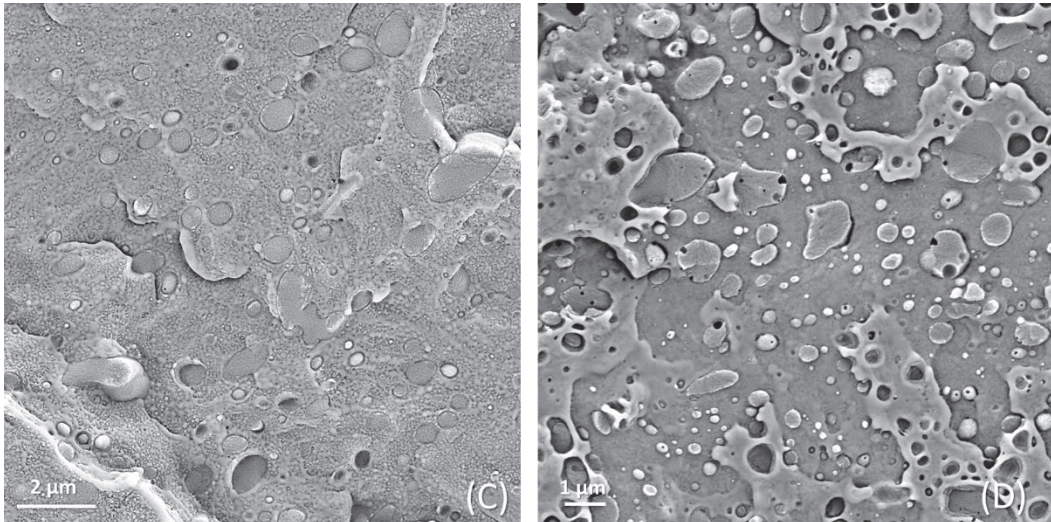
as we could observe their detachment from the matrix. This lack of affinity can also be a notable factor explaining the shape of the nodules.

The **Figure VI-6** presents images obtained with the samples that have been processed at  $\dot{\omega} = 10$  kg/h and  $N = 600$  rpm for 15 wt% and 30 wt% of dispersed phase.



**Figure VI.6:** SEM images obtained from the observation of Ceramer / Jeffamine system dispersed in PP; processed at  $\dot{\omega} = 10$  kg/h and  $N = 600$  rpm for 30 wt% (A) and 15 wt% (B) of dispersed phase. Magnitude: x 500; Power: 5 kV

The SEM observation performed on the Ceramer / Sorbitol system highlight the same lack of affinity between the different phases. However as expected, the nodules obtained are more spherical with a better dispersion with a characteristic size of  $1 \mu\text{m}$ . No significant differences in morphologies can be linked to process variations. Therefore, the slower reaction seems to have improved the shape and size of the nodules. But it is worth noting that the dispersion of nodule sizes is quite large, maybe due to not optimized process conditions (screw profile with insufficient shear rate for instance). **Figure VI-7** presents images obtained with the samples that have been processed at  $\dot{\omega} = 10$  kg/h and 5 kg/h with  $N = 300$  rpm.



**Figure VI-7:** SEM images of Ceramer / Sorbitol system dispersed in PP. Processing conditions  $\dot{w} = 0$  kg/h for (C) and at  $\dot{w} = 5$  kg/h for (D) with  $N = 300$  rpm. Magnitude: x 5 000; Power: 5 kV

### IV.3. Mechanical tests

To measure the impact of the oligomer network dispersion in the PP matrix, tensile tests have been performed on samples differing by their amount of dispersed phase ( $\phi$ ) and the processing conditions (flow rate ( $\dot{w}$ ) and screw rotation speed ( $N$ )). For comparison, these tests have also been performed on the raw PP used in the formulation processed in the same conditions than the other formulations. Young modulus ( $E$ ), yield stress ( $\sigma_y$ ) and strain at break ( $\epsilon_b$ ) obtained are reported in **Table VI-4**.

First, it appears that the addition of a dispersed phase seems to alter the mechanical properties. This could be explained by the poor compatibility between the PP phase and the PE-based dispersions. Actually, this kind of blends generally requires a compatibilization between both phases to obtain improved mechanical properties.

Then, by studying the influence of process parameters, it seems that a high flow rate of 10 kg/h results in a lower Young's modulus and a higher elongation at break than lower flow rates. Such conditions induce a high shear rate which could induce a degradation of the PP matrix explaining these results. Regarding the screw speed, this parameter seems to have much more influence on the Ceramer 1608 / Sorbitol system than on the Ceramer 1608 / Jeffamine T-403 system. The main

parameter influenced by the rotation speed is the residence time, and although this parameter has an influence on the final reaction speed of the Ceramer 1608 / Sorbitol system, it has no influence on that of the Ceramer 1608 / Jeffamine T-403 system because the reaction time is shorter than the residence time and the material therefore stops changing.

**Table VI-4.** Mechanical properties of blends processed at different screw rotation speeds ( $N$ ), different exit flow rates ( $\dot{w}$ ) and for different amounts of dispersed phase ( $\phi$ )

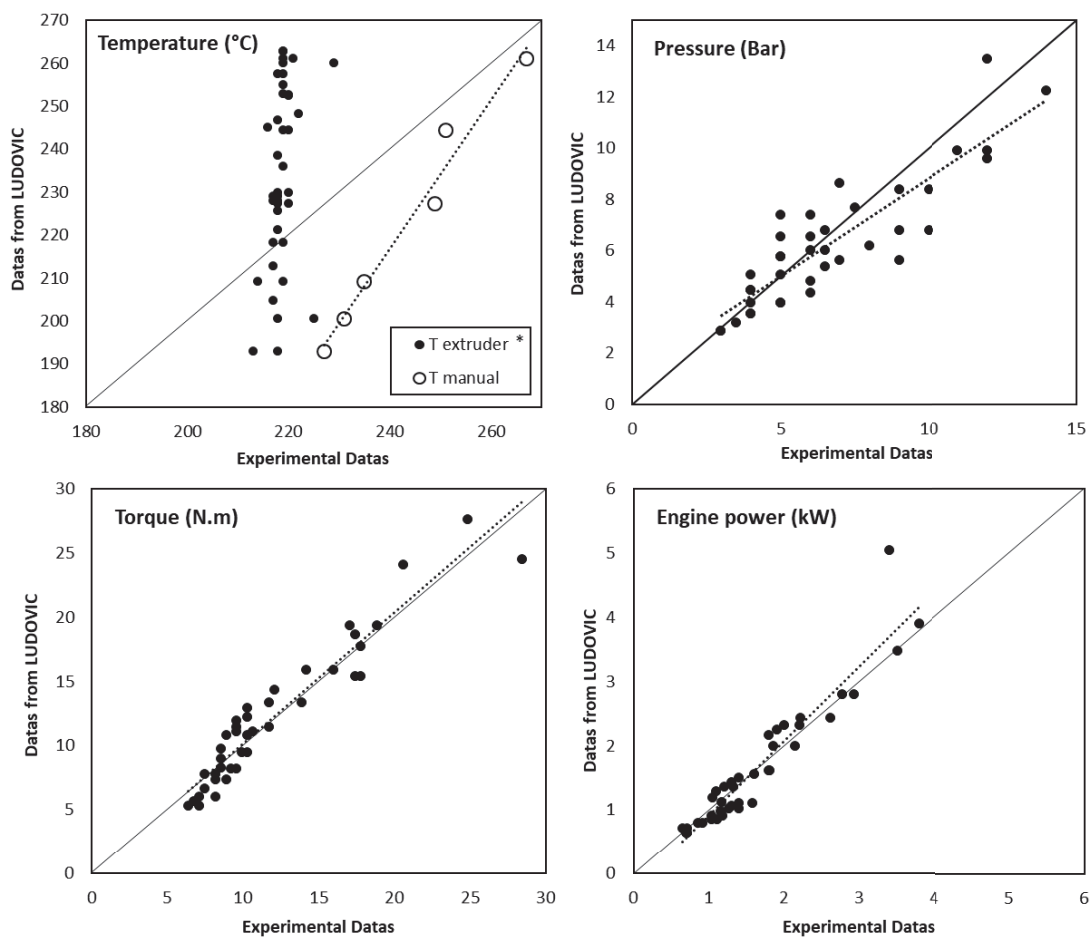
Material	$\phi$ [%]	$\dot{w}$ [kg/h]	$N$ [rpm]	$E$ [MPa]	$\sigma_y$ [MPa]	$\epsilon_b$ [%]
raw extruded PP	0%	3	600	1500 ± 100	34 ± 1	170 ± 20
PPH7060 + Ceramer 1608 + Jeffamine T-403	15%	3	200	1300 ± 100	28 ± 1	10 ± 10
			600	1300 ± 100	29 ± 1	15 ± 10
			1000	1200 ± 100	29 ± 1	20 ± 10
		5	300	1400 ± 100	30 ± 1	15 ± 10
			600	1500 ± 100	30 ± 1	15 ± 10
			1000	1400 ± 100	28 ± 1	15 ± 10
	10	600	1100 ± 100	29 ± 1	30 ± 20	
		1000	1000 ± 200	27 ± 1	30 ± 20	
	30%	3	200	1200 ± 100	26 ± 1	10 ± 10
			600	1100 ± 100	26 ± 1	5 ± 10
		10	600	1000 ± 100	24 ± 1	10 ± 10
			1000	1000 ± 100	24 ± 1	10 ± 10
PPH7060 + Ceramer 1608 + Sorbitol	20%	5	300	1500 ± 100	32 ± 1	32 ± 10
			800	1500 ± 100	32 ± 1	10 ± 10
		10	300	1400 ± 100	32 ± 1	78 ± 10
			800	1400 ± 100	32 ± 1	16 ± 10

#### IV.4. Results: Ludovic® vs experiments

Remember that we used the hypothesis that the rheological behavior of the compound material depends only on the properties of the matrix. The simulation has thus been run considering only one single PP phase in the extruder, implying no differences between the different formulations studied.

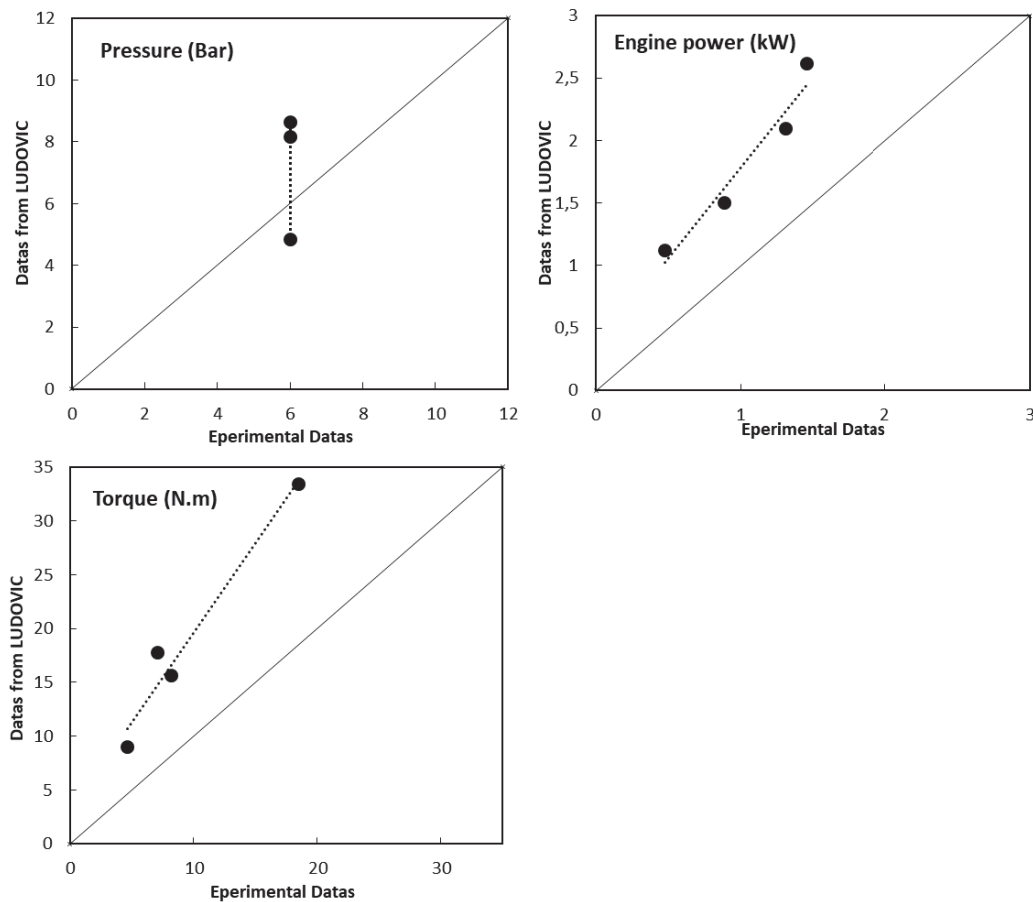
The **Figure VI-8** shows, for the system Ceramer / Jeffamine, the comparison between simulation outputs and experimental data. It is worth noting that the 1D global model of Ludovic® software

model fits well the experiments (around 20% of maximum error) despite the numerous simplifications and hypothesis implied in this simulation. However, some inaccuracies can be noticed, particularly at high flow rates. The previously mentioned problem of the extruder thermocouple appears clearly in the plot of the temperatures. The temperatures measured manually are more relevant, but they do not perfectly match between the experiments and the model. It can however be explained by the inaccuracy of the experimental data that have been performed with a manual thermocouple at the exit of the extruder, and it is particularly tricky to obtain the exact core temperature of the material this way. Finally, even if the results of the simulation can be enough for most engineering studies, they also can be improved, and Machine Learning can be a solution to bring this additional accuracy.



**Figure VI-8.** Plots of Temperature, Engine power, Pressure and Torque obtained by the simulation versus these parameters obtained experimentally under different processing conditions. Reactive system: Ceramer/Jeffamine phase dispersed in PP. \* T extruder: Temperature measured from extruder thermocouple, T manual: Temperature measured in the bulk polymer at the die exit

Similar comparison between Ludovic®'s results and experimental data for the system Ceramer/Sorbitol is shown in **Figure VI-9**.



**Figure VI-9:** Plots of Engine power, Pressure and Torque obtained by the simulation versus these parameters obtained experimentally at different flow rates and screw rotation speeds. Reactive system: Ceramer/Sorbitol system dispersed in PP

As said earlier, the simulation considers a single PP phase. The same simulation values have thus been used for this comparison. For this system, the simulation seems to fit less the experiments and to over predict the results. Therefore, it appears that the dispersed phase has finally a significant influence on the behavior of the material. Actually, as it can be seen in Figure 3, this reaction is slower and as the viscosities of the reactants are significantly lower than the viscosity of the polypropylene (viscosity ratio of  $7.10^{-4}$  between the Ceramer and the PP), we can assume that the reactive system has a lubricant effect on processing condition before creating a dispersed phase of sufficiently high viscosity to be dispersed in the PP matrix. This phenomenon has been described by Cassagnau et al. for various reactive systems [23]. Consequently, we cannot approximate the

viscosity of the material as the viscosity of the matrix anymore, but as a lower apparent viscosity (lubricant effect), at least at the early stage of mixing. Finally, it appears that classical modelling simulations are not perfectly adapted to describe polymer blends, especially low viscosity ratio blends.

## IV.5. Machine learning

In this section, the numerical results associated to the previous section are presented and discussed. The section is structured as follows: the first part addresses the data sets and the employed numerical algorithms. Then, the results associated with a full data-driven regression and a hybrid-twin solution will be exposed. Finally, some conclusions will be drawn.

### IV.5.1 Problem Statement

Data is coming from two different sources. From one hand, data coming from the Ludovic® simulation software, that will be called simulation data. On the other hand, data coming from experimental measures will be referred as experimental data. Both data sets have the same four outputs to be predicted namely, torque, pressure, engine power and exit temperature. Simulation data has two inputs: flow rate and rotation speed, whereas experimental data, other than the two previous inputs, includes an extra input parameter, the dispersed phase. This last parameter was not considered in the model because of the Ludovic® model limitations.

In the following, each of the four outputs will have a ground truth and an approximate model. The basic truth for torque, pressure and engine power are the experimental measurements, while the approximate model consists of the simulation data. On the contrary, Ludovic® software is able to give a more accurate exit temperature measurement since it can extract the temperature at the middle of the die section. Contrarily, the temperature sensor is located on the die wall where the temperature significantly differs from the actual temperature. For that reason, we will consider that the simulation temperature dataset contains the ground truth whereas the experimental measures define the approximate model.

The experimental dataset contains 47 samples (or measurements). The same 47 samples were replicated from simulation (Ludovic®). The main goal is to have a regression model which is able to infer the outputs for any point in the parametric space. For that purpose, the initial data set is split into 38 points to construct the regression (training) and 9 points to check the prediction accuracy (test).

As previously reported, we have used two different regression techniques, the sPGD and the Code2Vect – C2V.

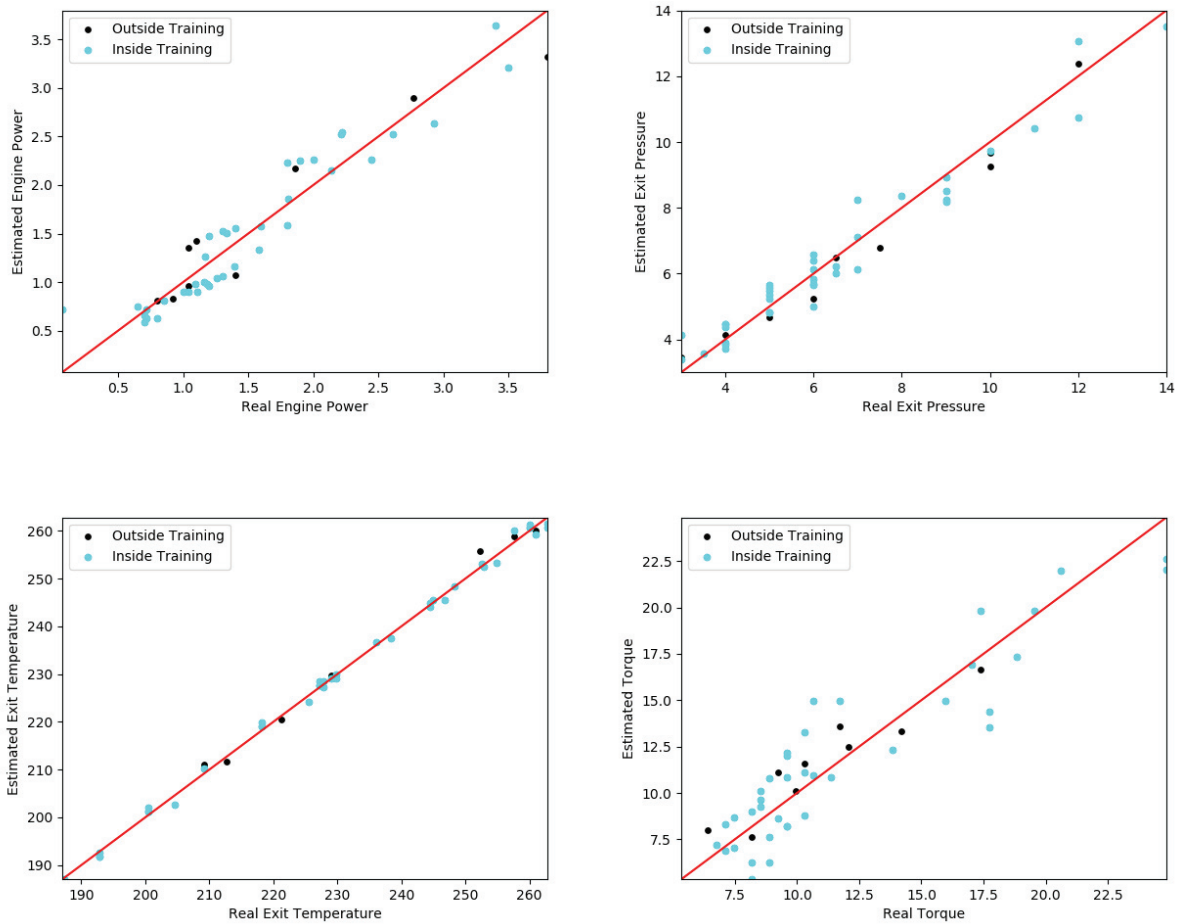
Finally, we will compare two different approaches:

- The first, which will be called full data-driven, creates a regression directly on the ground truth.
- The second, which will be called hybrid-twin, involves a regression of the difference between the ground truth and the approximate model. By doing that, a certain amount of the correlations already present in the approximate model were described and therefore, the regression of the deviation is expected to be more linear.

#### IV.5.2 Full Data-Driven Regression

As mentioned above, the first approach considers a direct regression on the ground truth without considering the effect of the approximate model.

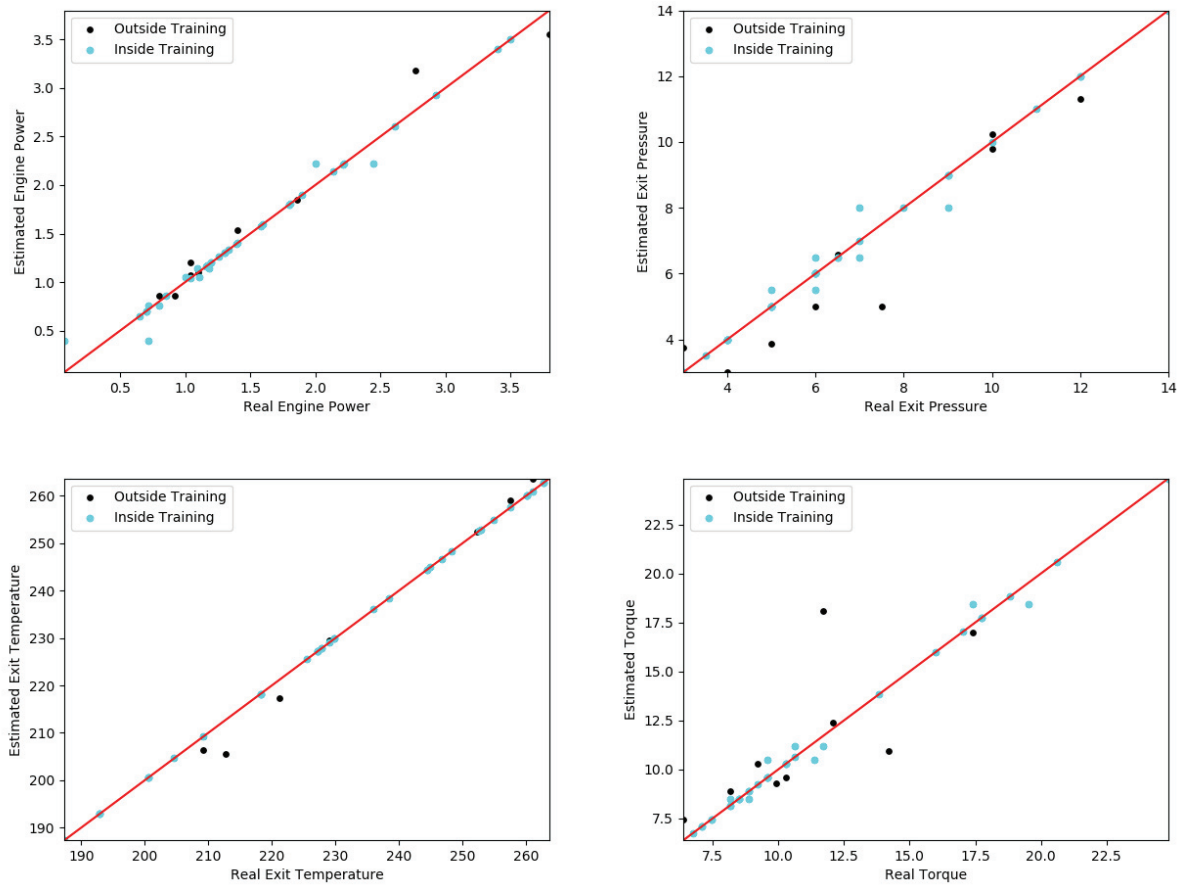
**Figure VI-10** shows the sPGD regression results for the 4 outputs using a full data-driven modelling. The accuracy of the regression is quite acceptable, as the real quantity of interest follows the same tendency than the estimated one. The exit temperature presents less deviation than the other three quantities, due to the fact that the ground truth for the temperature is the simulation dataset, where the use of a deterministic model avoids dispersion. In what follows the computed predictions obtained by the regression for the data used in the regression construction (referred in Figure 9 – and the next Figures – as “Inside Training”) and those that were not considered in the training (referred in Figure 9 as “Outside Training”) are compared with the collected data.



