

# Identifications de propriétés thermophysiques de matériaux polymères et composites en cours de transformation

Rita MOUSSALLEM<sup>1\*</sup>, Elissa EL RASSY<sup>1</sup>, Jalal FARAJ<sup>2</sup>, Ahmad AL TAKASH<sup>2</sup>, Nicolas LEFEVRE<sup>1</sup>, Jean-Luc BAILLEUL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nantes Université – UMR CNRS 6607 - Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes – Rue Christian Pauc – 44300 Nantes Cedex 3

<sup>2</sup> Energy and Thermofluid Group, The International University of Beirut BIU, Beirut P.O. Box 146404

\*(auteur correspondant : rita.moussallem@univ-nantes.fr)

**Résumé** - L'objectif principal de cette étude est de développer une méthode inverse permettant d'identifier la conductivité thermique des matériaux polymères durant leur transformation. Le principe de cette méthode consiste à minimiser l'écart quadratique entre l'évolution mesurée de la température du matériau durant sa transformation et les résultats numériques obtenus à partir d'un modèle basé sur une méthode de différences finies. Un algorithme d'optimisation hybride combinant une méthode stochastique avec une méthode déterministe est adopté pour identifier la conductivité thermique en fonction de deux champs. Les premiers résultats obtenus permettent de décrire la variation de cette propriété en fonction de la température  $T$  et de la cristallinité relative  $\alpha$  de la matrice thermoplastique.

## Nomenclature

$T$	Température, K	$\alpha$	Cristallinité relative
$K$	Coefficient de Nakamura, $s^{-n}$	$\lambda$	Conductivité thermique, W/(m.K)
$x$	Épaisseur, mm	$\rho$	Masse volumique, $kg/m^3$
$R$	Résistance thermique de contact, $m^2.K/W$	<b>Indices et exposants</b>	
$c_p$	Chaleur spécifique, J/(kg.K)	$n$	Exposant d'Avrami
$\Delta H$	Enthalpie de cristallisation, J/kg	$Nak$	Modèle de Nakamura

## Symboles grecs

## 1. Introduction

La maîtrise de la qualité finale des produits industriels nécessite de connaître de façon très fine le comportement des matériaux durant les différentes phases de leur fabrication. Ainsi, la modélisation précise des transferts thermiques durant les procédés de fabrication est indispensable. Cependant, cette modélisation exige une connaissance et une caractérisation fidèle des propriétés thermophysiques des matériaux telles que la conductivité thermique, la chaleur spécifique et le volume spécifique, durant les différentes étapes de production. Actuellement, ces propriétés sont bien identifiées à l'état solide mais, dans le cas de la conductivité thermique, sa mesure à l'état fondu (pour les polymères thermoplastiques) et durant sa transformation ne sont pas maîtrisées. La cristallinité relative des polymères thermoplastiques a une influence significative sur leur comportement thermique. En effet, ses propriétés thermophysiques sont dépendantes de la fraction solidifiée et de la température. Les méthodes de caractérisation traditionnelles ont été largement employées pour estimer les variations des propriétés thermophysiques des polymères amorphes et semi-cristallins en fonction de la température [1] [2] [3] [4]. Des expériences de caractérisation ont été précédemment réalisées dans le but d'évaluer la

variation de ces propriétés en fonction de la température et du taux de cristallisation [5] [6]. Ces études ont utilisé des méthodes discrètes permettant d'estimer les propriétés thermophysiques des polymères semi-cristallins dans leurs états finals avec un pourcentage de cristallisation défini à l'état solide.

L'utilisation des méthodes inverses en thermique vise souvent à identifier les propriétés thermophysiques d'un matériel dans son état final [7] [8] [9] [10]. Ainsi, ces méthodes d'estimation ont été utilisées pour identifier une valeur fixe pour chaque propriété au lieu d'identifier un profil évolutif avec la température.

Des protocoles expérimentaux ont été précédemment mis au point pour identifier la variation de la conductivité thermique des thermoplastiques en fonction de la température [11] [12]. La réponse thermique du matériel a été mesurée et implémentée dans une méthode inverse afin d'estimer les paramètres inconnus. Les valeurs de la conductivité thermique correspondant à plusieurs niveaux de température ont été identifiées, mais uniquement pour le polymère à l'état solide et liquide (hors la phase de cristallisation).

L'originalité de la présente étude est traduite par le fait qu'aucune loi de variation n'a été pré-imposée pour résoudre la méthode inverse. Le modèle établi identifie les propriétés thermophysiques en prenant en considération l'évolution de la température et du degré de transformation. Un modèle numérique décrivant l'évolution de la température couplée avec la cristallisation est développé. La sensibilité de la réponse thermique aux différentes propriétés thermophysiques est examinée et la robustesse de l'algorithme d'optimisation est validée.