**Figure VI-10:** sPGD Full Data-Driven results for Engine Power (top left), Exit Pressure (top right), Exit Temperature (bottom left) and Torque (bottom right)

**Figure VI-11** shows the Code2Vect regression results in the full data-driven case. As it can be seen, the results are again acceptable. It can be noticed that C2V generates a model that predicts very well in the training points (blue points), however, in some cases the errors in the test dataset (black points) are higher compared with the sPGD results.





**Figure VI-11:** C2V Full Data-Driven results for Engine Power (top left), Exit Pressure (top right), Exit Temperature (bottom left) and Torque (bottom right)

**Table VI-5** reports the relative errors for the full data-driven case. The relative error has been normalized with respect to the mean value of each quantity of interest, respectively. As it can be clearly seen, the C2V presents less error in the training-set in comparison with the sPGD technique. However, when considering the test-set, the sPGD seems globally more accurate.

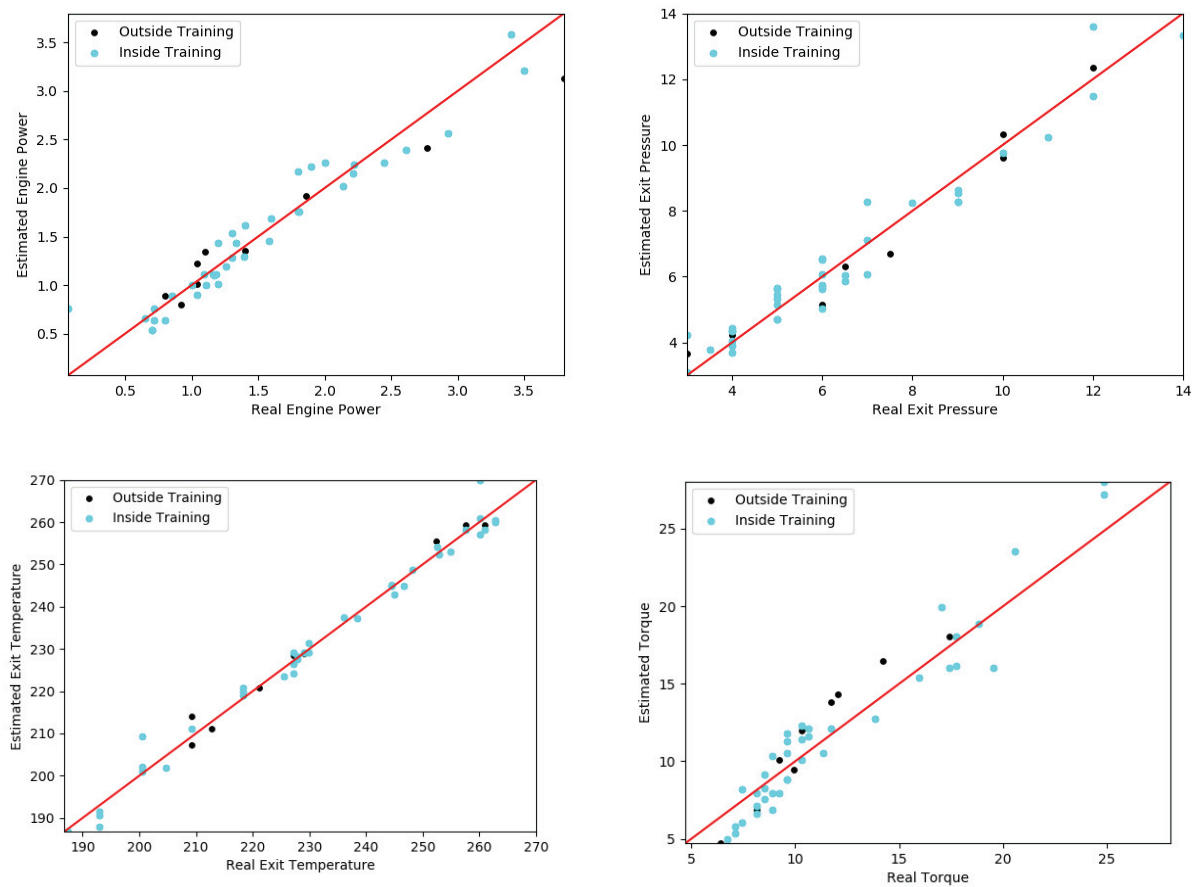
**Table VI-5:** Relative error for the Full Data-Driven modelling

Error DD%	Engine power	Exit pressure	Torque	Exit temperature
sPGD train	12.6	7.2	14.0	0.4
C2V train	2.4	1.6	1.3	0.0
sPGD test	14.9	6.5	8.8	0.6
C2V test	8.0	12.7	13.7	0.9

### IV.5.3 Hybrid-Twin Regression

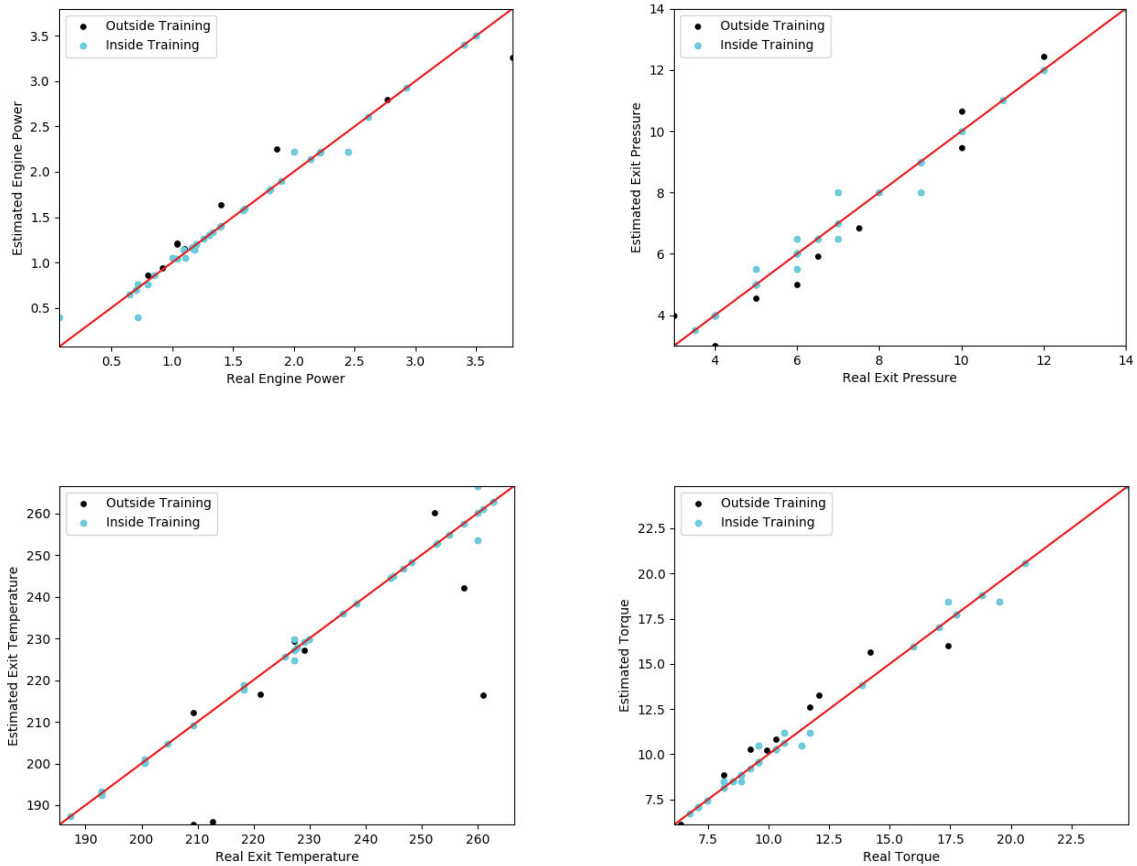
The second approach consists in subtracting the approximate model to the ground truth. A regression is applied to that deviation. By doing so, we expect that certain correlations will be already explained by the approximate model facilitating the regression construction and its performances. Thus, the model of the deviation is expected to be easier to capture than the full data-driven route.

**Figure VI-12** shows the estimation of the four outputs when using the hybrid-twin procedure using the sPGD regression to model the deviation. As it can be appreciated, the hybrid-twin methodology behaves slightly better in the training-set. When considering the test-set, the hybrid-twin methodology is on the same level of accuracy than the full data-driven approach.



**Figure VI-12:** sPGD Hybrid-Twin results for Engine Power (top left), Exit Pressure (top right), Exit Temperature (bottom left) and Torque (bottom right)

**Figure VI-13** reports similar results when using the C2V for modelling the deviation. As it can be appreciated, C2V model predicts very accurately within the training set. When considering the test set, C2V behaves better than sPGD for the engine power and torque.



**Figure VI-13:** C2V Hybrid-Twin results for Engine Power (top left), Exit Pressure (top right), Exit Temperature (bottom left) and Torque (bottom right)

**Table VI-6** reports a relative error for both C2V and sPGD techniques. As it can be seen, C2V for the torque and sPGD for engine power, perform better than the full data-driven approach. It is also important to highlight that the exit temperature is harder to predict than the full data-driven case. This issue can be explained by the fact that the measured and the computed temperatures do not correspond, one is the bulk material and the other is measured near the die wall.

**Table VI-6:** Summary of Relative error for the hybrid-twin case

Error HT%	Engine power	Exit pressure	Torque	Exit temperature
<b>sPGD train</b>	9.8	7.4	11.3	0.9
<b>C2V train</b>	2.4	1.6	1.3	0.2
<b>sPGD test</b>	13.0	6.8	12.6	0.8
<b>C2V test</b>	12.0	10.5	7.4	6.2

## Conclusion

The aim of this work was to use Machine Learning tools combined with a simulation software, based on physical models, to obtain accurate predictions of a complex system with few experimental data. The framework of the present study is the reactive extrusion process for the *in situ* synthesis of a crosslinked dispersed phase. This dispersed phase is based on the reaction between a maleic anhydride functionalized oligomer PE phase with either a triamine or a diol. Viscoelasticity measurements proved that these reactive systems lead to high density crosslinked networks ( $G_e \sim 3 \times 10^6$  Pa). Kinetics studies showed that the reactivity of the first system (Amine based reactions) is really fast (< 10 s at these processing temperatures) which prevents a good dispersion (coarse morphology) in polypropylene during the extrusion process. The kinetics of the second system (sorbitol-based reaction) being slower, the resulting morphology is finer but a lubricant effect was observed. Finally, in both cases morphologies revealed a lack of affinity between the phases, causing poor properties of the final materials. The twin-screw extrusion 1D software Ludovic® was used to model the experiments and it appeared that classical modelling simulations are in some cases not perfectly adapted to describe polymer blends, especially low viscosity ratio blends.

Machine learning methods were then applied to these results in order to improve the predictions. The amount of data being limited (47 samples here), two different regression techniques dealing with low data were experimented: sPGD and Code2Vect (C2V), following two different strategies. The first one, called “full data-driven”, creates a regression directly on the ground truth (basically

experimental data), and the second one, called “hybrid-twin”, involves a regression of the difference between the ground truth and the approximate model (Ludovic® software data) that can be seen as a correction of the model. As a result, both strategies and both techniques succeed to bring acceptable predictions of the experiments despite few data. Differences between the two regression techniques are however noticeable depending on the predicted parameter. The hybrid-twin strategy seems also to give slightly better results than the full data-driven one. Moreover, the hybrid-twin strategy has the advantage to predict precisely a complex process whether considering physical phenomenon and theories from the model. It thus combines the logic of physical models with the accuracy of Machine Learning techniques in low data conditions.

## References

- [1] W. Lertwimolnun and B. Vergnes, "Influence of Screw Profile and Extrusion Conditions on the Microstructure of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites," *Polym. Eng. Sci.*, 2007.
- [2] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, and F. Fenouillot, "Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects," *Int. Polym. Process.*, vol. 22, no. 3, pp. 218–258, 2007.
- [3] J. M. Raquez, R. Narayan, and P. Dubois, "Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, no. 6, pp. 447–470, 2008.
- [4] D. E. Crawford, "Extrusion - Back to the future: Using an established technique to reform automated chemical synthesis," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 13. Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften, pp. 65–75, 11-Jan-2017.
- [5] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, and B. Vergnes, "Experimental and modelling aspects of the reactive extrusion process," *Lavoisier., Mechanics & Industry*, 2020.
- [6] G. Beyer and C. Hopman, *Reactive Extrusion: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2018.
- [7] S. Choulak, F. Couenne, Y. Le Gorrec, C. Jallut, P. Cassagnau, and A. Michel, "Generic dynamic model for simulation and control of reactive extrusion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 23, pp. 7373–7382, 2004.
- [8] A. Durin, P. De Micheli, H. C. Nguyen, C. David, R. Valette, and B. Vergnes, "Comparison between 1D and 3D approaches for twin-screw extrusion simulation," *Int. Polym. Process.*, vol. 29, no. 5, pp. 641–648, 2014.
- [9] B. Vergnes, G. Della Valle, and L. Delamare, "A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 1781–1792, 1998.
- [10] B. Vergnes and F. Berzin, "Modeling of reactive systems in twin-screw extrusion: challenges and applications," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1409–1418, 2006.
- [11] M. Robert, "Rheology and morphology of polyolefin / functional oligomer blends : application to the formulation of polymer materials," 2019.
- [12] O. S. Carneiro, J. A. Covas, and B. Vergnes, "Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 7, pp. 1419–1430, 2000.
- [13] L. Delamare and B. Vergnes, "Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin-screw extruder," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1685–1693, 1996.
- [14] W. Bahloul, O. Oddes, V. Bounor-Legaré, F. Mélis, P. Cassagnau, and B. Vergnes, "Reactive extrusion processing of polypropylene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by *in situ* synthesis of the nanofillers: Experiments and modeling," *AIChE J.*, vol. 57, no. 8, pp. 2174–2184, Aug. 2011.
- [15] G. Della Valle, F. Berzin, and B. Vergnes, "Modeling of Twin-Screw Extrusion Process for Food Products Design and Process Optimization," pp. 327–354, 2011.
- [16] J. Ville et al., "Influence of extrusion conditions on fiber breakage along the screw profile during twin screw compounding of glass fiber-reinforced PA," *Int. Polym. Process.*, vol. 28, no. 1, pp. 49–57, 2013.

- [17] F. Berzin and B. Vergnes, "Préparation des composites à fibres lignocellulosiques en extrusion baxis," in *Composites Polymères et Fibres Lignocellulosiques. Propriétés, Transformation et Caractérisation*, P. (Ed. F. Berzin) Lavoisier Hermès, Ed. 2017.
- [18] E. Fel, V. Massardier, F. Mélis, B. Vergnes, and P. Cassagnau, "Residence time distribution in a high shear twin screw extruder," *Int. Polym. Process.*, vol. 29, no. 1, pp. 71–80, 2014.
- [19] E. Fel, "Mise en œuvre de mélanges de polyoléfines compatibilisées par ajout de copolymères ou à l' aide d' irradiation gamma . Caractérisation d' espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique ( RPE ).," 2014.
- [20] R. Ibáñez et al., "A multidimensional data-driven sparse identification technique: The sparse proper generalized decomposition," *Complexity*, vol. 2018, 2018.
- [21] C. Argerich Martín, R. Ibáñez Pinillo, A. Barasinski, and F. Chinesta, "Code2vect: An efficient heterogeneous data classifier and nonlinear regression technique," *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 347, no. 11, pp. 754–761, 2019.
- [22] F. Chinesta, E. Cueto, E. Abisset-Chavanne, J. L. Duval, and F. El Khaldi, "Virtual, Digital and Hybrid Twins: A New Paradigm in Data-Based Engineering and Engineered Data," *Arch. Comput. Methods Eng.*, vol. 27, no. 1, pp. 105–134, 2020.
- [23] P. Cassagnau and F. Fenouillot, "Rheological study of mixing in molten polymers: 2-Mixing of reactive systems," *Polymer*, vol. 45, no. 23, pp. 8031–8040, 2004.

# Chapitre V

---

**Partie A: Modélisation guidée par les données du recyclage de  
polyéthylène à haute température**



# Table des matières

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>146</b>
<b>II.</b>	<b>Experimental section .....</b>	<b>149</b>
II.1.	Materials and extrusion.....	149
II.2.	Characterisations .....	151
II.3.	Theoretical methodologies.....	151
II.3.1	Determination of Mw from viscoelastic behaviour .....	151
II.3.2	Determination of Mw from measured die pressure.....	152
<b>III.</b>	<b>Modelling and Machine Learning .....</b>	<b>155</b>
III.1.	Simulation.....	155
III.2.	Machine Learning.....	157
III.2.1	Support Vector Machine Regression – SVR.....	158
III.2.2	Sparsed Proper Generalized Decomposition – sPGD.....	159
III.2.3	Stochastic Methods .....	160
<b>IV.</b>	<b>Results and discussion .....</b>	<b>162</b>
IV.1.	Comparison of estimated and measured viscosities.....	162
IV.2.	Molecular weight distribution .....	163
IV.3.	Ludovic® Simulation .....	165
IV.4.	Data-based modelling .....	167
IV.4.1	Modelling of in-line measures with Machine Learning methods.....	167
IV.4.2	Modelling of viscosity and molecular weight.....	169
IV.4.3	Stochastic models.....	171
	<b>Conclusion.....</b>	<b>172</b>
	<b>References .....</b>	<b>174</b>

La première partie de ce chapitre est en cours de publication dans le journal *Polymers* :

## **Data-Driven Modelling of Polyethylene Recycling under High Temperature Extrusion**

Fanny Castéran<sup>1</sup>, Karim Delage<sup>1</sup>, Nicolas Hascoët<sup>2</sup>, Amine Ammar<sup>3</sup>, Francisco Chinesta<sup>2</sup>,  
Philippe Cassagnau<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Univ-Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS, UMR5223, 15 Boulevard André Latarjet, 69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup> ESI Group Chair @PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

<sup>3</sup> ESI Group Chair @ LAMPA, Arts et Métiers Institute of Technology, 2 boulevard du Ronceray, 49035 Angers, France

### **Abstract**

Two main problems are studied in this work. The first one is the use of the extrusion process for controlled thermo-mechanical degradation of polyethylene for recycling applications. The second is the data-based modelling of such reactive extrusion processes. Polyethylenes (high density polyethylene (HDPE) and ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)) were extruded in a corotating twin-screw extruder under high temperatures ( $350\text{ °C} < T < 420\text{ °C}$ ) for various process conditions (flow rate and screw rotation speed). These process conditions involved a decrease in the molecular weight due to degradation reactions. A numerical method based on the Carreau-Yasuda model was developed to predict the rheological behaviour (variation of the viscosity versus shear rate) from the in-line measurement of the die pressure. The results were successfully compared to the viscosity measured from offline measurement assuming the Cox Merz law. Weight average molecular weights were estimated from the resulting zero-shear rate viscosity. Furthermore, the linear viscoelastic behaviours (Frequency dependence of the complex shear modulus) were also used to predict the molecular weight distributions of final products by an inverse rheological method. Size exclusion chromatography (SEC) was performed on five samples, and the resulting molecular weight distributions were compared to the values obtained with the two aforementioned techniques. The values of weight average molecular weights were similar for the three techniques. The complete molecular weight distributions obtained by inverse rheology were similar to the SEC ones for extruded HDPE samples, but some inaccuracies were observed for extruded UHMWPE samples. The Ludovic® corotating twin-screw extrusion simulation software was used as a classical process simulation. However, as the rheo-kinetic laws of this process were unknown, the software could not predict all the flow characteristics successfully. Finally, Machine learning techniques, able to operate in the low-data limit, were tested to build predicting models of the process outputs and material characteristics. Support Vector Machine Regression (SVR) and sparsed Proper Generalized Decomposition (sPGD) techniques were chosen to predict the process outputs successfully. These methods were also applied to material characteristics data, and both were found to be effective in predicting molecular weights. More precisely, the sPGD gave better results than the SVR for the zero-shear viscosity prediction. Stochastic methods were also tested on some of the data and showed promising results.

## I. Introduction

Considering the current situation of plastic consumption worldwide, the issue of end-of-life of polymer materials has become a significant problem. Polyethylene (PE) accounts for most plastic packaging and, consequently, plastic waste [1]. As PE is a thermoplastic, the most common method for its recycling is mechanical recycling, which involves reprocessing the materials [2]–[4]. These processes can induce the formation of radicals by homolytic cleavage of the polymers, inducing degradation, branching or even crosslinking of the materials leading to different final properties [5]–[9]. Consequently, to these properties changes, the applications of the mechanically recycled polymers have to be adapted [10]–[12]. Whereas the majority of recycled high and low-density polyethylenes (HDPE and LDPE) are however produced that way, ultra high molecular weight polyethylenes (UHMWPE), mostly used for high-performance applications due to their superior mechanical properties, are more difficult or impossible to process due to their high viscosity [13]. The other principal way of recycling polymers is by chemical recycling, which consists of a chemical transformation leading to new raw materials. Whereas polyethylene terephthalate (PET) can be depolymerized into dimethyl terephthalate and ethylene glycol by methanolysis [14], no such reactions are possible for PE. The main way of PE chemical recycling is then pyrolysis, leading to smaller carbonated molecules, which can, in theory, be reinjected into the chemical industry [2], [6], [15]–[21].

Whilst thermal degradation of polymers that include heteroatoms in their structure (PMMA, for instance) leads to simple products and mechanisms, PE degradation is more complex [22]. A simplification of PE degradation mechanisms is presented in **Figure VA-1**.

As shown in this figure, different degradation mechanisms are possible for PE thermal degradation. The process conditions then define their probability. Whereas for polymers with a more complex structure, the end-chain scission mechanism would be preponderant, in the case of polyolefins,

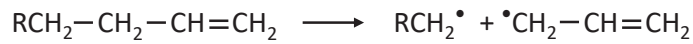
random scissions are more significant [24]. Therefore, the higher the molecular weight of the polyolefin, the more random scissions occur, resulting in a narrowing of the molecular weight distribution [25].

**- Initiation -**

- Random scission



- End-chain scission

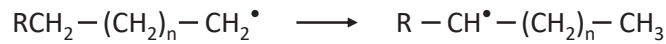


**- Propagation -**

- Intermolecular H-transfer



- Intramolecular H-transfer (1-5 or 1-4)

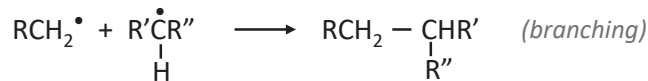
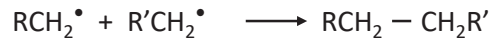


-  $\beta$ -scission reaction

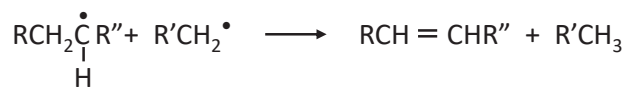
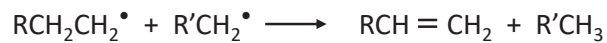


**- Termination -**

- By recombination



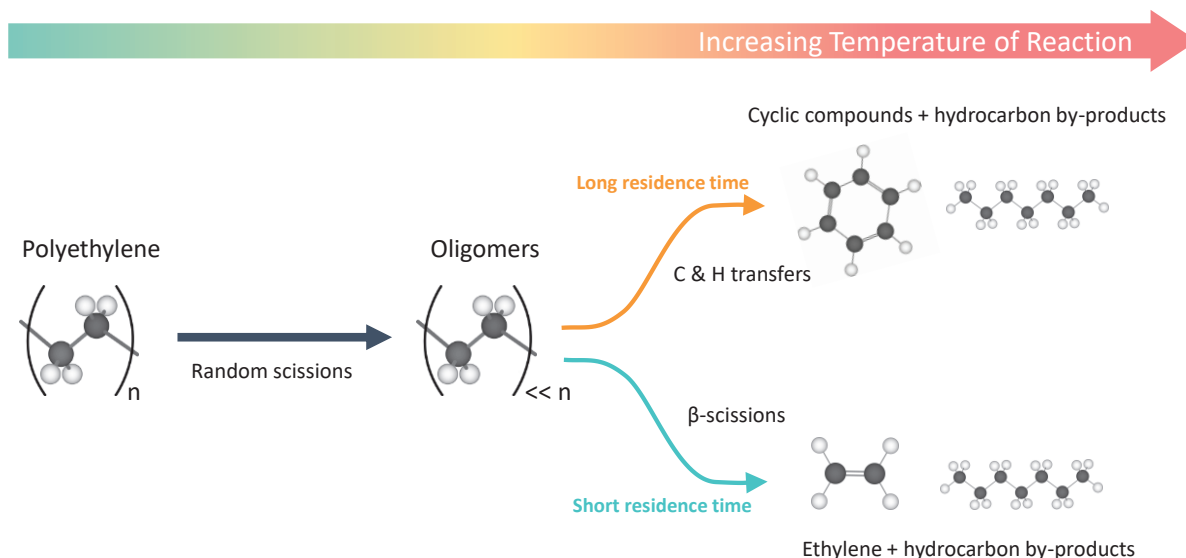
- By disproportionation



**Figure VA-1.** Simplified mechanisms of thermal degradation of polyethylene [23],[24]

As schematized in **Figure VA-2**, the molecular weight decreases with the increase of the temperature of the reaction, leading first to oligomers and then to smaller molecules whose nature depends on propagation and termination mechanisms. A short reaction time at high temperatures would favour  $\beta$ -scissions, leading to the formation of a certain yield of the ethylene monomer. However, longer

reaction times tend to favour the production of cyclic compounds due to intramolecular and intermolecular transfers, which are less easy to valorise afterwards [25].



**Figure VA-2.** Representation of the different products of polyethylene degradation depending on temperature and residence time, inspired from Vollmer et al. [6]

The final products are then highly dependent on the processing conditions. Moreover, classic pyrolysis processes induce heat and mass transfer problems, leading to highly heterogeneous products without the possibility of controlling the degradation [25].

Other innovative ways of PE recycling were recently studied. *Manas et al.* [26], [27], for instance, studied the recycling of PE crosslinked by irradiations by using it as a filler for virgin LDPE, *Elmanowich et al.* [28] studied the use of supercritical fluids for PE recycling, and recent promising studies are about the enzymatic degradation of polymers [29], [30].

The present work aims at controlling the thermo-mechanical degradation of PE by carrying out a twin-screw extrusion process at high temperatures ( $320\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Whereas polyethylene extrusion usually leads to branching and crosslinking, the extrusion thermal conditions in this work favour degradation mechanisms closer to pyrolysis conditions.

With the question of the process control comes the issue of its simulation. Extrusion simulation has been widely studied in the last decades. However, the complexity of the physical phenomena

involved in the extrusion process involves either a long time and a significant computing power or a lot of hypotheses and simplifications. Furthermore, in this study, the viscoelastic properties of the materials evolve with their degradation. Due to the temperatures reached in the extruder, the materials are at the limit of pyrolysis. Moreover, the presence of oxygen involves additional chemical reactions due to high-temperature oxidation. Thus, the complexity of the degradation mechanisms increases the imprecision of the simulation.

On the other hand, Machine Learning does not need to understand these complex physics, only to have accurate experimental data to predict the results of new experiments. This approach often leads to faster computing and sometimes to more precise results, the imprecision coming from unknown phenomena or simplifications unavoidable in classical simulations that are not necessary with Machine Learning. Such methodologies were successfully employed in previous works on various reactive extrusion systems [31], [32].

The following is a study of the degradation of HDPE and UHMWPE by twin-screw extrusion at high temperatures. Then, several methods will be applied and compared to determine the extruded polyethylenes' final viscosities and molecular weights. Finally, the modelling of this process with the twin-screw extrusion Ludovic® simulation software will be compared to the results obtained with Machine Learning methodologies.

## II. Experimental section

### II.1. Materials and extrusion

HDPE (HDPE XRT70, TotalEnergies, Melt Flow Index (MFI: 190 °C / 5 kg) = 0.7 g/10 min) and UHMWPE (GUR 4130, Celanese, Melt Flow Index (MFI: 190 °C / 21.6 kg) < 0.1 g/10 min) were extruded in an intermeshing corotating twin-screw extruder (ZSE 18 MAXX / HPe Leistritz) for various temperatures, screw rotation speeds and exit flow rates, reaching 29 different configurations. These processing conditions are summarized in **Table VA- 1**.

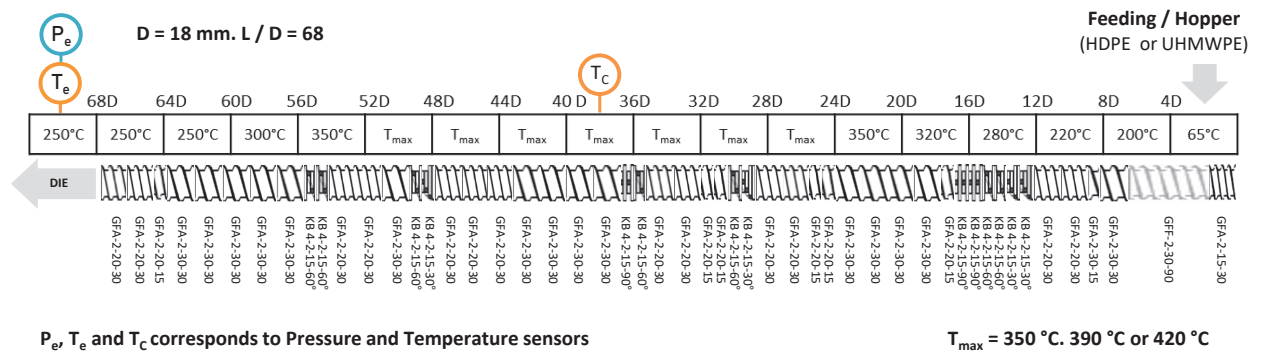
**Table VA- 1.** Processing conditions used in this study

Materials	T <sub>max</sub> *	Flow rate	Screw rotation speed
HDPE XRT70 TOTAL, (MFI =0.7 g/10 min (190 °C, 5 kg))	350 °C 390 °C 420 °C	1 to 6 kg/h	300 to 1000 rpm
UHMWPE GUR 4130, Celanese, (MFI < 0.1 g/10 min (190 °C, 21.6 kg))	390 °C 420 °C	1 and 3 kg/h	300 to 1000 rpm

\*T<sub>max</sub> correspond to the maximal setpoint temperature cf. **Figure VA-3**

As the Polyethylene samples are highly viscous, and in order to have a maximum of possibilities concerning flow rate and rotation speed combinations, the screw profile was designed with quite a low shear and few restrictive elements. The temperature was increased progressively along with the barrel blocks and progressively decreased before the die for security issues and to limit the degradation at the die exit. The polyethylenes were introduced at the extruder entrance with a gravimetric feeder. The die had a 3 mm diameter. At the exit, the materials were cooled by air and then pelletized. The extruder configuration is described in **Figure VA-3**.

The torque, the Engine Power and the die pressure were measured for each experiment. Thermocouples placed around the centre of the extruder (T<sub>c</sub> at L = 38D) and in the permitted to measure the melt temperature. However, it appears that the temperature measured is the one of the inner surface of the barrel and not precisely the bulk material temperature. Therefore, a manual thermocouple was used to measure it at the die exit of the extruder.



**Figure VA-3.** Scheme of the screw and temperature profiles used

The details about the different extrusion configurations tested and the in-line measures are presented in the appendix of this manuscript, in **Table A.9**.

## II.2. Characterisations

The rheological behaviour of the extruded and raw materials was studied using a DHR-2, a stress-controlled rheometer from TA Instruments. Frequency sweeps have been carried out at 190 °C from 100 to 0.01 rad.s<sup>-1</sup> under nitrogen and with 1% deformation. The geometry used was 25 mm diameter parallel plates with a 1 mm gap.

The molecular weight distributions of five samples (two degraded HDPE, two degraded UHMWPE and raw HDPE XRT70) were measured using high-temperature steric exclusion chromatography (HT-SEC) using a Viscositek (Malvern Instruments) device. The samples were previously dissolved in toluene at 100 °C for 30 minutes.

## II.3. Theoretical methodologies

### II.3.1 Determination of Mw from viscoelastic behaviour

The molecular weight distributions have been calculated using the TA instrument tool implemented in the Trios software. This tool, based on the double reptation theories [9], [10], uses a model linking the molecular weight distribution to the relaxation modulus via the following relationship:

$$G(t) = G_N^0 \cdot \left[ \int_{\ln(Me)}^{\infty} F^{\frac{1}{\beta}} w(M) d\ln(M) \right]^{\beta} \quad (1)$$

Where  $G(t)$  is the linear viscoelastic relaxation modulus,  $G_N^0$  is the plateau modulus,  $w(M)$  is the molecular weight distribution,  $F(M, t)$  is the monodisperse relaxation function, and  $\beta$  takes the value 1 for simple reptation and 2 for double reptation. Several models exist to define the F function. In this study, as in most cases, a single exponential form described by Equation (2) is applied.



$$F^{\frac{1}{2}}(M, t) = \exp\left(\frac{-t}{2\lambda(M)}\right) \quad (2)$$

With  $\lambda(M) = K_{\lambda}(T)M^{\alpha}; K_{\lambda}(T) = K_{\lambda}(T_0) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$

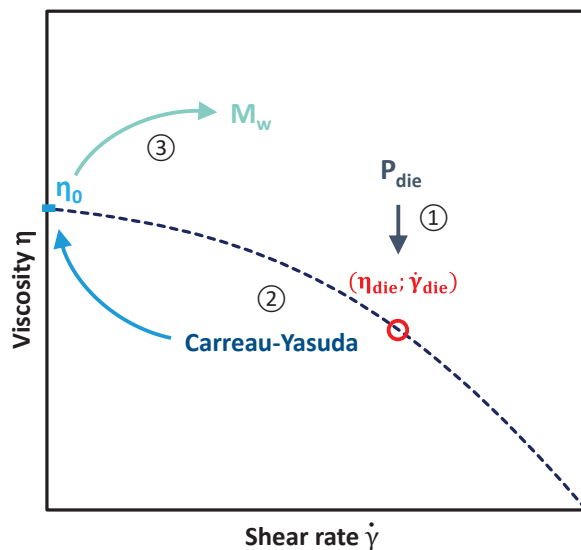
**Table VA-2** presents the definition of the constants used by the model and their values in this work, which correspond to classical values for polyethylene.

**Table VA-2.** Parameters used for the molecular weight distribution calculation from inverse rheology method

<b>T</b>	Test Temperature	190 °C
<b>α</b>	Relaxation time exponent	3.6
<b>G<sub>N</sub><sup>0</sup></b>	Plateau modulus	2.3.10 <sup>6</sup> Pa
<b>E<sub>a</sub></b>	Activation Energy	30 kJ/mol
<b>K<sub>λ</sub></b>	Front Factor	2.5.10 <sup>-21</sup> s.(mol/g) <sup>3,6</sup>
<b>Me</b>	Entanglement Molecular weight	1250 g/mol
<b>Mr</b>	Reptation Molecular weight	2500 g/mol

### II.3.2 Determination of Mw from measured die pressure

As the pressure measured at the extruder die depends on the viscosity of the viscous polymer, which can be related to the molecular weight, it is then possible to estimate the viscosity and subsequently the molecular weight without the need for post-process characterisations. **Figure VA-4** summarises the different steps required to measure Mw from the die pressure measurement.



**Figure VA-4.** Scheme of the Mw determination from die pressure measurement

The first step is to determine the value of the viscosity and the shear rate in the die. For this purpose, the die is considered a capillary rheometer. The experimentally measured temperatures and pressures are then approximated to those of the narrowest section of the die. As in a capillary rheometer, an apparent shear rate  $\dot{\gamma}_{app}$  and an apparent viscosity  $\eta_{app}$  are calculated as a function of the flow rate  $Q$ , the die cross-section and length  $r$  and  $L$  and the difference between die and outside drop pressure  $\Delta P$  according to Equation (3).

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 Q}{\pi r^3} \quad ; \quad \eta_{app} = \frac{\Delta P r}{2 L \dot{\gamma}_{app}} \quad (3)$$

These values are valid at the temperature of the die  $T_{die}$ , it is then necessary to calculate them at a reference temperature  $T_0$  which is set at 190 °C in this study. This correction is then done assuming an Arrhenius dependence of the viscosity (Equation (4)).

$$\eta_{app}(T_{die}) = a_T \times \eta_{app}(T_0) \quad ; \quad a_T = \exp \left( \frac{E_a}{R} \times \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{die}} \right) \right) \quad (4)$$

Ea = activation energy

R = Ideal gases constant

Then, the Rabinowitsch correction (Equation (5)) has to be applied to calculate real shear rate and viscosity  $\dot{\gamma}_{die}$  and  $\eta_{die}$ .

$$\dot{\gamma}_{die} = \frac{3m+1}{4m} \dot{\gamma}_{app} \quad ; \quad \eta_{die} = \frac{4m}{3m+1} \eta_{app} \quad ; \quad (5)$$

with  $m - 1 = \frac{\partial \log(\eta)}{\partial \log(\dot{\gamma})}$

Usually, the parameter  $m$  is obtained by measuring several values of  $\dot{\gamma}_{app}$  and  $\eta_{app}$  and calculating the slope of the resulting line by plotting  $\log(\eta_{app}) = f(\log(\dot{\gamma}_{app}))$ . However, in the present study, it is impossible to obtain more than one point of the curve because measuring another pressure value means changing the process and thus changing the material itself. A first regression is then performed considering a Carreau-Yasuda model (Equation (6)) passing through this single point; it is thus considered that all degraded PE still follow a Carreau-Yasuda law. “ $m$ ” and “ $a$ ” parameters are set as the ones of the raw HDPE XRT70 ( $m = 0.058$  and  $a = 0.248$ ). They have been determined by a

frequency sweep with the rheometer and a fitting with the Carreau-Yasuda model. The Cox-Merz law was assumed to compare the actual shear viscosity and the complex viscosity measured by oscillatory rheology tests. According to the literature [35], the viscosity at high shear rates does not depend on molecular weight. The viscosity curves of different molecular weight polyethylene samples converge then on identical power-law behaviour. Making this assumption,  $\lambda$  and  $\eta_0$  have been determined for each sample through classical regression methods, and the equation is thus completely described.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0 \cdot (1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a)^{\frac{m-1}{a}} \quad (6)$$

$m$  and  $a$  = dimensionless indexes

$\lambda$  [s] = characteristic time

$\eta_0$  [Pa.s] = zero shear viscosity

The  $m$  parameter can then be calculated with the resulting curve, which enables the calculation of real shear rate  $\dot{\gamma}_{die}$  and viscosity  $\eta_{die}$  in the die thanks to Rabinowitsch correction. Finally, the real viscosity curve passing through this point is estimated by a second regression with a Carreau-Yasuda model in the same way as the first regression.

It is then possible to link the average molecular weight  $M_w$  to  $\eta_0$  considering Equation (7). Often estimated at 3.4 for entangled polymers, the  $\alpha$  exponent has been fixed at 3.6 in this study to be coherent with previous calculations and other HDPE studies [36]–[38] (the results being similar with the two values). The  $K$  constant can be determined from the values of  $\eta_0$  and  $M_w$  of the reference HDPE.

$$\eta_0 = K \cdot M_w^\alpha \quad (7)$$

## III. Modelling and Machine Learning

### III.1. Simulation

Ludovic® software is a well-known twin-screw extrusion simulation software. Due to its computing speed, ease of use and flexibility, it has proven its reliability in many different fields and applications. Initially developed for starch extrusion, it is now developed and used for plastics compounding and the pharmaceutical, cosmetics, food, and construction industries. This broad use makes it an interesting choice for this study and for comparison with new approaches such as Machine Learning. Its efficiency is due to many simplifications and hypotheses and its adaptability to each situation. First, the melting process is considered instantaneous, but the user can also implement a melting model. Then, specific geometries are used depending on the element, allowing the flow calculation in only one dimension. Elements are divided into several sections in which the fluid is considered as Newtonian and isothermal. Specific viscosities depending on shear rate and temperature are however defined and chosen by the user. Dedicated articles were published for a complete description of the method [39].

Here, the software was configured to match screw profile, extruder, die and temperature profile with the experiments. Transfer coefficients were fixed at  $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$  for the die and  $350 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$  for the barrel, corresponding to similar and previous simulations [31], [40].

Concerning the viscosity of the polyethylene, several options are available: Choosing a rheological model between Power Law and Carreau-Yasuda and indicating the corresponding parameters, implementing a new model, or entering a set of points (SoP) corresponding to rheological measurements. It is also possible to couple the viscosity with some simulation results, such as reaction rate (requires entering a description of the kinetics), total residence time, cumulated strain or total dissipated energy. Nevertheless, it requires knowing the relation between these parameters and viscosity. In our case, polyethylene viscosity evolves during the extrusion due to the degradation

under high temperature. *Berzin et al.* [41] developed a method for coupling the starch viscosity variation with the SME on Ludovic®. However, here, the dependence between degradation and the process parameters is unknown, and the objective is to use the simulation classically.

HDPE viscosity has been defined as following a Carreau-Yasuda model, in which parameters have been determined from rheological measurements on the raw polyethylenes.

Concerning UHMWPE, it appears that the available rheological measurement methods underestimate the viscosity. Several hypotheses and simplifications had then to be made in order to approximate it for our simulation.

As a first simplification, the elastic modulus ( $G'$ ) has been considered as constant and equal to its rubbery plateau value  $G_N^0$ , which can be calculated the following way:

$$G_N^0 = \frac{\rho R T}{M_e} \quad (8)$$

Where  $\rho$  is the density of the polymer estimated at 930 kg/m<sup>3</sup> according to the supplier,  $R$  is the perfect gas constant,  $T$  is the reference temperature ( $T = 190$  °C) and  $M_e$  is the molecular weight between entanglements (1.25 kg/mol for polyethylene).

Then, as the loss modulus is significantly lower than the value of the elastic modulus, its contribution to viscosity calculation has been neglected.

Finally, the Cox-Merz hypothesis has been made, allowing to assimilate the actual viscosity  $\eta$  and shear rates  $\dot{\gamma}$  of the extruder to the complex viscosity  $\eta^*$  and angular frequency  $\omega$ , thus obtaining the following approximation:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} = \frac{G_N^0}{\omega} \quad (9)$$

All the polymer characteristics used have been summarised in **Table VA-3**.

**Table VA-3.** Thermal Properties and viscosity laws used in the simulation

Thermal Properties	HDPE XRT70	UHMWPE GUR 4130
Heat Capacity [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1550	1840
Density [kg m <sup>-3</sup> ]	947	930
Thermal Conductivity [W mK <sup>-1</sup> ]	0.35	0.41
Melting Temperature [°C]	129	135
Melting enthalpy [kJ kg <sup>-1</sup> ]	190	122
	Carreau-Yasuda :	Power law :
	$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \cdot (1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a)^{\frac{m-1}{a}}$	$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{m-1}$
<b>Viscosity law</b>	$\eta_0 = 2.5 \cdot 10^6$ Pa.s $\lambda = 0.33$ s $a = 0.25$ $m = 0.058$ $T_{ref} = 190$ °C $Ea = 30$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$m = 0$ $K = 2.86 \cdot 10^6$ Pa.s $T_{ref} = 190$ °C $Ea = 30$ kJ.mol <sup>-1</sup>

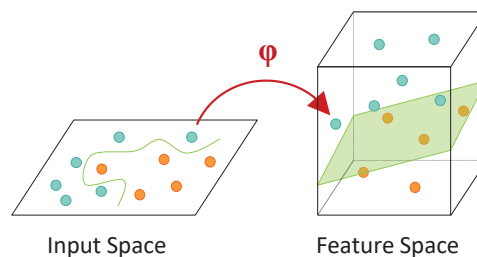
### III.2. Machine Learning

Since a data-driven model is only fed by data, the more data there is, the more accurate the prediction will be. While today, in the era of "big data", one of the main concerns is to classify this huge amount of data successfully, this study is in the opposite situation dealing with the low data limit imposed by the number of extrusions and the available hardware. The dataset used in our study includes four types of inputs (HDPE or UHMWPE, flow rate, screw rotation speed and maximal imposed temperature), and only around 27 data, each corresponding to an extrusion configuration. To find a law linking the outputs to these inputs, it is consequently necessary to use algorithms able to perform with few data. As regression methods are well adapted to this case, Support Vector Machine Regression (SVR) and Sparsed Proper Generalized Decomposition (sPGD), two regression methods, have been tested for those data. Their specific modes of operation are described hereafter.