## 2. Modèle numérique

### 2.1. Description et résolution du modèle numérique

Un modèle numérique permettant de simuler le problème thermique a été développé pour la réalisation de la méthode inverse. Le modèle numérique correspond principalement au refroidissement d'une pièce polymère thermoplastique injectée, de grandes dimensions devant son épaisseur  $e = 4 \text{ mm}$ . L'équation de la chaleur 1-D prend en compte le flux de chaleur exothermique dégagé durant la phase de cristallisation. Le problème thermique est décrit par l'équation de la chaleur (1) couplée avec celle décrivant la source de chaleur (2).

$$\rho(\alpha, T)C_p(\alpha, T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(\alpha, t) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(\alpha, T)\Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \forall x \in ]0; e[ \quad \forall t > 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n \times K_{Nak}(T) \times (1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad \forall x \in [0; e] \quad \forall t > 0 \quad (2)$$

Avec  $\Delta H$  l'enthalpie de cristallisation,  $K_{Nak}(T)$  le coefficient de Nakamura en fonction de la température et  $n$  l'exposant d'Avrami. La forme différentielle de Nakamura [13] [14] a été simplifiée en une équation plus facile à implémenter et à résoudre numériquement. Levy [15] a démontré la fiabilité et la précision d'écrire la cinétique de cristallisation sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = K_{Nak}(T).G(\alpha) \quad \forall x \in [0; e] \quad \forall t > 0 \quad (3)$$

Avec  $G(\alpha)$  une fonction normalisée sur l'intervalle  $[0,1]$ . Une résistance thermique de contact de  $10^{-2} \text{ m}^2.K/W$  est considérée entre le polymère et le moule. Cette valeur est basée sur les

travaux réalisées par Le Mouellic *et al.* [16] sur le banc que nous utiliserons. Les conditions aux limites prennent en considération ce contact imparfait et sont écrites sous les formes suivantes :

$$-\lambda(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{T - T_{moule}}{R_1} \quad \text{en } x = 0 \quad \forall t > 0 \quad (4)$$

$$-\lambda(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T - T_{moule}}{R_2} \quad \text{en } x = e \quad \forall t > 0 \quad (5)$$

Les conditions initiales du problème thermique sont les suivantes :

$$T(x, t = 0) = 573.15 \text{ K} \quad \forall x \in [0; e] \quad (6)$$

$$\alpha(x, t = 0) = 0 \quad \forall x \in [0; e] \quad (7)$$

Ce problème thermique est discrétisé par différences finies. Le schéma de Crank-Nicolson est adopté pour discrétiser le modèle unidimensionnel. Les équations numériques couplées à résoudre sont alors :

$$T^{k+1} = [A^{k+1}]^{-1} \times (B^{k+1} \times T^k + b) \quad (8)$$

$$\alpha^{k+1} = \alpha^k + \Delta t \times K_{Nak}(T^{k+\frac{1}{2}}) \times G(\alpha^{k+\frac{1}{2}}) \quad (9)$$

Avec  $A$  et  $B$  des matrices tridiagonales contenant les termes de conduction et  $b$  le vecteur de cristallisation et de conditions aux limites. L'équation de la chaleur étant couplée avec la cinétique de cristallisation, un calcul itératif est exécuté pour modéliser le comportement thermique du polymère. Initialement, les valeurs à  $t^{k+1}$  sont considérées égales à celles à  $t^k$ . Par la suite, la température et la cristallinité relative à  $t^{k+1}$  sont calculées en résolvant les équations (8) et (9). A chaque pas de temps, les calculs sont répétés tant que la différence de température et de cristallinité relative entre deux itérations successives est supérieure à  $10^{-3}K$  et  $10^{-6}$  respectivement. Le problème thermique est résolu en utilisant l'algorithme de Thomas puisque les matrices  $A$  et  $B$  sont tridiagonales [17].

## 2.2. Évaluation du modèle numérique

Le modèle numérique consiste à simuler la phase de refroidissement d'un Polyamide 66 injecté à une température de 573 K dans un moule en acier à 293 K. La cinétique de cristallisation du PA 66 a été étudiée par Faraj [18] ainsi que ses propriétés thermophysiques. Dans le but d'évaluer le modèle numérique développé, des lois de mélanges ont été classiquement appliquées pour résoudre le problème thermique. La conductivité thermique et l'inertie thermique volumique sont décrites par les équations (10) and (11) avec "sc" et "a" désignant la phase semi-cristalline et amorphe respectivement. Rappelons ici que le but ultime de nos travaux est de nous affranchir de ces modèles comportementaux, particulièrement dans le cas de la conductivité thermique pour laquelle une loi de mélange n'a pas de sens ... même si elle est très couramment utilisée.