The process is as follows: the dataset is first randomly divided into training and test groups. Then, the training inputs and outputs are implemented in the algorithm, which, depending on the method, will "learn" from these data, creating a model linking the inputs to the outputs. The model is then tested with the remaining data, and the outputs predicted by it are compared to the real ones, allowing qualifying its accuracy.

### III.2.1 Support Vector Machine Regression – SVR

SVR is a derivate of the Support Machine Vector – SVM – classification method. It is a classical method known for its effectiveness in high dimensional spaces and is widely described in the literature, such as *Smola et al.* in 2004 [42]. As with all classification methods, SVM aims to find the equation of the limit between two classes. As it can be tricky or impossible to find this limit in the original space of the data, the strategy here is to represent the data in a higher-dimensional space where the equation of the limit would be simpler. This principle is represented in **Figure VA-5**. This transformation is carried out via a transformation function called "kernel" (noted  $\varphi$  in the figure). This kernel is defined by the user, depending on the system and its complexity. Here the "RBF" (Radial Basis Function) kernel was chosen as it is adapted to nonlinear systems.



**Figure VA-5.** Scheme of SVM principle

The decision surface defining the different class areas is defined according to two parameters  $C$  and  $\epsilon$  defined by the user.  $\epsilon$  represents the maximum error between the decision surface and the experimental points, and  $C$  characterises the smoothness of this surface. To be more specific, a high value of  $C$  would make the decision surface fit exactly all the experimental points but can lead to overfitting. It would hardly represent reality and would not fit new points that are not part of the

training points. On the contrary, a low value of  $C$  would smooth the decision surface, enabling more errors and bringing more realism. This principle can also be used for regression purposes, and this is how the SVR method used here works. Then, the decision surface does not represent a border between classes but a hyper-surface approximating the points, predicting numerical values for new testing points.

### III.2.2 Sparsed Proper Generalized Decomposition – sPGD

This regression method has been developed and fully described by *Ibáñez et al.* [43]. To give an idea of the principle of this method, let us consider an output  $y$  that depends on two input parameters  $x_1$  and  $x_2$ . The simplest regression method, particularly in the case of few experimental data, is a linear regression such as described by Equation (10).

$$y(x_1, x_2) = a + b \times x_1 + c \times x_2 \quad (10)$$

Where three experimental data, i.e. values of  $(y, x_1, x_2)$ , are necessary to find  $a$ ,  $b$  and  $c$  parameters of Equation (10).

However, the dependence between the inputs and outputs is often nonlinear, and calculating richer regressions would necessitate more data. The principle of sPGD is considering instead of (10) the following equation:

$$y(x_1, x_2) = X_1(x_1) \times X_2(x_2) \quad (11)$$

The dependence relation between the output  $y$  and the inputs  $x_1$  and  $x_2$  would thus be a product of functions depending each on  $x_1$  and  $x_2$ . To determine these functions without needing more data, the following method is applied. First,  $X_1(x_1)$  is fixed and  $X_2(x_2)$  is estimated thanks to the available data. Only two data are then necessary to have a linear function in each coordinate and then a bilinear regression with only three data (some regularisation being needed to avoid unphysical behaviours). However, a more significant amount of data would lead to richer approximations. Then,



$X_1(x_1)$  can be estimated by fixing  $X_2(x_2)$  to its just calculated value using the same data. With this method, three experimental data could lead to a quadratic dependence instead of a linear one with equation (10).

### III.2.3 Stochastic Methods

Classically, the way of estimating the equation matching a maximum with data is to apply the classical least-squares procedure. However, another method called "stochastic" based on statistics is possible.

Let consider a set of two variables  $x_i$  and  $y_i$  that we attempt to describe by a linear function  $y_i = y_i(x_i) = ax_i + b$ . The classical least squares procedure consists of minimising  $S$

$$S = \frac{1}{2} \sum_i (y_i - f(x_i))^2 = \frac{1}{2} \sum_i (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (12)$$

The number of samples is  $n$  ( $i = 1..n$ ).

The linear regression applied at each data point reads:

$$\begin{aligned} b + ax_1 &= y_1 \\ &\dots \\ b + ax_n &= y_n \end{aligned} \quad (13)$$

whose matrix form reads

$$\begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ \dots & \dots \\ x_n & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix} \quad (14)$$

or using a more compact form

$$\mathbb{X} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \mathbb{Y} \quad (15)$$

The least-squares procedure used for solving the just over determined system consists of pre-multiplying the previous system by  $\mathbb{X}^T$  that results in

$$\mathbb{X}^T \mathbb{X} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \mathbb{X}^T \mathbb{Y} \quad (16)$$

or more explicitly

$$\begin{pmatrix} \sum_i x_i^2 & \sum_i x_i \\ \sum_i x_i & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i x_i y_i \\ \sum_i y_i \end{pmatrix} \quad (17)$$

It is then possible to prove that the solution of this system results

$$a = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\text{Var}(x)} \quad (18)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

with  $\bar{y}$  and  $\bar{x}$  the mean value in the sample of variables  $y$  and  $x$ , respectively.

We suppose now that for each input  $x_i$  the response  $y_i$  follow a Gaussian distribution with a standard deviation  $\sigma_i$ . Let denotes by  $N_\sigma(\cdot)$  the Gaussian distribution around the zero value with standard deviation  $\sigma$ . The least-squares procedure previously described is here modified. The idea consists in saying that each  $y_i$  must follow a normal distribution centred at  $ax_i + b$  and with a standard deviation  $\sigma_i$ .

The optimisation problem results then in the maximisation of the following sum :

$$S = \frac{1}{2} \sum_i N_{\sigma_i}(y_i - f(x_i)) = \frac{1}{2} \sum_i N_{\sigma_i}(y_i - (ax_i + b)) \quad (19)$$

To get back on a classical optimisation problem expressed in terms of minimisation, we just have to add a negative sign on the sum. The resolution cannot be made analytically, as was done in the case of the least-squares' procedure. We can however use a descent scheme.

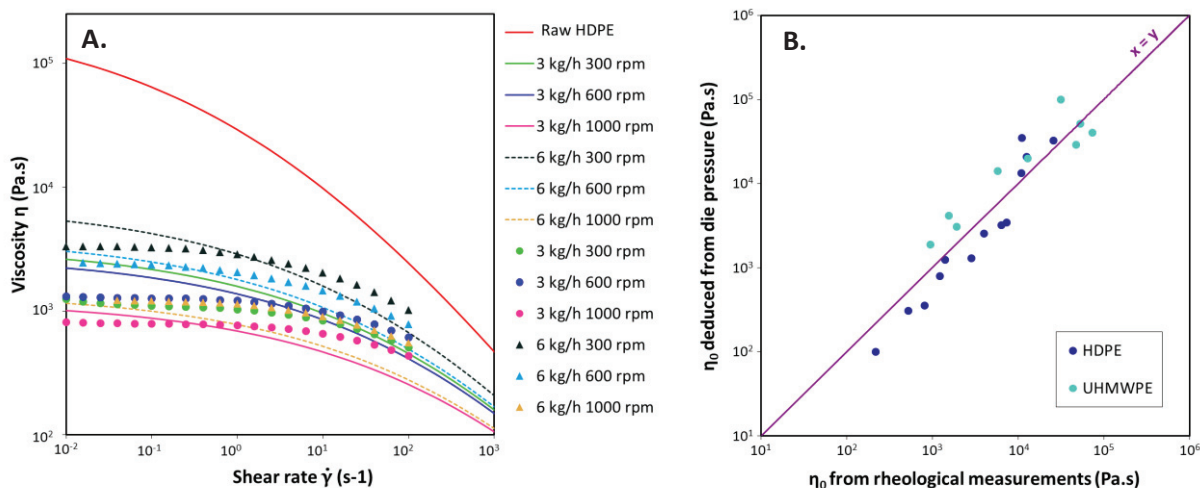
Assuming that the standard deviation does not depend on  $x$ , one could look for the statistical regression with a minimum standard deviation. For that, the most straightforward procedure consists of, for a tentative  $a$  and  $b$  coefficients of the regression, compute the standard deviation of the sampling, and then apply the previous rationale for computing the regression, that is, for updating  $a$  and  $b$  coefficients and iterate until reaching convergence.

The procedure described above is easily generalised to handle multiparametric regressions with richer nonlinear regressions. This method was tried on 10 data corresponding only to HDPE extruded at 190 °C and coupled to SVR previously described methodology.

## IV. Results and discussion

### IV.1. Comparison of estimated and measured viscosities

The viscosities of the extruded materials deduced from the pressure measured at the die were compared to the rheometer measurements. The viscosity curves obtained from die pressure measurements are compared to data calculated from rheometer experiments in **Figure VA-6.A** only for the samples resulting from HDPE 390 °C extrusion. **Figure VA-6.B** compares the zero shear viscosities obtained for all samples with the two different methods. A Carreau-Yasuda model was thus used to fit the experimental viscosity curves, which validate the use of such a model for the degraded PE. With this type of representation, the closer the points on the  $x = y$  line are, the closer the values of the two methods for the same sample are. The samples from extrusions performed at different temperatures or with the UHMWPE give similar results. The results are fully detailed in **Table A.11** of the appendix.



**Figure VA-6. A.** Representation of calculated (lines) and measured (dots) viscosity curves for some HDPE extrusions at 390 °C for the indicated flow rates and screw rotation speeds; **B.** Zero shear viscosities deduced from die pressure compared to the one obtained from rheological measurements

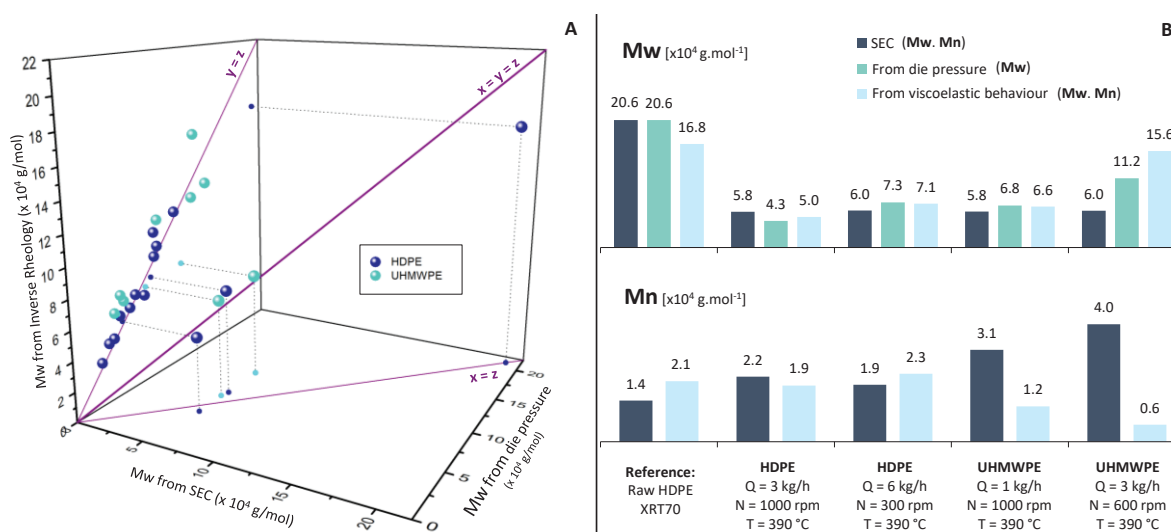
Despite the assumptions made, the estimated viscosity curves are close to the rheometer experiments. However, the region of the Newtonian plateau at low frequency seems to be more pronounced for the rheometer data, leading to a higher value of the parameter  $a$  of the Carreau-Yasuda law. But the interest of this method is to avoid offline characterisations. Given the lack of information to model the curve correctly, it seems unlikely that better results can be obtained. Besides, the comparison of zero-shear viscosities gives satisfactory results and proves that this method can rapidly approximate the final viscosity of extruded materials.

## IV.2. Molecular weight distribution

**Figure VA-7.A** shows the comparison of the values of weight average molecular mass ( $M_w$ ) obtained with the three methods previously described, i.e., i) viscoelastic behaviour measurements, ii) from die pressure and iii) from size exclusion chromatography (SEC). Only the five samples analysed by SEC are in the 3D figure, the other ones being in the die pressure versus viscoelastic behaviour plane.

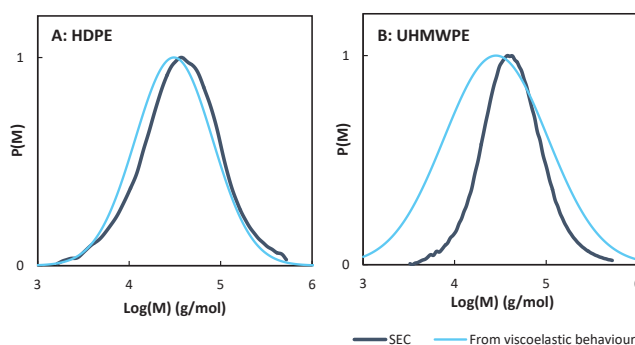
**Figure VA-7.B** compares  $M_w$  values obtained by the three techniques and  $M_n$  values obtained by SEC and viscoelastic measurements. The results are fully detailed in **Table A.11** of the appendix. It appears that despite the simplifications they induce, the three methodologies give similar results for

the determination of Mw for all samples, with a factor of less than 2 between values in most cases. Thus, it appears that, concerning the determination of Mw, the viscoelastic measurement method has few advantages over the die pressure method, which does not require offline characterisations. However, its advantages actually lie in the fact that this technique allows obtaining the complete distribution of molecular weights, unlike the die pressure method, which only allows obtaining the Mw.



**Figure VA-7. A:** Comparison of weight average molecular weight (Mw) of degraded polyethylenes obtained from the estimated zero shear rate viscosity versus the one obtained from viscoelastic behaviour measurements. **B:** Comparison of weight average (Mw) and number average (Mn) molecular weight values obtained with different specified methodologies

The Mn values obtained are compared to SEC values in **Figure VA-7.B**. **Figure VA-8** compares complete molecular weight distributions obtained by SEC and calculated from viscoelastic measurements for an HDPE and a UHMWPE.



**Figure VA-8.** Molecular weight distribution obtained by SEC and viscoelastic measurements for A: HDPE extruded at 390 °C, 3 kg/h and 1000 rpm and B: UHMWPE extruded at 390 °C, 1 kg/h and 1000 rpm

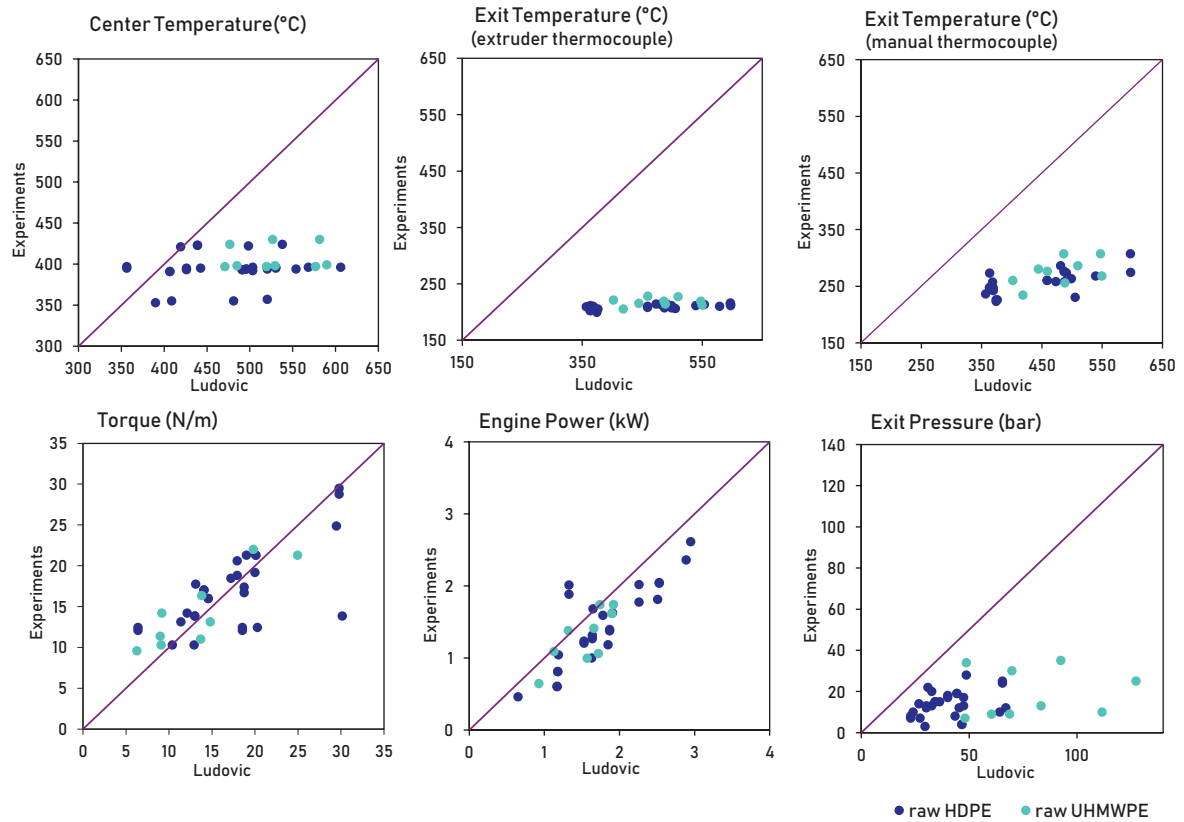
These figures point out that concerning HDPE samples, the distributions calculated are close to the ones obtained by SEC, which is the more precise methodology. It is consequently possible for this type of sample to determine the molecular weight distribution only from frequency sweep experiments, avoiding using SEC, which is a more complex and less accessible process involving the use of hot CMR solvents. However, for UHMWPE samples,  $M_n$  values are not as close to the SEC values. It can be due to structural differences with HDPE samples, inducing different parameters for the reptation model (relaxation time exponent, entanglement and reptation molecular weights, etc.).

### IV.3. Ludovic® Simulation

**Figure VA-9** compares the values obtained with Ludovic® simulation (x-axis) to the experimental measures (y-axis) for different process parameters. This representation involves that the closer the values are to the  $x=y$  line, the closer the predictions of Ludovic® are to the measures. These results are fully detailed in **Table A.2** of the appendix.

The die temperatures measured by the extruder thermocouple are all around 200 °C, while the output temperatures measured with a manual thermocouple are much higher and more scattered. It is often a problem with extruder thermocouples which, being placed on the walls of the die, are influenced by its temperature and do not measure the actual melt temperature.

Concerning the simulation results, the first thing to notice is that all temperatures seem to be overestimated by the software, which matches the fact that polyethylene degradation is not considered. The actual viscosity decreases along with the screws and causes less self-heating than what could be expected without degradation. The temperature is, in fact, closer to the one imposed by the extruder.



**Figure VA-9.** Comparison of Ludovic® Simulation versus Experimental data for in-line measured parameters

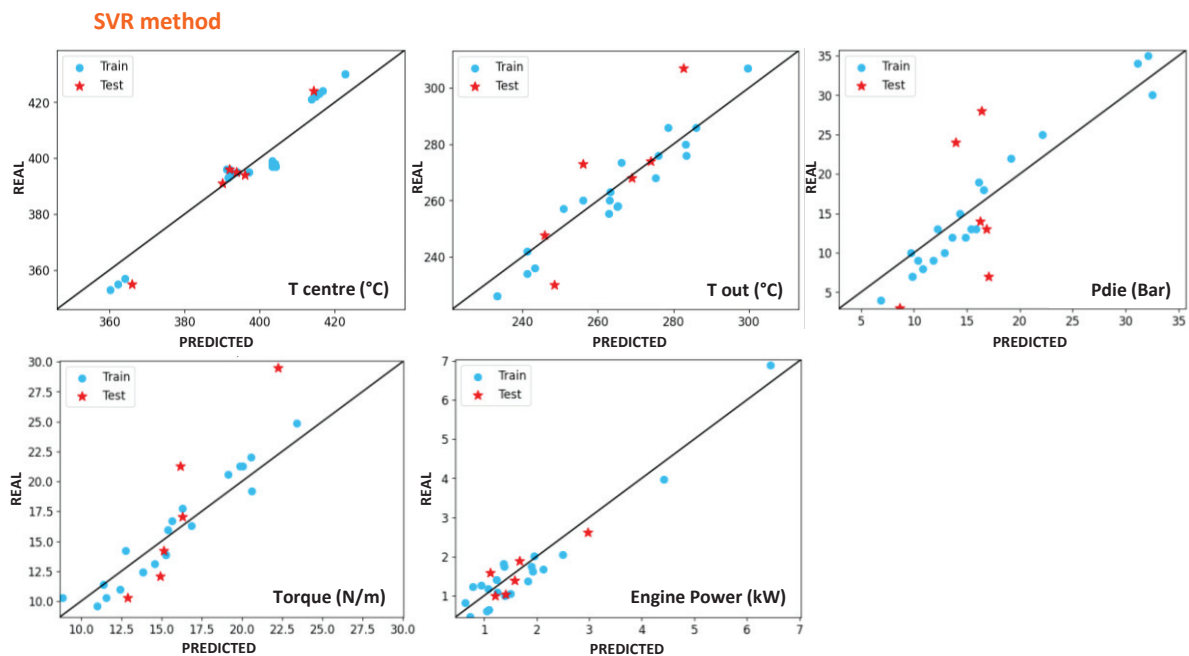
This viscosity error also causes an overvaluation of the pressure in the die, more accentuated for UHMWPE because of its high viscosity. Concerning the torque and the engine power, and in the case of HDPE, the experimental values match pretty well with the simulation. It can be surprising considering the error between simulated and experimental viscosities caused by degradation. However, as viscosity decreases along the extruder, we can think that the torque value is mainly ruled by the most viscous part, which is the raw polyethylene present in the first screw elements and not yet degraded. The torque is then ruled by the viscosity of raw polyethylene, which is the one implemented in Ludovic®. The ability of Machine Learning algorithms to make better predictions than classic simulation is studied in what follows.

## IV.4. Data-based modelling

### IV.4.1 Modelling of in-line measures with Machine Learning methods

This part presents the results obtained by Machine Learning (ML) method on in-line measured parameters, which correspond to the parameters measured directly during the extrusion without needing additional experiments.

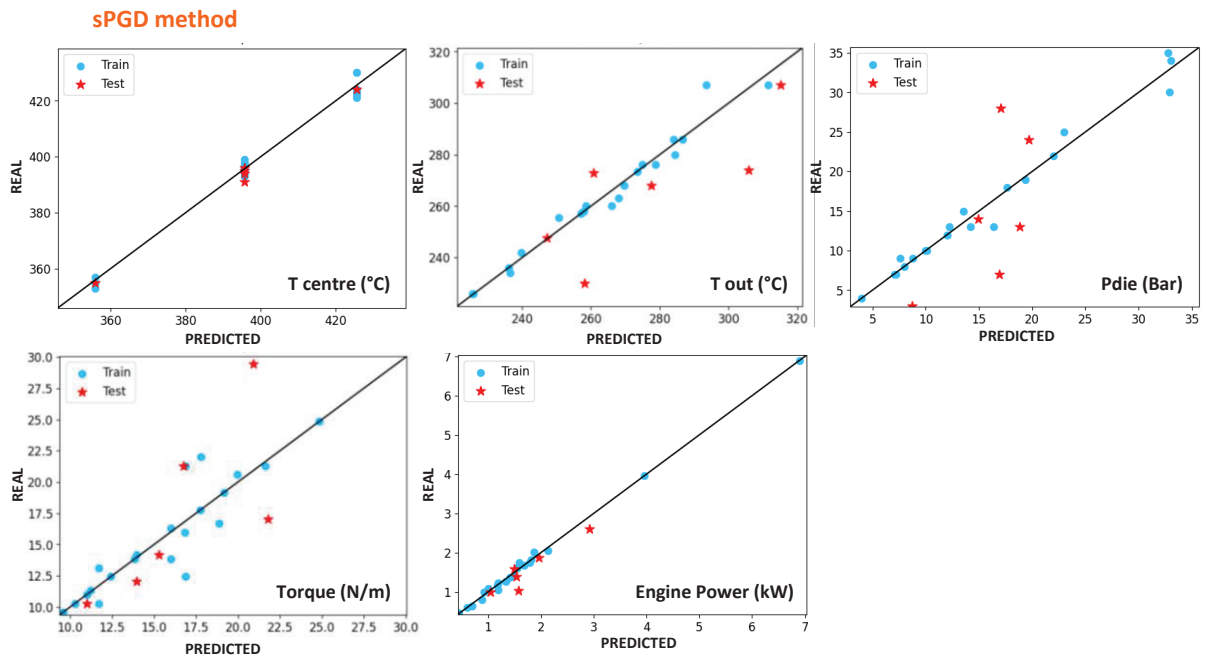
**Figure VA-10** and **Figure VA-11** show the results obtained for centre and exit temperatures (manual thermocouple), torque, engine power and exit pressure for SVR and sPGD methods, respectively.



**Figure VA-10.** Results of the outputs predicted by the SVR method versus the experimental ones, The blue dots correspond to training data, and the red stars correspond to test data for HDPE and UHMWPE indiscriminately

To obtain these results, the model obtained after training with SVR regression has been applied on inputs and these figures represent the resulting outputs compared with the measured ones. Blue dots correspond to the data used for training and constructing the model, whereas the red star ones represent data that are new for the model as they have not been used for the training. Regarding these results, it appears that both methodologies give acceptable results as the dots are well distributed along the  $x = y$  line and relatively close to it.





**Figure VA-11.** Results of the outputs predicted by the sPGD method versus the experimental ones. The blue dots correspond to training data, and the red stars correspond to test data for HDPE and UHMWPE indiscriminately

In order to have more precise comparison tools,  $R^2$  scores were calculated on the results and presented in **Table VA-4**. The closer the score is to 1, the closer the model is to measures. Whereas obtaining a good score for training data is accessible, obtaining it for both training and test data is trickier. This table shows that both methods give acceptable errors but that the sPGD can be more precise for most parameters, particularly for the die pressure. On the contrary, exit temperature is a little bit more precisely modelled with SVR.

**Table VA-4.**  $R^2$  scores errors for SVR and sPGD methods

$R^2$ error	Centre Temperature	Exit Temperature	Torque	Engine Power	Die Pressure
SVR train	0.93	0.93	0.91	0.93	0.92
SVR global	0.92	0.88	0.8	0.92	0.75
sPGD train	0.99	0.91	0.82	1	0.98
sPGD global	0.99	0.88	0.71	0.99	0.84

Finally, either of these methods gives better results than the classical Ludovic® software model and good predictions without the need to understand the physical phenomena involved in the extrusion

process. However, if this last point appears to be an advantage in favour of this method, it should be noted that one should be wary of it because the algorithm can model data that are false in the absolute. For example, the measured exit and centre temperature are very probably underestimated. Both algorithms, however, succeed to predict them, which proves that there is a logic between input parameters and these values. Nevertheless, they do not prevent eventual systematic errors in the measurements.

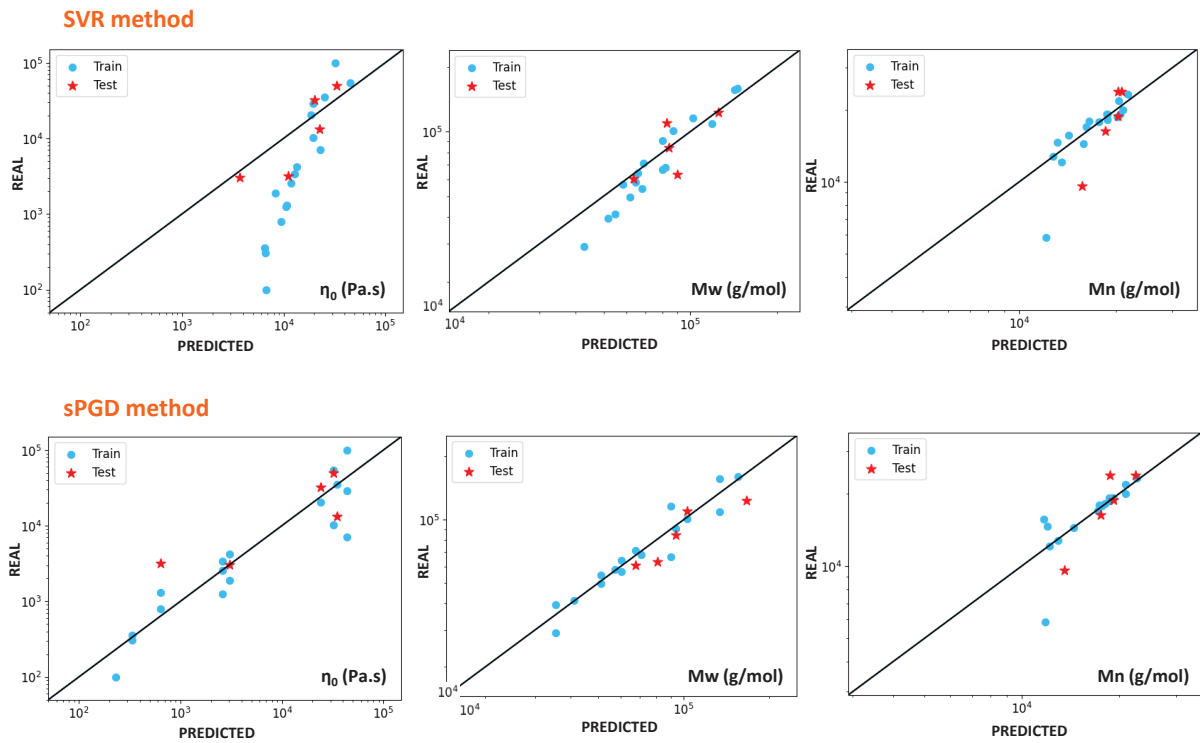
#### IV.4.2 Modelling of viscosity and molecular weight

One of the main interesting aspects of data-based simulations is that there is no need to understand the physics behind the measurements to obtain predictive models of these results. Consequently, it is a less time and power-consuming way to obtain predictions for any measurements, as long as the correct inputs are given. ML methods can also succeed in predicting values depending on unknown phenomena. However, they work as black boxes and cannot help to understand these phenomena.

For example, in this work, understanding the degradation mechanisms sufficiently to predict the final molecular weights of the material seems out of reach. On the contrary, predicting these values with ML methods seems entirely feasible. **Figure VA-12** presents the results obtained with SVR and sPGD methods when predicting zero-shear viscosity  $\eta_0$  and weight and number average molecular weights Mw and Mn. **Table VA-5** presents the  $R^2$  scores obtained, indicating the precision of these methods.

Both methods successfully model Mw values with reasonably high precision, but Mn values predictions are less accurate. Mw and Mn values implemented in the software are deduced from the viscoelastic behaviours of the melt samples. It has previously been shown that this method is more accurate for predicting Mw than Mn. This fact can explain the significant error noticeable for some of the data. Concerning the viscosity, the results obtained with the SVR method are pretty bad, and the predicted values seems shifted from the real ones. The cause of this phenomenon is unclear since the algorithm succeeds to predict Mw which, as seen previously, can directly be related to viscosity.

sPGD algorithm presents similar  $R^2$  scores for viscosity, but less shifted values, which shows that the choice of the regression method is crucial.



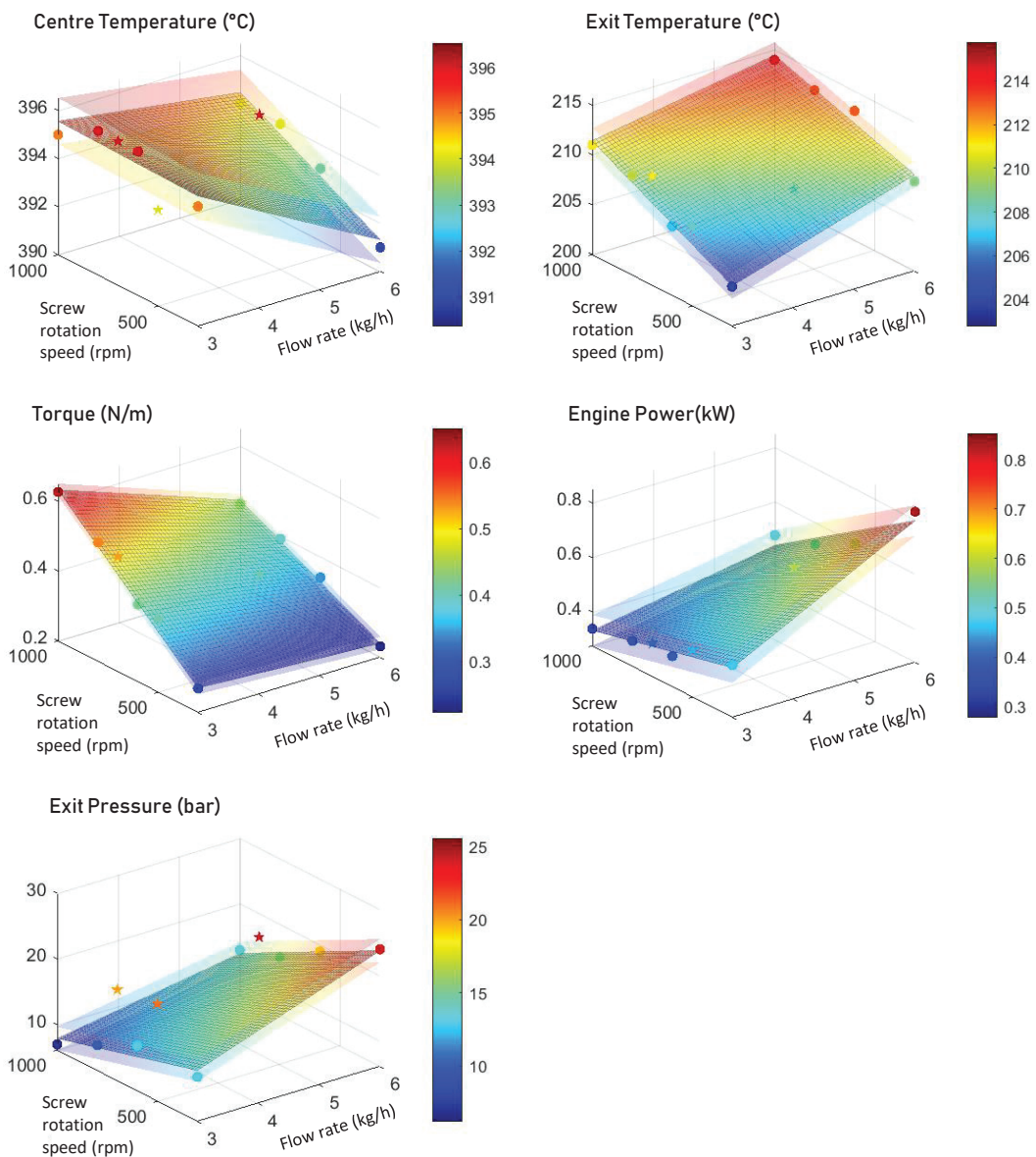
**Figure VA-12.** Results of zero-shear viscosity and weight and number average molecular weights predicted by SVR and sPGD methods versus the experimental ones. The blue dots correspond to training data, and the red stars correspond to test data for HDPE and UHMWPE indiscriminately

**Table VA-5.**  $R^2$  scores errors for the determination of  $\eta_0$ , Mw and Mn with SVR and sPGD methods

$R^2$ error	$\eta_0$	Mw	Mn
SVR train	0.48	0.91	0.77
SVR global	0.50	0.86	0.70
sPGD train	0.49	0.90	0.77
sPGD global	0.50	0.82	0.75

### IV.4.3 Stochastic models

One problem with data-driven models is that their accuracy depends on the accuracy of the data, which necessarily includes inaccuracies due to measurement techniques. Stochastic models allow considering probability curves instead of points as data, thus smoothing out these inaccuracies and generally simplifying the model. The SVR method coupled with the stochastic approach was tested on ten data corresponding to HDPE extruded at  $T_{\max} = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The results are shown in **Figure VA-13**.



**Figure VA-13.** Results obtained with the stochastic method coupled to SVR. The dots correspond to training values, and the stars correspond to test ones

As there are only two inputs for these data (Screw rotation speed and Flow rate), the results can be plotted in 3D graphs. The middle surface corresponds to the predictions, and the translucent ones correspond to the superior and inferior acceptance boundaries. Despite the limited amount of data, the method gave satisfactory results. Therefore, this method is promising and needs to be tested with the different polymers and temperatures as inputs and other outputs such as viscosities or molecular weights to see if the stochastic approach can make an improvement.

## Conclusion

HDPE and UHMWPE were degraded by twin-screw extrusion at different high temperatures ( $320\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and for different process conditions (flow rate and screw rotation speed), leading to numerous different extrusion configurations. Several parameters were measured for each configuration, creating a dataset with four different inputs, five outputs, and twenty-nine data.

The shear viscosity curves of the extruded materials were estimated from the measured die pressure and temperature. Their comparison with frequency sweep measurements showed that despite the numerous simplifications, the results were accurate. This fact shows that this method can be used to rapidly obtain an approximation of the final zero-shear viscosity of extruded materials.

Two methods were tested to estimate the molecular weight of extruded polyethylene. One was based on the viscoelastic behaviour of the material, and the other was deduced from die pressures and temperatures. The results showed that the average molecular weight  $M_w$  values were similar for both methods and similar to those obtained by SEC for the five samples tested. The method determining  $M_w$  only from measured die pressure and temperature thus seems more advantageous because it does not involve offline characterisations. However, this method is not sufficient to obtain the complete molecular weight distribution. In contrast, the other method based on viscoelastic measurements determined the complete molecular weight distribution. The results were good for

HDPE but with some inaccuracies for UHMWPE samples. Although, as with the SEC, it requires offline characterisations, it is faster and is an interesting alternative.

The Ludovic® twin-screw extrusion simulation software was used as a classical model of the extrusion experiments. Since the degradation mechanisms occurring in the extruder are unknown, the simulation was performed considering the viscosities of the raw materials, which led to overestimated pressures and temperatures. Consequently, SVR and sPGD Machine Learning methods were applied to the dataset and succeeded in modelling the extrusions' torque, engine power, die pressure, and die and centre temperatures. They also gave good results for the predictions of Mw. Mn has also been successfully predicted but with more inaccuracies, probably caused by its method of determination. Besides, whereas the SVR method gave inaccurate results for zero-shear viscosity modelling, sPGD's results were more acceptable. Finally, stochastic methods were tested on ten of the data giving promising results.

Machine Learning seems to be a valuable tool for extrusion simulation as it is possible to obtain quickly accurate models. However, it is essential to keep in mind that ML methods cannot be used as predictive tools and also that the accuracy of the results depends on the accuracy of the data. In perspective, it could be interesting to think about the *scale-up* of this process and about how Machine Learning could be a helpful tool for this purpose. Few experiments on a larger scale could then be necessary to adapt the whole model to it.

## References

- [1] PlasticEurope-Association of Plastics Manufactures, "Plastics – the Facts 2020," *PlasticEurope*, pp. 1–64, 2020.
- [2] L. A. Pinheiro, M. A. Chinelatto, and S. V. Canevarolo, "The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 3, pp. 445–453, 2004.
- [3] A. G. Buekens and H. Huang, "Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 23, no. 3, pp. 163–181, 1998.
- [4] L. Guy and B. Fixari, "Waxy polyethylenes from solution thermolysis of high density polyethylene: Inert and H-donor solvent dilution effect," *Polymer (.)*, vol. 40, no. 10, pp. 2845–2857, 1999.
- [5] J. Scheirs and W. Kaminsky, *Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, vol. 3, no. 9SE. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [6] I. Vollmer, M.J.F. Jenks, M.C.P. Roelands, R.J.White, T. van Harmelen, P. de Wild, G.P. van der Laan, F. Meirer, J.T.F. Keurentjes, and B.M. Weckhuysen, "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 36, pp. 15402–15423, 2020.
- [7] F. Castéran, R. Ibanez, C. Argerich, K. Delage, F. Chinesta, and P. Cassagnau, "Application of Machine Learning Tools for the Improvement of Reactive Extrusion Simulation," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 305, no. 12, pp. 1–14, 2020.
- [8] R. Ibañez, F. Casteran, C. Argerich, C. Ghnatios, N. Hascoet, A. Ammar, P. Cassagnau, and F. Chinesta, "On the Data-Driven Modeling of Reactive Extrusion," pp. 1–23, 2020.
- [9] P. Cassagnau, J. P. Montfort, G. Marin, and P. Monge, "Rheology of polydisperse polymers: relationship between intermolecular interactions and molecular weight distribution," *Rheol. Acta*, vol. 32, no. 2, pp. 156–167, 1993.
- [10] J. des Cloizeaux and G. Jannik, *Polymers in Solution Their Modelling and Structure*. Oxford University Press, 1990.
- [11] J. F. Vega, S. Rastogi, G. W. M. Peters, H. E. H. Meijer, and ) S Rastogi, "A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers The," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, p. 303, 2004.
- [12] S. H. Wasserman and W. W. Graessley, "Prediction of linear viscoelastic response for entangled polyolefin melts from molecular weight distribution," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 6, pp. 852–861, 1996.
- [13] B. Vergnes, G. Della Valle, and L. Delamare, "A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 1781–1792, 1998.
- [14] E. Fel, V. Massardier, F. Mélis, B. Vergnes, and P. Cassagnau, "Residence time distribution in a high shear twin screw extruder," *Int. Polym. Process.*, vol. 29, no. 1, pp. 71–80, 2014.
- [15] F. Berzin, A. Tara, L. Tighzert, and B. Vergnes, "Importance of Coupling Between Specific Energy and Viscosity in the Modeling of Twin Screw Extrusion of Starchy Products," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 1758–1766, 2010.
- [16] A. J. Smola and B. Scholkopf, "A tutorial on support vector regression," *Stat. Comput.*, vol. 14, pp. 199–222, 2004.
- [17] R. Ibáñez, E. Abisset-Chavanne, A. Ammar, D. González, E. Cueto, A. Huerta, J.L. Duval, and F. Chinesta, "A multidimensional data-driven sparse identification technique: The sparse proper generalized decomposition," *Complexity*, vol. 2018, 2018.

# Chapitre V

---

**Partie B: Greffage d'anhydride maléique sur polyéthylène par  
extrusion bi-vis à haute température**



# Table des matières

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>177</b>
<b>II.</b>	<b>Materials and Methods .....</b>	<b>178</b>
II.1.	Materials.....	178
II.2.	Grafting mechanisms.....	179
II.3.	Extrusion .....	180
II.4.	Maleic anhydride titration .....	180
II.4.1	Purifying .....	180
II.4.2	Titration.....	181
II.5.	Molecular weight distribution .....	181
II.6.	Modelisation by Machine Learning.....	182
<b>III.</b>	<b>Results and discussion .....</b>	<b>183</b>
III.1.	Molecular weight .....	183
III.2.	Maleic anhydride grafting.....	184
III.3.	Data-based modelling .....	186
	<b>Conclusion.....</b>	<b>188</b>
	<b>References .....</b>	<b>189</b>

## I. Introduction

Functionalized Polyolefins with polar molecules are often used to improve interfacial adhesion (Polymer/polymer or polymer/metal) and reactive compatibilization developments (reactive polymer blending). Maleic anhydride (MA) grafted polyethylene (PE) or polypropylene (PP), for example, are widely studied as compatibilizers between non-polar and polar polymer phases [1–4], or for coupling between polymers and inorganic fillers [5–7]. The main method to functionalize polyolefins with MA uses peroxide to initiate the reaction [8,9]. The peroxide allows the creation of radicals on the carbonated chains that can react with MA to form covalent bonds.

The first part of this chapter is about the thermo-mechanical degradation of polyethylene by high-temperature extrusion. This degradation occurs through chain scissions caused by the high temperature under flow deformation (shear and/or elongation). The idea in the present work is thus to use these extreme thermo-mechanical conditions for the grafting of MA without the need for peroxide initiation.

This section presents a study of MA grafting on high-density polyethylene (HDPE) and ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by high-temperature extrusion. Several temperatures, screw rotation speeds and flow rates were tested, creating a set of data. The resulting samples' molecular weights were then estimated by inverse rheological calculation. From an analysis point of view, the concentration (%wt) of grafted MA was determined by acid-base titration after samples purification (removing the non-grafted MA).

As discussed in the first part of this chapter, the PE degradation mechanism and kinetics are complex, and thus, difficult to implement in a classic simulation using physical models. The amount of grafted MA depends on these mechanisms, but it also depends on many other phenomena, such as the mixing of the MA with the matrix or its possible sublimation or degradation due to the process conditions. Consequently, it is even more challenging to predict it with this kind of simulation.

On the other hand, Machine Learning (ML) methods do not need the understanding of all the physics or chemistry mechanisms involved in the maleic anhydride grafting process. It only takes some values of the parameter we want to predict corresponding to carefully selected variables.


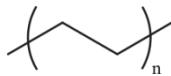
Based on the dataset created by the different extrusion configurations, ML methods were then applied to create predictive models of the amount of grafted MA depending on the process conditions.

## II. Materials and Methods

### II.1. Materials

The characteristics and chemical structure of the materials are summarised in **Table VB-1**.

**Table VB-1.** Description of the materials

Maleic Anhydride	Powder	Maleic Anhydride 99%, Sigma-Aldrich, Molecular weight = 98.06 g/mol * Flash point = 103 °C *	
HDPE	Pellets	XRT70, TotalEnergies, MFI = 0.7 g/10 min (190 °C, 5 kg) * Mw = 2.1 10 <sup>5</sup> g/mol *	
UHMWPE	Powder	GUR 4130, Celanese, MFI < 0.1 g/10 min (190 °C, 21.6 kg) * Mw ≈ 6.8 10 <sup>6</sup> g/mol *	

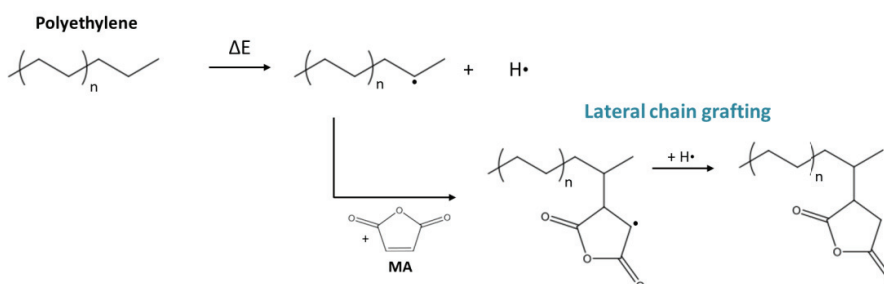
\* Information provided by the supplier.

The same two types of PE as in the first part of this chapter were used for this study. One is high-density polyethylene (HDPE) from TotalEnergies, and the other is an ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) provided by Celanese. The maleic anhydride used in this work was provided by Sigma-Aldrich in the form of briquettes that were micronized with a mortar to obtain a powder.

## II.2. Grafting mechanisms

Figure VB-1 shows in simplified form the main grafting reactions of maleic anhydride into polyethylene under high temperatures extrusion.

- **C — H bond breaking**



- **C — C bond breaking**

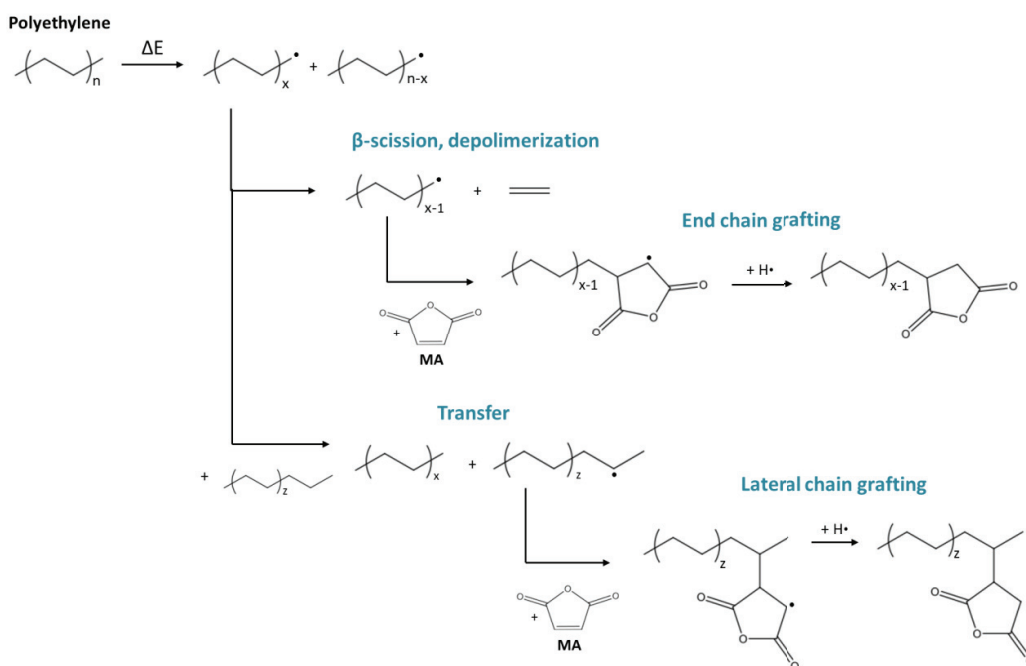


Figure VB-1. Proposed mechanisms of MA grafting onto PE

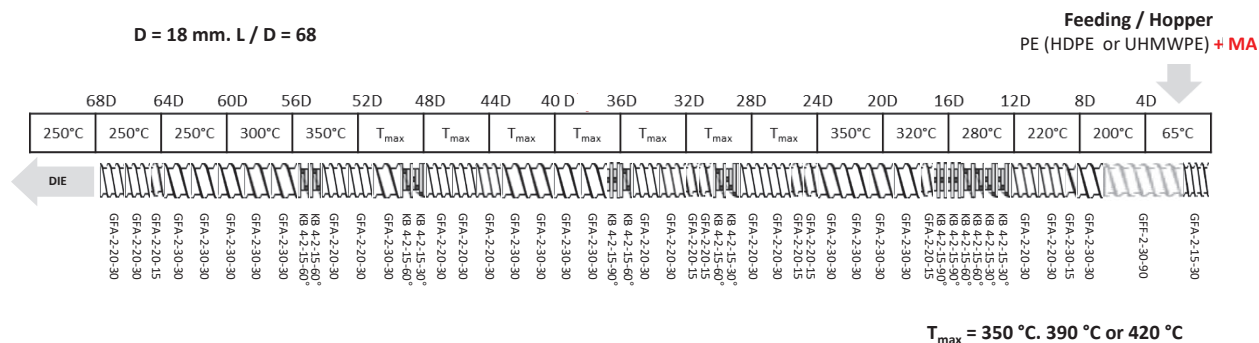
The energy brought by the extruder barrel heating and the shearing naturally creates macroradicals that can allow MA grafting. These macroradicals can be formed under these extreme temperature conditions by breaking either a C-H bond or a C-C bond. In the first case, the backbone is not modified, and the grafting occurs laterally, causing no molecular weight modification. In the case of a C-C bond rupture, the radical is situated at the end of the polymer chain, which can cause end-chain

grafting. There is also the possibility of transfer reactions that relocate the radical to another carbon atom, making eventually lateral chain grafting possible. These mechanisms compete with other's degradation mechanisms such as recombination, disproportionation, and branching, the latter being unlikely, given the extreme temperature conditions.

### II.3. Extrusion

The extrusions were carried on with an intermeshing corotating twin-screw extruder (ZSE 18 MAXX / HPe Leistritz), using the temperature and screw profiles described in **Figure VB-2**. The materials, which are HDPE or UHMWPE mixed with 3 wt% of MA, were introduced together in the feeding zone via a hopper.

Several flowrates were applied (1 kg/h and 3 kg/h for UHMWPE and 3 kg/h and 6 kg/h for HDPE), as well as several screw rotation speeds (300 to 1000 rpm) and several maxima imposed temperatures (note  $T_{max}$  in Fig 2,  $T_{max}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), leading to 22 different configurations.



**Figure VB-2.** Scheme of extrusion conditions

## II.4. Maleic anhydride titration

### II.4.1 Purifying

The samples were purified before titration in order to remove the ungrafted MA. This purification was done by putting around 1 g of each sample in an oven at  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  and under vacuum for 24 h. Although the classic method would be dissolution and precipitation of the samples, the method used here gave similar results.

### II.4.2 Titration

The MA content of the extruded samples was determined by acid-base titration following the method described by *Gaylord et al.* in 1989 [10].

Around  $m_0 = 0.5$  g of the sample was first dissolved in 150 mL Xylene at 100 °C under stirring for about 30 minutes until complete dissolution. Some water droplets were then added in order to hydrolyze the succinic anhydride groups into succinic acid groups. The solution was then titrated with an approximately 0.05 N solution of potassium hydroxide (KOH) in ethanol using a solution of 1 wt% Thymol blue in DMF as indicator. An excessive volume  $V_{e,KOH}$  of the KOH solution was added until reaching a deep blue colour. The polymer solution was then back titrated to a yellow endpoint by adding a  $V_{HCl}$  volume of an approximately 0.05 N solution of chloridric acid (HCl) in isopropanol.

The exact KOH solution concentration  $C_{KOH}$  was determined by titration with a solution of potassium hydrogen phthalate, and the HCl solution concentration  $C_{HCl}$  was determined by titration with the KOH solution. The actual equivalent volume  $V_{eq}$  was then calculated as :

$$V_{eq} = V_{e,KOH} - \frac{V_{HCl} \times C_{HCl}}{C_{KOH}} \quad (1)$$

Finally, the MA content was deduced from the following equation:

$$MA(\%) = \frac{C_{KOH} \times V_{eq} \times M_{MA}}{2 \times m_0} \quad (2)$$

### II.5. Molecular weight distribution

Weight average molecular weight (Mw) was determined by inverse rheological calculation. This method, which has been fully described in the first part of this chapter, permits deducing the molecular weight distribution from the viscoelastic behaviour of the material. These rheological measurements were performed using a stress-controlled rheometer (DHR-2, TA instruments). Frequency sweeps have been carried out at 190 °C from 100 to 0.01 rad.s<sup>-1</sup> under nitrogen and with 1% deformation. The geometry used was 25 mm diameter parallel plates with a 1 mm gap.

The degradation ratio was calculated to compare the final Mw of the materials with the initial one. It is given by the following equation:

$$\text{Degradation ratio (\%)} = \frac{Mw_{degraded PE}}{Mw_{raw PE}} \quad (3)$$

## II.6. Modeling by Machine Learning

The final molecular weight of the samples depends on degradation and maybe branching occurring in the extruder. It is also linked to the presence of MA that can influence the degradation mechanisms by ending them or avoiding recombination reactions. The MA content also depends on these degradation mechanisms and on the MA reaction itself.

Both these properties are therefore difficult to predict with classical models which require the maximum understanding of all the phenomena involved. Ludovic® software for example would require a detailed rheokinetic model in order to properly predict this reactive extrusion process.

ML methods are consequently more suitable in this situation, as they only require some data to create predictive models. In this work, the Support Vector Machine Regression (SVR) and the sparsed Proper Generalized Decomposition (sPGD) Machine Learning methods were tested on the 22 data to predict the Mw and MA content of the samples depending on the process conditions. These methods have been described in the first part of this chapter and in the literature [11,12].

17 of the 22 data, randomly selected, were first used to feed both ML algorithms. Each algorithm created a model from these measured data, linking the output, i.e. the MA content, to the inputs, which are the polyethylene grade (HDPE XRT70 or UHMWPE GUR4130) and the extrusion flow rate, screw rotation speed and setpoint temperature. The models were then tested by applying them to the 5 remaining data inputs, and the predicted outputs were compared to the measured ones.

R<sup>2</sup> scores were calculated to estimate the quality of the models [13]. This parameter compares the  $n$  predicted values  $\hat{y}_i$  to the measured ones  $y_i$ , and is calculated as :

$$R^2(y, \hat{y}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$
$$\text{with } \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

The closer it is to 1, the more accurate the model is, and a 0 score means that the value predicted is always the same. This score has been calculated to compare the values obtained by the model to the measured ones. First, just for the data used for the training and then for all the data.

### III. Results and discussion

#### III.1. Molecular weight

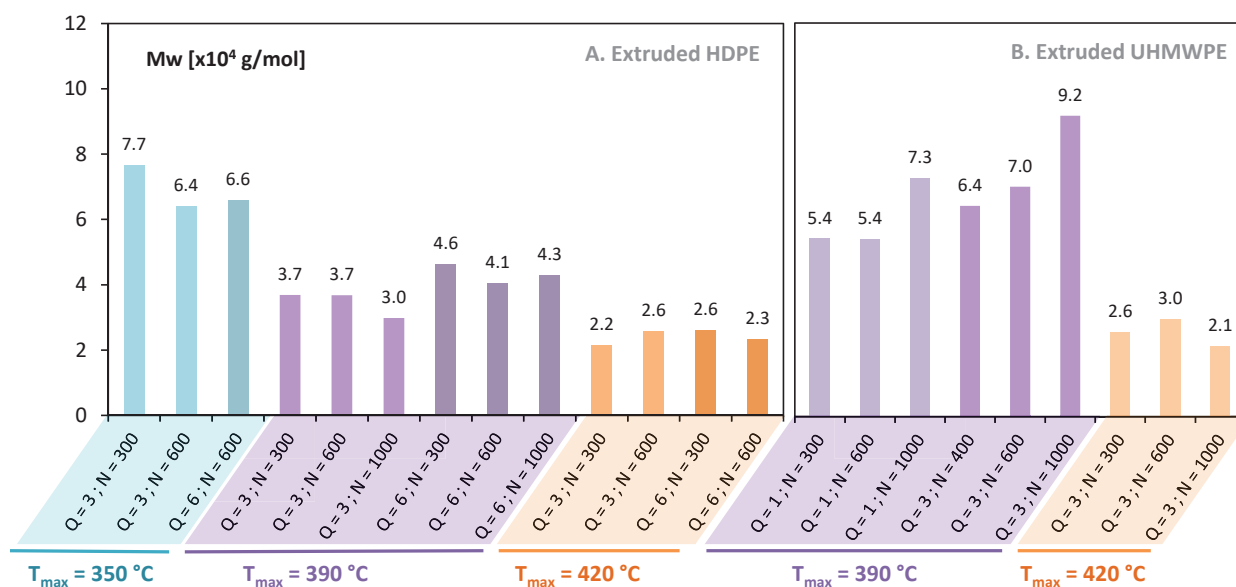
Usually, the extrusion of polyethylene tends to cause branching reactions (thermal degradation) and, thus, higher molecular weights. However, in this study, the high temperatures favour the degradation and chain scission leading to lower molecular weights. This fact can be observed in **Figure VB-3**, representing the final Mw of samples depending on their process conditions for samples from HDPE extrusion and UHMWPE extrusion, respectively.

The first thing to notice is that, compared to its initial Mw, the UHMWPE is much more degraded than the extruded HDPE. The Mw values of the degraded HDPE samples are indeed 3 to 10 times lower than initially, while the ones of the degraded UHMWPE samples are about 70 to 300 times lower, depending on process conditions. This phenomenon, also observed for the extrusions without MA, is most certainly due to the relatively long chains of UHMWPE.

Degradation reaction advancement and mechanisms depend on temperature and on time. Mw values decrease with the increase of the setpoint temperature. However, whereas the influence of the setpoint temperature is clear here, the influence of the screw rotation speed N and the flow rate Q is more complex. These parameters classically influence the residence time, but the difficulty here is that the viscosity causes self-heating and logically affects the final Mw. This phenomenon thus



depends on N, Q and the initial molecular weight, as can be seen in **Figure VB-3**. It is consequently difficult to predict the tendencies without a precise model or software.



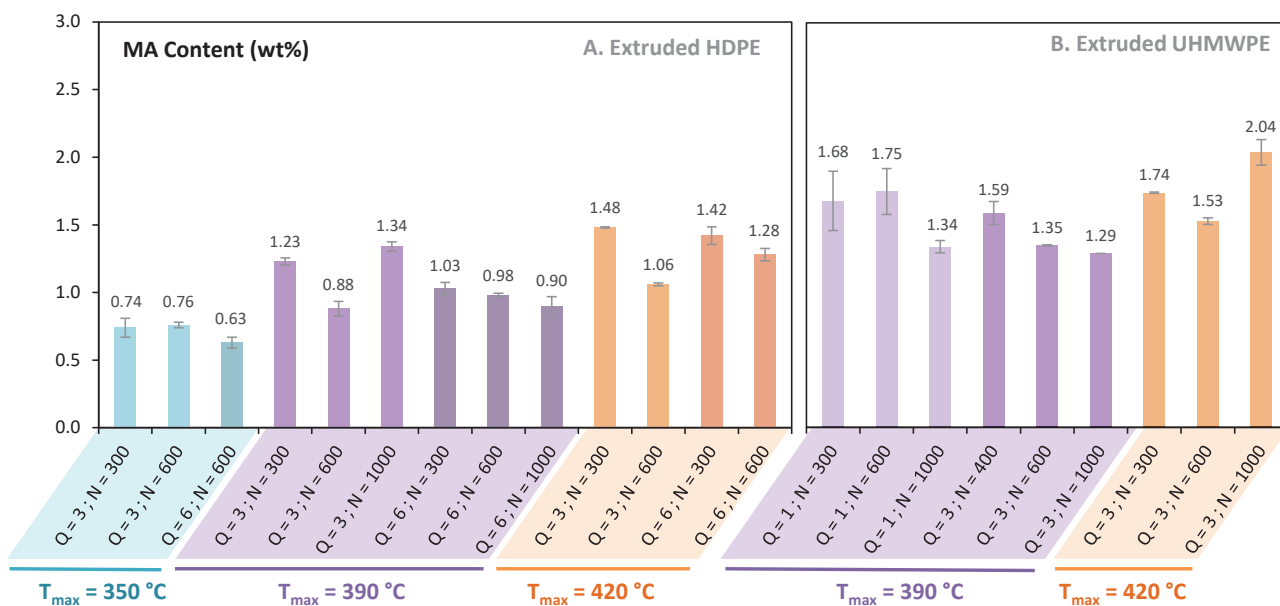
**Figure VB-3.** Weight average molecular weight (Mw) values obtained for the samples resulting from HDPE extrusion (A) and UHMWPE extrusion (B) under different maximum temperatures ( $T_{max}$ ), flow rates Q (kg/h) and screw rotation speeds N (rpm)

The comparison of the final Mw can be done with the experiments carried out without MA addition.

It reveals that the degradation is superior with the addition of MA for similar conditions. The MA consequently chemically influences the degradation mechanisms, probably by inhibiting recombination and branching mechanisms by reacting with the macroradicals.

### III.1. Maleic anhydride grafting

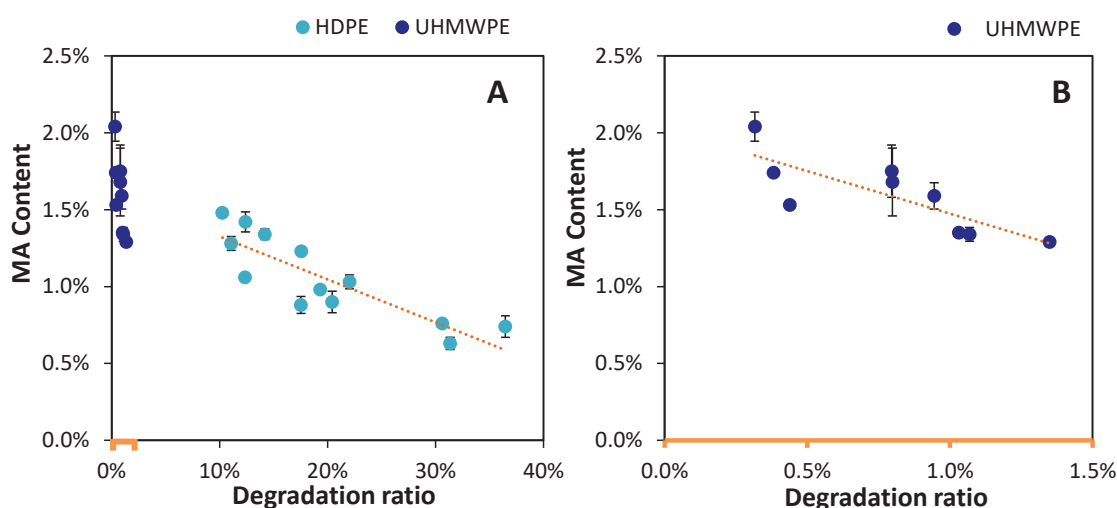
The %wt of grafted MA onto PE are shown in **Figure VB-4**. These results confirm that this grafting method is efficient without requiring peroxides. Depending on the extrusion conditions, the grafted MA content is between 0.6% and 2%, corresponding to the commercial grafted polyethylene grades.



**Figure VB-4.** wt% grafted maleic anhydride for the samples resulting from HDPE extrusion (A) and UHMWPE extrusion (B) under different maximum temperatures (T<sub>max</sub>), flow rates Q (kg/h) and screw rotation speeds N (rpm)

The amount of grafted MA seems to follow the same tendency as the decrease in the molecular weight.

**Figure VB-5** highlights this fact by representing the MA content of the samples versus their degradation ratios.

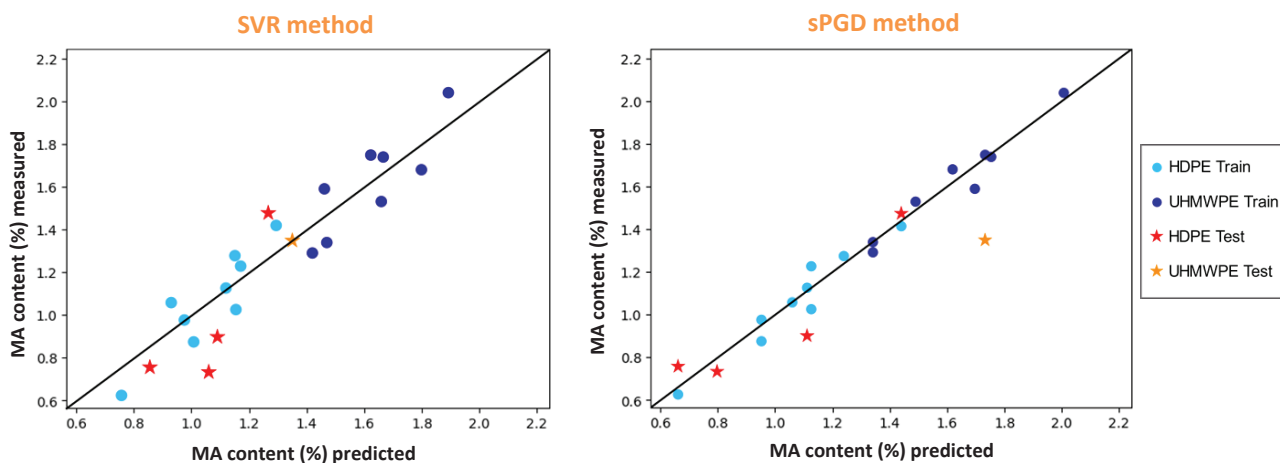


**Figure VB-5.** Grafted MA on extruded samples versus their degradation ratios. Figure A represents degraded HDPE and UHMWPE samples while Figure B represents a close up on UHMWPE samples

This phenomenon can be explained by a more important degradation (low degradation ratio) meaning a more important concentration in radicals during the extrusion, facilitating the MA grafting reaction. However, the results show some deviation from the trend for some values, especially for the UHMWPE samples. First, the physical behaviour of the UHMWPE is significantly different from the HDPE during these extrusions. Indeed, because of the very high molecular weight, the interpenetration of the polymer chains during the melting process is much more difficult. Moreover, the preponderance of the MA grafting reaction over the other degradation reactions (recombination, branching, disproportionation...) in such conditions is not well known and can influence these results. Studies are currently being conducted in our laboratory to better understand these reactions.

### III.2. Data-based modelling

This part presents the results of modelling the grafted MA rate with the data-based SVR and sPGD methods. **Figure VB-3** compares the titrated MA content values with the ones predicted by the data-based models from SVR and sPGD methods.



**Figure VB-3.** Outputs predicted by the SVR or the sPGD methods versus the experimental ones. The dots correspond to training data, and the stars correspond to test data for HDPE and UHMWPE

The dots represent the data used for the training process, and the stars correspond to the data that is new to the model. The training and testing data were the same for both methods to compare them properly.

Both methods seem to succeed in finding a law linking the MA grafted content to the process conditions. The PE grade was implemented as an input, and the results show no differences in the quality of the predictions between HDPE and UHMWPE samples.

However, there are still inaccuracies in these predictions. **Table VB-2** presents the  $R^2$  scores obtained to predict the training data and the entire dataset (training and testing data), which give an idea of these inaccuracies. The scores obtained for the training data and the whole dataset are close, which show that there is no overfitting of the data. Although the scores are not equal to 1, they are satisfying considering the complexity of the experiments, the low number of data compared to the numerous input parameters, and the inevitable measures' inaccuracies. It also seems that the sPGD method is more adapted in this case as the errors are smaller than for the SVR method.

**Table VB-2.**  $R^2$  scores calculated for the results obtained with SVR and sPGD methods

<b><math>R^2</math> score</b>	<b>SVR</b>	<b>sPGD</b>
<b><i>Training</i></b>	0.89	0.98
<b><i>Global</i></b>	0.86	0.91

Finally, both these methods succeeded in creating a model that predicts the grafted maleic anhydride amount depending on the process parameters. This achievement would be hardly conceivable using physics-based methodologies simulations such as Ludovic®. This kind of simulation would indeed require knowledge of all the chemical reactions. And here, neither the reactions and kinetics of the PE degradation nor the ones of MA grafting are sufficiently known. These results are then an example of the performance and utility of ML algorithms in reactive extrusion.

## Conclusion

Maleic anhydride was grafted onto polyethylene chains by performing high-temperature extrusions of HDPE and UHMWPE. The process conditions were varied, testing different flowrates, screw rotation speeds and temperature profiles, obtaining 22 different configurations and, consequently, 22 data.

The molecular weights of the extruded samples were determined by inverse rheological method. The results revealed that the extrusion temperature was a significant degradation factor but that the influence of the flow rate and screw rotation speed was less obvious. Due to longer chains, the degradation ratios of the UHMWPE samples were significantly inferior to the HDPE samples ones, while their molecular weights were still higher. The presence of maleic anhydride also seems to increase the degradation.

Depending on the extrusion conditions, maleic anhydride rates at least similar to commercial products were obtained. The UHMWPE samples, in particular, presented high maleic anhydride content, in addition to a higher molecular weight than HDPE samples, which makes it an eventual interesting way of recycling this polymer.

Finally, Machine Learning methods were applied to the data and succeeded to create predictive models of the maleic anhydride content depending on the process conditions. The remaining inaccuracies may, however, be reduced with additional experiments. Nevertheless, such results would be much more complex to obtain with classical extrusion simulations such as Ludovic<sup>®</sup> software. This study is thus an example of how ML methods open up a wide range of possibilities in reactive extrusion and polymer processing in general.

For instance, such algorithms could be applied to *scale-up* issues as a perspective. Few experiments would then be needed on the other scale extruder in order to adapt the existing models by adding the scale as an additional input.

## References

- [1] L. Barroso Gago, M. Auclerc, K. Delage, N. Garois, P. Cassagnau, V. Bounor-Legare, Impact of the in Situ Creation of an Epoxy Based Thermosetting Minor Phase on the Physical Properties of a PP Based Blend, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 5421–5431. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05963>.
- [2] S.J. Park, B.K. Kim, H.M. Jeong, Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene/nylon-6, polypropylene/nylon-6/(maleic anhydride-g-polypropylene) and (maleic anhydride-g-polypropylene)/nylon-6, *Eur. Polym. J.* 26 (1990) 131–136. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(90\)90176-5](https://doi.org/10.1016/0014-3057(90)90176-5).
- [3] M. Xanthos, S.S. Dagli, Compatibilization of polymer blends by reactive processing, *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991) 929–935. <https://doi.org/10.1002/pen.760311302>.
- [4] J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, E. Baer, Effect of compatibilization on the properties of polypropylene/polyamide-66 (75/25 wt/wt) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (1994) 195–206. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070520207>.
- [5] W.S. Chow, A. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, U.S. Ishiaku, Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 687–696. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.041>.
- [6] Y. Wyser, Y. Leterrier, J.A.E. Månson, Effect of inclusions and blending on the mechanical performance of recycled multilayer PP/PET/SiO<sub>x</sub> films, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 910–918. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001024\)78:4<910::AID-APP260>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001024)78:4<910::AID-APP260>3.0.CO;2-O).
- [7] O.G. Ersoy, N. Nugay, Effect of inorganic filler phase on mechanical and morphological properties of binary immiscible polymer blends, *Polym. Bull.* 49 (2003) 465–472. <https://doi.org/10.1007/s00289-003-0127-2>.
- [8] S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 2706–2717. <https://doi.org/10.1002/app.10705>.
- [9] P. Cassagnau, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects, *Int. Polym. Process.* 22 (2007) 218–258. <https://doi.org/10.3139/217.2032>.
- [10] N.G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar, M. Tazi, High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 359–371. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070380217>.
- [11] A.J. Smola, B. Scholkopf, A tutorial on support vector regression, *Stat. Comput.* 14 (2004) 199–222. [http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?jsessionid=1CAD92EF8CCE726A305D8A41F873EEFC?doi=10.1.1.114.4288&rep=rep1&type=pdf%0Ahttp://download.springer.com/static/pdf/493/art%3A10.1023%2FB%3ASTCO.0000035301.49549.88.pdf?auth66=1408162706\\_8a28764ed0fae9](http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?jsessionid=1CAD92EF8CCE726A305D8A41F873EEFC?doi=10.1.1.114.4288&rep=rep1&type=pdf%0Ahttp://download.springer.com/static/pdf/493/art%3A10.1023%2FB%3ASTCO.0000035301.49549.88.pdf?auth66=1408162706_8a28764ed0fae9).
- [12] R. Ibáñez, E. Abisset-Chavanne, A. Ammar, D. González, E. Cueto, A. Huerta, J.L. Duval, F. Chinesta, A multidimensional data-driven sparse identification technique: The sparse proper generalized decomposition, *Complexity*. 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/5608286>.
- [13] 3.3. Metrics and scoring: quantifying the quality of predictions — scikit-learn 1.0.1 documentation, (n.d.). [https://scikit-learn.org/stable/modules/model\\_evaluation.html#r2-score](https://scikit-learn.org/stable/modules/model_evaluation.html#r2-score) (accessed December 3, 2021).



# Conclusion générale

---



L'objectif de cette thèse était d'étudier l'utilisation de méthodes de Machine Learning pour la modélisation du procédé d'extrusion réactive appliqué à différents systèmes polymères. En effet alors que l'évolution vers une industrie 4.0 s'intensifie, de nouvelles approches basées sur des méthodes de Machine Learning se développent très largement, et ce, dans de nombreux domaines dont celui de la transformation des polymères. Ces approches basées sur les données, permettent d'obtenir rapidement et simplement des modèles de systèmes très élaborés, sans nécessité de comprendre l'ensemble des phénomènes physico-chimiques en jeu. Peu d'exemples d'application de telles méthodes au procédé d'extrusion réactive existent cependant à ce jour.

Trois systèmes réactifs ont donc été étudiés. Le premier provient d'une étude réalisée auparavant en partenariat avec l'entreprise Hutchinson. Il consiste en la dispersion d'une phase thermodurcissable réticulée *in situ* dans une matrice polypropylène afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. Plusieurs systèmes thermodurcissables, polypropylènes et conditions de procédé ont été testés, conduisant à un nombre relativement important de données (59 en tout), et constituant donc une base intéressante pour l'expérimentation de méthodes de ML.

Le second système concerne également la dispersion d'une phase réticulée *in situ* dans une matrice Polypropylène. La phase dispersée est constituée d'un oligomère de polyéthylène greffé anhydride maléique et d'une triamine ou d'un diol. Des caractérisations rhéologiques ont montré que la réaction de ces composés conduit à des réseaux réticulés de hautes densités ( $G_e \approx 3.10^6$  Pa), aux propriétés comparables à des vitrimères. La dispersion *in situ* de ces réseaux dans une matrice polypropylène a conduit à une meilleure dispersion pour le système contenant le sorbitol en comparaison avec celui contenant la triamine. Cela a pu être expliqué par les différences de cinétiques de réaction. Cependant, dans les deux cas, les propriétés mécaniques se sont avérées peu intéressantes, ce qui s'explique par un manque d'affinité entre les différentes phases. Ces systèmes restent cependant intéressants dans le cadre de cette thèse. Ils sont en effet très complexes, et par conséquent, difficiles à modéliser via des méthodes classiques de simulation telle que Ludovic®. L'utilisation de méthodes de ML est donc parfaitement adaptée.

La troisième étude porte sur la dégradation de polyéthylènes à très hautes températures. Un tel procédé a des applications potentielles dans le cadre du recyclage des polyoléfines. Une méthode de calcul a été développée, permettant de déterminer la courbe de viscosité et la masse molaire moyenne finale en fonction de la température et de la pression mesurée en filière. Ces résultats ont été validés par comparaison avec des méthodes plus classiques de rhéologie et de chromatographie d'exclusion stérique. Des expériences complémentaires ont porté sur l'étude du greffage d'anhydride maléique dans ces conditions, sans recours à des amorceurs peroxydes utilisés habituellement. Elles ont mené néanmoins à des taux de greffage comparables à des grades commerciaux, ce qui ouvre la porte à de nouvelles voies de fonctionnalisation avec des applications au recyclage (« upcycling ») des polyoléfines.

Les différentes réactions et cinétiques chimiques, ayant lieu dans des conditions telles que celles imposées par ce procédé, ne sont pas quantifiables ou du moins ne le sont que difficilement et sur la base de nombreuses hypothèses. Il n'est donc pas possible d'implémenter les lois rhéo-cinétiques régissant l'évolution des propriétés des matériaux le long des vis dans un logiciel de simulation. Des méthodes de ML, adaptées à des problèmes comportant peu de données, ont alors été utilisées pour chacun de ces procédés. Les méthodes de réseaux de neurones, d'arbres décisionnels, ainsi que les méthodes Code2Vect, sPGD, SVM et iDMD ont été appliquées aux données du premier système. Pour le second système, les méthodes sPGD et Code2Vect ont été employées et finalement, les méthodes de SVM et de sPGD ont été utilisées pour le dernier système. Ces algorithmes ont permis, pour chaque procédé étudié, de créer des modèles prédictifs de certaines données du procédé (températures, pressions, couple, puissance du moteur). Et ce, dans la plupart des cas, avec une meilleure précision que le logiciel Ludovic®. Il a également été possible de prédire les propriétés finales des matériaux en fonction des conditions d'extrusion, ce qu'il est peu envisageable d'obtenir avec des simulations déterministes. Des modèles ont en effet pu prédire des propriétés mécaniques (Module d'Young, contrainte seuil, contrainte et déformation à la rupture, et résistance aux chocs) du polypropylène renforcé avec une phase thermodurcissable (premier système), en fonction de sa

formulation et de son procédé de fabrication. De la même façon, la viscosité, la masse molaire et, éventuellement, le taux de greffage des polyéthylènes dégradés à hautes températures (troisième système) ont pu être prédits en fonction du polyéthylène extrudé et des conditions de procédé.

Ces modèles, basés sur les données, n'ont cependant aucun sens physique, et n'apportent aucune compréhension du procédé et des systèmes réactifs. Une méthode alternative est alors de créer un modèle hybride entre une simulation déterministe simplifiée, telle que le logiciel Ludovic®, et des méthodes de ML. La simulation simplifiée permet d'obtenir une approximation des résultats, et le ML apporte une correction à ces résultats. Cela permet de conserver une logique physique dans le modèle final, mais également une simplicité dans la modélisation. Ce type de modélisation est également plus enclin à donner de bons résultats à partir de peu de données. Cette méthode a été employée pour le second système réactif, et a permis d'obtenir de bonnes prédictions des mesures en ligne malgré relativement peu de données (47 données pour cette étude).

Les algorithmes de ML ne peuvent donc pas éclipser totalement les modèles déterministes qui, contrairement aux modèles basés sur les données, permettent l'élaboration de modèles prédictifs gouvernés par des relations physiques. De plus, l'utilisation de ces algorithmes n'est pas triviale, et doit être adaptée à la problématique étudiée. Le ML reste cependant un outil puissant, et de nombreuses applications restent à développer.

Cette thèse démontre l'efficacité des méthodes de ML pour prédire des dépendances hautement non linéaires et multidimensionnelles, telles que les propriétés finales de matériaux résultant de procédés et de formulations complexes. Une perspective serait alors d'appliquer ces principes à des problématiques industrielles concrètes, en implémentant les modèles générés par ML pour le contrôle en ligne de procédé par exemple.

De nombreux autres matériaux, propriétés ou même procédés restent également à étudier. Les méthodes de ML elles-mêmes pourraient être améliorées. Les méthodes stochastiques, abordées

dans le dernier chapitre, sont un exemple d'améliorations possibles prenant davantage en compte les incertitudes liées aux mesures.

Finalement, une autre perspective pertinente serait de développer des applications de ces modèles à la mise à l'échelle (*scale-up*) des procédés d'extrusion réactive. Quelques données à grande échelle devraient alors être suffisantes pour adapter un modèle existant à plus petite échelle. Cela permettrait de simplifier cette étape cruciale qui est souvent problématique à savoir le passage du TRL 3 au TRL 6.

- Conclusion générale -

# Annexes

---

Les annexes A à C sont tirées de la publication constituant le Chapitre III, et se réfèrent à celui-ci:

R. Ibañez, F. Casteran, C. Argerich, C. Ghnatios, N. Hascoet, A. Ammar, P. Cassagnau, F. Chinesta, *On the Data-Driven Modeling of Reactive Extrusion*, (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3390/fluidsxx010005>.

L'annexe D se réfère à la partie A du Chapitre V.

## Table des matières

<b>Appendix A. Machine Learning Techniques</b> .....	<b>199</b>
Appendix A.1. Support Vector Regression .....	199
Appendix A.2. Code-to-Vector—Code2Vect .....	200
Appendix A.3. Incremental DMD.....	201
Appendix A.4. From Polynomial Regression to Sparse PGD-Based Regression .....	202
Appendix A.5. A Simple Neural Network .....	203
Appendix A.6. Decision Trees.....	205
<b>Appendix B. Experimental Data</b> .....	<b>206</b>
<b>Appendix C. Coefficients Involved in the Elastic Modulus Regression</b> .....	<b>210</b>
<b>Appendix D. Detailed data corresponding to Chapter V (A)</b> .....	<b>211</b>
<b>References</b> .....	<b>214</b>

## Appendix A. Machine Learning Techniques

This appendix revisits, with some technical detail, the different Machine Learning techniques employed in the analyses addressed in the present work.

### Appendix A.1. Support Vector Regression

Finally, Support Vector Regression—SVR—shares some ideas of the so-called Support Vector Machine—SVM—widely used in supervised classification. In SVR, the regression reads

$$y = \beta_0 + \mathbf{W}^T \mathbf{x} \quad (\text{A1})$$

and the flatness is enforced by minimizing the functional  $G(\mathbf{W})$

$$G(\mathbf{W}) = \frac{1}{2} \mathbf{W}^T \mathbf{W} \quad (\text{A2})$$

while enforcing as constraints a regularized form of

$$|y_s - \beta_0 - \mathbf{W}^T \mathbf{x}_s| \leq \epsilon, s = 1, \dots, P \quad (\text{A3})$$

In particular

$$G(\mathbf{W}) = \frac{1}{2} \mathbf{W}^T \mathbf{W} + C \sum_{s=1}^P \xi_s \xi_s^* \quad (\text{A4})$$

With  $\xi_s \geq 0$  and  $\xi_s^* \geq 0$ , and

$$y_s - (\mathbf{W}^T \mathbf{x}_s + \beta_0) \leq \epsilon + \xi_s \quad (\text{A5})$$

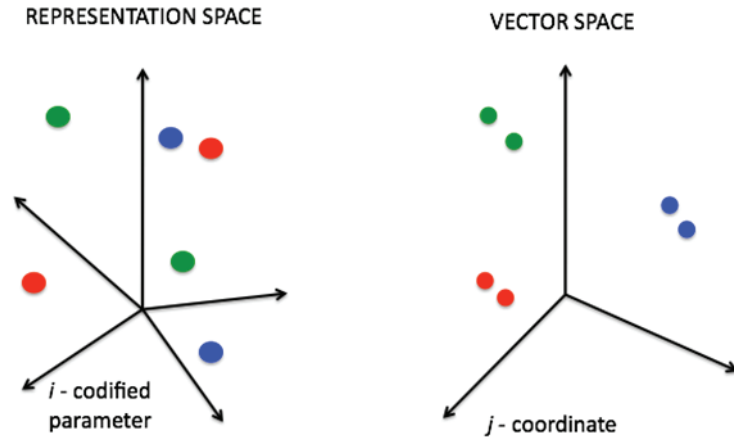
And

$$(\mathbf{W}^T \mathbf{x}_s + \beta_0) - y_s \leq \epsilon + \xi_s^* \quad (\text{A6})$$



## Appendix A.2. Code-to-Vector—Code2Vect

Code2Vect maps data, eventually heterogenous, discrete, categorical, etc. into a vector space equipped of a Euclidean metric allowing computing distances, and in which points with similar output  $y$  remain close one to one another as sketched in **Figure A1**.



**Figure A1.** Input space (left) and target vector space (right) [1].

We assume that points in the origin space (space of representation) consist of  $P$  arrays composed on  $D$  entries, noted by  $x_i$ . Their images in the vector space are noted by  $\xi_i \in \mathbb{R}^d$ , with  $d \ll D$ . The mapping is described by the  $d \times D$  matrix  $\mathbf{W}$ ,

$$\xi = \mathbf{W}x \quad (\text{A7})$$

where both the components of  $\mathbf{W}$  and the images  $\xi_i \in \mathbb{R}^d, i = 1, \dots, P$ , must be calculated. Each point  $\xi_i$  keeps the label (value of the output of interest) associated with its origin point  $x_i$ , denoted by  $y_i$ . We would like to place points  $\xi_i$ , such that the Euclidian distance with each other point  $\xi_j$  scales with their output difference, i.e.,

$$\left( \mathbf{W}(x_i - x_j) \right) \cdot \left( \mathbf{W}(x_i - x_j) \right) = \|\xi_i - \xi_j\|^2 = |y_i - y_j| \quad (\text{A8})$$

where the coordinates of one of the points can be arbitrarily chosen. Thus, there are  $\frac{P^2}{2} - P$  relations to determine the  $d \times D + P \times d$  unknowns.

Linear mappings are limited and do not allow with proceeding in nonlinear settings. Thus, a better choice consists of the nonlinear mapping  $\mathbf{W}(x)$  [1].

### Appendix A.3. Incremental DMD

We reformulate the identification problem in a general multipurpose matrix form

$$\mathbb{W}\mathbf{x} = \mathbf{y} \quad (\text{A9})$$

where  $\mathbf{x}$  and  $\mathbf{y}$  represent the input and output vectors, involving variables of different nature, both them accessible from measurements. In what follows, both are assumed  $D$ -component arrays.

If we assume both evolving in low-dimensional sub-spaces of dimension  $d$ , with  $d \ll D$ , the rank of  $\mathbb{K}$ , the so-called model, is expected reducing to  $d$ . The construction of such reduced model was reported in [2], and from the two procedures that were proposed, in what follows, we summarize one of them, the so-called Progressive Greedy Construction.

In this case, we proceed progressively. We consider the first available datum, the pair  $(x_1, y_1)$ . Thus, the first, one-rank, reduced model reads

$$\mathbb{W}_1 = \frac{\mathbf{y}_1 \mathbf{y}_1^T}{\mathbf{y}_1^T \mathbf{x}_1} \quad (\text{A10})$$

Ensuring  $\mathbb{W}_1 \mathbf{x}_1 = \mathbf{y}_1$ .

Suppose now that a second datum arrives  $(x_2, y_2)$ , from which we can also compute its associated rank-one approximation, and so on, for any new datum  $(x_i, y_i)$ :

$$\mathbb{W}_1 = \frac{\mathbf{y}_i \mathbf{y}_i^T}{\mathbf{y}_i^T \mathbf{x}_i}, i = 1, \dots, P \quad (\text{A11})$$

For any other  $x$ , the model could be interpolated from the just defined rank-one models,  $\mathbb{W}_i$ ,  $i = 1, \dots, P$ , according to

$$\mathbb{W}|_x \approx \sum_{i=1}^P \mathbb{W}_i L_i(x) \quad (\text{A12})$$

with  $l_i(x)$  the interpolation functions operating in the space of the data  $x$ , functions that in general decrease with the distance between  $x$  and  $x_i$  (e.g., polynomials, radial basis, ... ) able to proceed in multidimensional settings.

#### Appendix A.4. From Polynomial Regression to Sparse PGD-Based Regression

In the regression setting, one could consider a polynomial dependence of the QoI,  $y$ , on the parameters  $x_1, \dots, x_D$ . The simplest choice, linear regression, reads

$$y(x) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_D x_D \quad (\text{A13})$$

where the  $D + 1$  coefficients  $\beta_k$  can be computed from the available data. If  $1 + D = P$  data are available,  $y_j, j = 1, \dots, 1 + D$ , coefficients  $\beta_k$  can be calculated.

Linear regression requires the same amount of data as the number of involved parameters; however, it is usually unable to address nonlinearities.

Nonlinear regressions can be envisaged when the number of parameters remains reduced, due to the fact that the number of terms roughly scales with  $D$  to the power of the considered approximation degree.

In this section, we propose a technique able to ensure rich approximations while keeping the sampling richness quite reduced, the so-called multi-local sparse nonlinear PGD-based regression—sPGD. The last reads

$$\int_{\Omega} w(x)(y(x) - y) dx = 0, \quad \forall w(x) \quad (\text{A14})$$

where  $\Omega$  is the domain in the parametric space in which the approximation is searched, i.e.,  $\mathbf{x} \in \Omega$ , and  $w(\mathbf{x})$  represents the test function whose arbitrariness serves to enforce that the regression  $y(\mathbf{x})$  approximates the available data  $y$ , and

$$y = \sum_{j=1}^P y \delta(\mathbf{x}_j) \quad (\text{A15})$$

with  $\delta$  the Dirac mass, to express that data only available at locations  $\mathbf{x}_j$  in the parametric space. Following the Proper Generalized Decomposition (PGD) rationale, the next step is to express the approximated function  $y(\mathbf{x})$  in the separated form

$$y(\mathbf{x}) \approx \sum_{i=1}^N F_i^1(x_1) F_i^2(x_2) \dots, \quad (\text{A16})$$

constructed by using the standard rank-one update [3] that leads to the calculation of the different functions  $F_i^j(\mathbf{x}_j)$  involved in the separated form (A16).

### Appendix A.5. A Simple Neural Network

Deep-learning is mostly based on the use of neural networks, networks composed of components that emulate the neuron functioning that from some incoming data generates an output that, within more complex and large networks, can become the input of other neurons in other layer.

We consider the schema in **Figure A2** that illustrates a neuron receiving two input data  $x_1$  and  $x_2$  to produce the output  $Y$ . The simplest functioning consists of collecting both data, multiplying each by a weight,  $W_1$  and  $W_2$  and generate the output by adding both contributions according to

$$y = W_1 x_1 + W_2 x_2 \quad (\text{A17})$$

that in the more general case can be written as

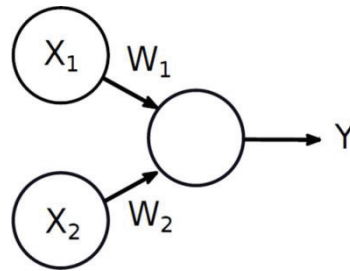
$$y = \sum_{i=1}^D W_i x_i \quad (\text{A18})$$

Or

$$y = \mathbf{W}^T \mathbf{x} \quad (\text{A19})$$

The main issue is precisely the determination of vector  $\mathbf{W}$ . If an input–output couple is available  $(\mathbf{x}_1, y_1)$ , with the input normalized, i.e.,  $\|\mathbf{x}_1\| = 1$ , then the best choice for the searched vector consists of  $\mathbf{W} = y_1 \mathbf{x}_1$  that ensures recovering the known output, i.e.,

$$\mathbf{W}^T \mathbf{x}_1 = (y_1 \mathbf{x}_1^T) \mathbf{x}_1 = y_1 \quad (\text{A20})$$



**Figure A2.** Sketch of a simple neuron

Imagine now that, instead of a single input–output couple,  $P$  couples are available  $(\mathbf{x}_1, y_1), \dots, (\mathbf{x}_P, y_P)$ , the learning can be expressed by minimizing the functional

$$\epsilon(\mathbf{W}) = \sum_{s=1}^P (y_s - \mathbf{W}^T \mathbf{x}_s)^2 \quad (\text{A21})$$

The nonlinear case employs a nonlinear function of the predictor for the neuron activation.

When the multicomponent inputs produces multicomponent outputs,  $\mathbf{W}$  becomes a matrix instead the vector previously considered. However, the procedures for computing that matrix from the knowledge of  $P$  couples  $(\mathbf{x}_s, \mathbf{y}_s)$ ,  $s = 1, \dots, P$  remain almost the same as the ones previously discussed. In some circumstances, instead of considering a single layer of neurons, multiple layers perform better.

## Appendix A.6. Decision Trees

Decision tree learning is a technique that, given a data set  $D = \{(\mathbf{x}_i, y_i), i = 1, 2, \dots, P\}$ , where  $\mathbf{x}_i$  are the so-called features and  $y_i$  the respective target variable to characterize, predicts an outcome,  $y$  for a new vector  $\mathbf{x}$  that can be a class to which the set  $\mathbf{x}$  belongs (in that case, we speak about classification trees), or a real number (in which case, we speak about regression trees).

In a regression tree, the terminal node  $j$  is assumed to have a constant value  $y(j)$ . The learning procedure consists of the top-down establishment of the variables that best partition the set according to a given criterion. One of the most popular criteria is the so-called Gini impurity criterion. For a set of  $M$  classes  $m = 1, 2, \dots, M$ , and  $p_m$  the fraction of elements in  $D$  labeled within class  $m$ , the Gini impurity index is defined as

$$I(p) = \sum_{m=1}^M p_m \sum_{n \neq m} p_n \quad (\text{A22})$$

and measures the probability of an element to be chosen in its correct set times the probability of a wrong classification. In general, no matter the particular metrics employed, the goal is to classify the set so as to obtain as homogeneous as possible classification at terminal nodes.

## Appendix B. Experimental Data

Table A1. Input parameters and training mask.

Training MaskIn	Screw Rotation Speed (rpm) INPUT	Exit Flow-Rate (kg/h) INPUT	Temperature (°C) INPUT	TS Dispersed Phase % INPUT	PP-g-MA/TS Ratio INPUT	Ratio TS INPUT
1	800	3	200	0	0	0.00
1	800	3	200	0	0	0.00
0	300	5	230	0	0	0.00
0	300	5	230	0	0	0.00
1	300	5	230	0	0	0.00
0	300	5	230	0	0	0.00
1	300	5	230	0	0	0.00
1	300	5	230	0	0	0.00
1	300	5	230	2	24.00	1.00
0	300	5	230	6	7.67	1.00
0	300	5	230	27	0.48	0.50
0	300	5	230	6	3.17	1.00
1	300	5	230	12	1.42	0.20
1	300	5	230	7	2.57	0.40
1	300	5	230	15	1.00	0.50
0	300	5	230	11	1.64	0.10
1	300	5	230	4	4.75	1.00
1	300	5	230	31	0.45	0.48
0	300	5	230	4	4.75	1.00
0	300	5	230	31	0.45	0.48
1	300	5	230	4	4.75	1.00
1	300	5	230	31	0.45	0.48
0	300	5	230	4	4.75	1.00
0	300	5	230	31	0.45	0.48
1	300	5	230	4	4.75	1.00
0	600	5	230	30	0.47	0.50
0	450	5	230	4	4.75	1.00
1	300	5	230	19	0.84	0.06
1	450	5	230	19	0.84	0.06
1	600	5	230	19	0.84	0.06
1	300	5	230	18	0.89	0.06
1	300	5	230	18	0.83	0.06
1	300	5	230	18	0	0.06

Table A1. *Cont.*

Training MaskIn	Screw Rotation Speed (rpm) INPUT	Exit Flow-Rate (kg/h) INPUT	Temperature (°C) INPUT	TS Dispersed Phase % INPUT	PP-g-MA/TS Ratio INPUT	Ratio TS INPUT
1	300	5	230	18	0.89	0.06
0	300	5	230	18	0.83	0.06
1	300	5	230	30	0.43	0.50
1	300	5	230	30	0	0.50
1	300	5	230	30	0.43	0.50
0	800	3	200	26	0.77	1.89
0	800	3	200	26	0.77	1.89
1	800	3	200	26	0.77	1.89
1	800	3	200	12	1.67	2.00
1	800	3	200	12	0.75	2.00
0	300	3	200	10	1.50	0.11
1	300	3	200	10	0.80	0.11
0	800	3	200	10	1.50	0.11
1	800	3	200	26	0.77	1.89
1	800	3	200	12	1.67	2.00
1	800	6	200	5.2	0.96	1.89
1	800	4.5	200	5.2	0.96	1.89
0	800	6	200	5.2	0.96	1.89
1	800	6	200	5	1.00	0.08
0	800	6	200	5	1.00	0.08
1	800	6	200	5	1.00	0.08
1	800	6	200	5.2	0.96	1.89
0	800	6	200	5.2	0.96	1.89
0	800	10	200	3.1	0.97	1.82
0	800	6	200	5	1.00	0.08
0	800	6	200	5	1.00	0.08



**Table A2.** Output quantities of interest.

Training MaskIn	E (MPa) OUTPUT	Yield (MPa) OUTPUT	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa) OUTPUT	$\epsilon_{\text{break}}$ OUTPUT	Re <sub>amb</sub> (kJ/m) OUTPUT
1	1638	34	21	58	5
1	1505	37	26	164	5
0	1062	30	10	86	5.3
0	1357	21	21	10	4.9
1	1379	22	21	10	5.0
0	1281	20	13	69	7.6
1	1549	35	21	477	1.9
1	874	19	15	504	13.1
1	1345	29	14	106	5.6
0	1347	29	16	125	6.0
0	1673	30	21	118	7.4
0	1480	25	7	150	5.2
1	1657	28	12	201	6.1
1	1551	29	13	156	6.7
1	1723	30	12	155	5.8
0	1704	28	11	137	5.4
1	1365	21	19	22	4.3
1	1736	27	27	10	5.1
0	1284	22	15	136	5.6
0	1682	26	28	43	6.3
1	1416	34	24	606	2.4
1	1843	39	37	21	3.6
0	921	21	18	483	9.7
0	1371	26	24	49	12
1	1546	37	15	114	4.9
0	1753	39	29	63	5
0	1606	36	19	127	4.9
1	1655	38	16	105	3.8
1	1730	38	19	84	3.9
1	1802	38	21	54	3.3
1	1311	32	20	125	4.5
1	1181	30	18	180	5.8
1	1194	31	19	256	4.1
1	1073	24	14	155	3.7
0	1134	25	12	191	4.5

Table A2. *Cont.*

Training MaskIn	E (MPa) OUTPUT	Yield (MPa) OUTPUT	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa) OUTPUT	$\epsilon_{\text{break}}$ OUTPUT	Re <sub>amb</sub> (kJ/m) OUTPUT
1	931	21	19	127	6.8
1	1180	25	16	63	4.4
1	1657	28	12	146	6.1
0	1795	40	37	10	5
0	2077	41	39	7	4.4
1	2273	41	39	10	3.4
1	1976	37	18	47	6.7
1	2021	36	23	44	6
0	1785	35	23	51	10.4
1	1939	37	26	38	10.1
0	1757	35	23	77	9.4
1	2033	38	23	44	5
1	2021	36	23	44	5
1	1943	37	17	46	5
1	2035	36	15	88	5
0	1897	36	26	88	5
1	1754	34	21	48	5
0	1807	35	17	49	5
1	1764	34	20	137	5
1	1067	20	17	215	5
0	2035	36	15	88	5
0	1825	37	16	51	5
0	1024	20	16	98	5
0	1807	35	17	49	5

## Appendix C. Coefficients Involved in the Elastic Modulus Regression

**Table A3.**  $\alpha_{ki}^1$  coefficients.

k\i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1590.2	117.7	1.0	-1.0	-1.0	0.7	0.9	0.4	0.2	0.4	-0.3
1	0.0	171.6	0.0	0.0	0.0	-0.7	0.1	-0.6	1.0	-0.7	0.8
2	0.0	-91.9	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.5	0.7	0.1	0.6	-0.5

**Table A4.**  $\alpha_{ki}^2$  coefficients.

k\i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	0.1	0.2	-0.6	0.5	0.0	-0.5
1	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	-0.7	-0.7	-0.1	-0.6	-1.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.7	0.7	0.8	0.6	0.1	-0.8

**Table A5.**  $\alpha_{ki}^3$  coefficients.

k\i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.0	1.0	1.0	0.4	0.7	0.6	0.7	1.0	1.0	0.0	1.0
1	0.0	0.0	0.0	0.9	0.8	0.8	0.7	0.0	0.0	1.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Table A6.**  $\alpha_{ki}^4$  coefficients.

k\i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.0	1.0	-0.2	1.0	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
1	0.0	0.0	0.5	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	-0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Table A7.**  $\alpha_{ki}^5$  coefficients.

k\i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.0	1.0	1.0	1.0	-0.7	-748.1	802.3	-0.6	0.1	1.0	0.5
1	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	592.3	-159.1	-0.3	0.5	0.0	0.8
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	884.7	-917.2	0.7	0.9	0.0	0.4

**Table A8.**  $\alpha_{ki}^6$  coefficients.

k\i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.0	1.0	152.2	104.3	66.3	1.0	1.0	235.1	-15.6	6.2	3958.4
1	0.0	0.0	57.1	51.5	-389.9	0.0	0.0	384.5	93.3	-10.4	9578.5
2	0.0	0.0	20.7	89.8	243.9	0.0	0.0	263.9	36.5	-11.5	4680.1

## Appendix D. Detailed data corresponding to Chapter V (A)

**Table A.9:** In-line measurements for the different tested extrusion parameters

Process inputs				Extrusion in-line measurements				
PE Type	Q (kg/h)	N (rpm)	T <sub>max</sub> (°C)	Torque (N/m)	Pe (Bar)	Tc (°C)	Engine Power (kW)	Te (°C)
HDPE	3	300	350	21.3	28	355	1.04	248
HDPE	3	600	350	17.7	22	357	1.68	273
HDPE	6	300	350	13.8	12	353	3.97	236
HDPE	6	600	350	12.4	12	355	6.89	258
HDPE	1	300	390	10.3	7	395	0.46	226
HDPE	3	300	390	16.7	13	395	0.81	242
HDPE	3	300	390	17.4	17	393	0.81	247
HDPE	3	500	390	16.0	15	394	1.23	260
HDPE	3	500	390	16.0	15	394	1.20	261
HDPE	3	600	390	13.8	12	395	1.31	263
HDPE	3	700	390	14.2	14	396	1.59	268
HDPE	3	1000	390	12.4	8	397	2.01	274
HDPE	5	600	390	20.6	18	396	2.01	276
HDPE	6	300	390	28.7	25	391	0.69	273
HDPE	6	600	390	21.3	19	393	1.02	286
HDPE	6	1000	390	17.0	20	396	0.38	307
HDPE	3	300	420	12.4	4	423	0.60	226
HDPE	3	600	420	10.3	3	424	1.00	230
HDPE	6	300	420	24.8	10	421	0.59	257
HDPE	6	600	420	19.2	8	422	1.81	258
UHMWPE	1	300	390	13.1	25	397	0.64	260
UHMWPE	1	600	390	11.4	13	398	1.09	276
UHMWPE	1	1000	390	9.6	9	399	1.38	286
UHMWPE	3	400	390	22.0	35	398	1.41	280
UHMWPE	3	600	390	16.3	30	397	1.74	307
UHMWPE	3	1000	390	14.2	34	397	1.74	307
UHMWPE	3	300	420	21.3	10	424	1.00	234
UHMWPE	3	600	420	11.0	9	430	1.06	256
UHMWPE	3	1000	420	10.3	7	430	1.61	268

**Table A.10:** Ludovic® results obtained for the different tested extrusion parameters

Process inputs				Ludovic® Simulation				
Polymer	Q (kg/h)	N (rpm)	T <sub>max</sub> (°C)	Torque (N/m)	Te (°C)	Tc (°C)	Pe (bar)	Engine Power (kW)
HDPE	3	300	350	19.0	363	409	49	1.19
HDPE	3	600	350	13.1	491	520	31	1.65
HDPE	6	300	350	30.2	357	390	67	1.90
HDPE	6	600	350	20.3	473	481	45	2.55
HDPE	1	300	390	10.4	376	443	27	0.65
HDPE	3	300	390	18.7	369	426	47	1.18
HDPE	3	500	390	14.6	459	496	34	1.53
HDPE	3	500	390	14.6	459	496	34	1.53
HDPE	3	600	390	13.0	499	530	30	1.64
HDPE	3	700	390	12.1	539	568	27	1.78
HDPE	3	800	390	11.4	579	606	24	1.91
HDPE	3	1000	390	6.4	597	356	23	1.33
HDPE	5	600	390	17.9	487	503	40	2.26
HDPE	6	300	390	29.8	363	407	65	1.87
HDPE	6	600	390	20.1	481	491	44	2.53
HDPE	6	800	390	17.2	553	554	36	2.89
HDPE	6	1000	390	14.1	597	520	32	2.95
HDPE	3	300	420	18.5	374	439	47	1.17
HDPE	3	600	420	12.9	505	538	30	1.63
HDPE	6	300	420	29.5	368	419	64	1.85
HDPE	6	600	420	20.0	488	498	43	2.51
UHMWPE	1	300	390	14.8	402	471	127	0.93
UHMWPE	1	600	390	9.0	459	530	83	1.13
UHMWPE	1	1000	390	6.3	510	590	60	1.32
UHMWPE	3	400	390	19.8	444	485	92	1.66
UHMWPE	3	600	390	13.8	486	519	70	1.74
UHMWPE	3	1000	390	9.2	547	577	49	1.92
UHMWPE	3	300	420	25.0	419	477	112	1.57
UHMWPE	3	600	420	13.7	488	527	69	1.72
UHMWPE	3	1000	420	9.1	550	581	48	1.90

**Table A.11:** Viscosities and molecular weights for the different tested extrusion parameters

Process inputs				Zero shear-rate viscosities		Molecular weights (inverse rhology)			Mw from die pressure
Polymer	Q (kg/h)	N (rpm)	T (°C)	$\eta_0$ from die pressure (Pa.s)	$\eta_0$ measured with rheometer (Pa.s)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
HDPE	3	300	350	2.6 10 <sup>4</sup>	3.2 10 <sup>4</sup>	1.1 10 <sup>5</sup>	5.0 10 <sup>5</sup>	2.4 10 <sup>4</sup>	1.1 10 <sup>5</sup>
HDPE	3	600	350	1.3 10 <sup>4</sup>	2.1 10 <sup>4</sup>	9.1 10 <sup>4</sup>	4.3 10 <sup>5</sup>	1.9 10 <sup>4</sup>	8.6 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	300	350	1.1 10 <sup>4</sup>	3.5 10 <sup>4</sup>	1.0 10 <sup>5</sup>	5.2 10 <sup>5</sup>	1.9 10 <sup>4</sup>	8.3 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	600	350	1.1 10 <sup>4</sup>	1.3 10 <sup>4</sup>	8.4 10 <sup>4</sup>	3.7 10 <sup>5</sup>	1.9 10 <sup>4</sup>	8.2 10 <sup>4</sup>
HDPE	3	300	390	6.4 10 <sup>3</sup>	3.2 10 <sup>3</sup>	6.0 10 <sup>4</sup>	1.5 10 <sup>5</sup>	2.4 10 <sup>4</sup>	7.0 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	300	390	7.4 10 <sup>3</sup>	3.4 10 <sup>3</sup>	7.1 10 <sup>4</sup>	2.2 10 <sup>5</sup>	2.3 10 <sup>4</sup>	7.3 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	600	390	4.0 10 <sup>3</sup>	2.5 10 <sup>3</sup>	6.4 10 <sup>4</sup>	2.0 10 <sup>5</sup>	2.0 10 <sup>4</sup>	6.1 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	1000	390	1.4 10 <sup>3</sup>	1.2 10 <sup>3</sup>	5.4 10 <sup>4</sup>	1.5 10 <sup>5</sup>	1.9 10 <sup>4</sup>	4.5 10 <sup>4</sup>
HDPE	3	300	420	3.5 10 <sup>2</sup>	9.0 10 <sup>1</sup>	2.8 10 <sup>4</sup>	5.9 10 <sup>4</sup>	1.3 10 <sup>4</sup>	3.0 10 <sup>4</sup>
HDPE	3	600	420	2.2 10 <sup>2</sup>	1.0 10 <sup>2</sup>	2.9 10 <sup>4</sup>	5.9 10 <sup>4</sup>	1.4 10 <sup>4</sup>	2.6 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	300	420	8.1 10 <sup>2</sup>	3.5 10 <sup>2</sup>	4.1 10 <sup>4</sup>	9.3 10 <sup>4</sup>	1.8 10 <sup>4</sup>	3.8 10 <sup>4</sup>
HDPE	6	600	420	5.2 10 <sup>2</sup>	3.1 10 <sup>2</sup>	3.9 10 <sup>4</sup>	8.7 10 <sup>4</sup>	1.8 10 <sup>4</sup>	3.4 10 <sup>4</sup>
UHMWPE	1	300	390	7.4 10 <sup>4</sup>	5.0 10 <sup>4</sup>	1.2 10 <sup>5</sup>	1.4 10 <sup>6</sup>	9.6 10 <sup>3</sup>	1.4 10 <sup>5</sup>
UHMWPE	1	600	390	1.3 10 <sup>4</sup>	5.4 10 <sup>4</sup>	1.1 10 <sup>5</sup>	8.8 10 <sup>5</sup>	1.3 10 <sup>4</sup>	8.6 10 <sup>4</sup>
UHMWPE	1	1000	390	5.8 10 <sup>3</sup>	1.0 10 <sup>4</sup>	6.6 10 <sup>4</sup>	3.5 10 <sup>5</sup>	1.2 10 <sup>4</sup>	6.8 10 <sup>4</sup>
UHMWPE	3	400	390	5.3 10 <sup>4</sup>	7.0 10 <sup>3</sup>	1.6 10 <sup>5</sup>	1.5 10 <sup>6</sup>	1.6 10 <sup>4</sup>	1.3 10 <sup>5</sup>
UHMWPE	3	600	390	3.1 10 <sup>4</sup>	1.0 10 <sup>5</sup>	1.6 10 <sup>5</sup>	3.4 10 <sup>6</sup>	5.8 10 <sup>3</sup>	1.1 10 <sup>5</sup>
UHMWPE	3	1000	390	4.8 10 <sup>4</sup>	2.9 10 <sup>4</sup>	1.2 10 <sup>5</sup>	8.7 10 <sup>5</sup>	1.5 10 <sup>4</sup>	1.3 10 <sup>5</sup>
UHMWPE	3	300	420	1.9 10 <sup>3</sup>	3.1 10 <sup>3</sup>	6.3 10 <sup>4</sup>	2.4 10 <sup>5</sup>	1.6 10 <sup>4</sup>	4.9 10 <sup>4</sup>
UHMWPE	3	600	420	1.5 10 <sup>3</sup>	4.2 10 <sup>3</sup>	6.8 10 <sup>4</sup>	2.6 10 <sup>5</sup>	1.8 10 <sup>4</sup>	4.6 10 <sup>4</sup>
UHMWPE	3	1000	420	9.4 10 <sup>2</sup>	1.9 10 <sup>3</sup>	5.8 10 <sup>4</sup>	2.0 10 <sup>5</sup>	1.7 10 <sup>4</sup>	4.6 10 <sup>4</sup>

## References

- [1] Argerich, C.; Ibanez, R.; Barasinski, A.; Chinesta, F. Code2vect: An efficient heterogenous data classifier and nonlinear regression technique. *C. R. Mec.* 2019, 347, 754–761.
- [2] Reille, A.; Hascoet, N.; Ghnatios, C.; Ammar, A.; Cueto, E.; Duval, J.L.; Chinesta, F.; Keunings, R. Incremental dynamic mode decomposition: A reduced-model learner operating at the low-data limit. *C. R. Mec.* 2019, 347, 780–792.
- [3] Ibanez, R.; Abisset-Chavanne, E.; Ammar, A.; Gonzalez, D.; Cueto, E.; Huerta, A.; Duval, J.L.; Chinesta, F. A multi-dimensional data-driven sparse identification technique: The sparse Proper Generalized Decomposition. *Complexity* 2018, 5608286.