$$\lambda(T, \alpha) = \lambda_{sc} \times \alpha + \lambda_a \times (1 - \alpha) \quad (10)$$

$$\rho C_p(T, \alpha) = \rho C_{psc} \times \alpha + \rho C_{pa} \times (1 - \alpha) \quad (11)$$

La résolution du problème thermique permet de simuler l'évolution de la température et de la cristallinité relative à différentes positions dans l'épaisseur du polymère. Étant donné que les conditions aux limites sur les deux frontières sont identiques et que le polymère est isotrope, le problème thermique est symétrique. Seuls les résultats obtenus sur des points situés entre 0 et  $\frac{c}{2}$  sont présentés sur les Figures 1 et 2.

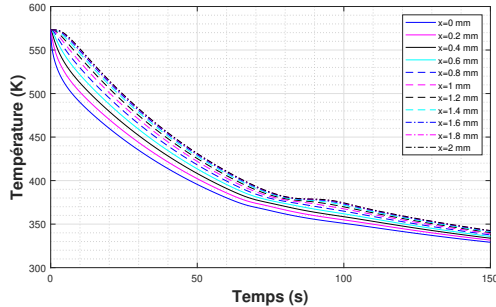


Figure 1 : Evolutions de températures pour différentes positions dans l'épaisseur du polymère

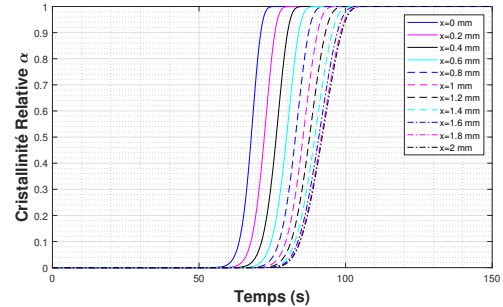


Figure 2 : Evolutions de la cristallinité relative pour différentes positions dans l'épaisseur du polymère

Une première évaluation de notre modèle est effectuée en comparant ces résultats avec ceux donnés par le logiciel d'éléments finis "Comsol Multiphysics". La méthode de résolution utilisée par ce logiciel est la méthode d'Euler régressive et le couplage entre l'équation thermique et la cristallisation est réalisé grâce à la librairie développée par Levy [19]. Les mêmes pas d'espace et de temps sont adoptés dans les deux modèles. Les différences de températures et de taux de cristallisation sont présentées sur les Figures 3 et 4. Les différences de températures restent inférieures à 1,2 K et celles de taux de cristallisation atteignent un maximum de 0,009, ce qui justifie que les résultats du modèle numérique sont fiables, comparativement à ceux obtenus sur un logiciel commercial. Notre modèle numérique peut donc être utilisé dans la méthode inverse que nous présentons à suivre.

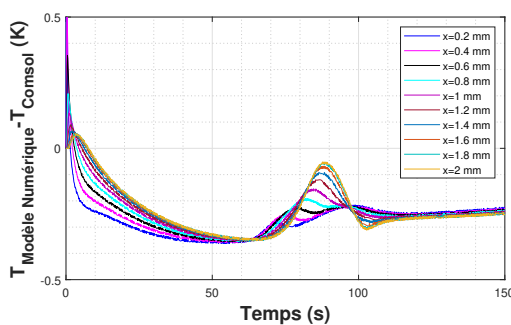


Figure 3 : Ecart de températures entre notre modèle numérique et Comsol pour différentes positions dans l'épaisseur du polymère

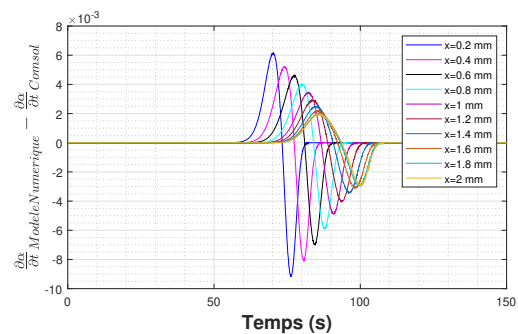


Figure 4 : Ecart de taux de cristallisation entre le modèle numérique et Comsol pour différentes positions dans l'épaisseur du polymère

### 2.3. Sensibilité aux propriétés thermophysiques

Une étude de sensibilité est requise pour vérifier la faisabilité de l'estimation des paramètres de notre modèle et reconnaître les corrélations possibles entre certaines propriétés thermophy-

siques. La sensibilité réduite de la température par rapport à la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique est calculée avec la formule suivante :

$$S^*(\beta, t) = \frac{\partial Y(\beta, t)}{\partial \beta} \quad (12)$$

Avec  $\beta$  le paramètre à identifier et  $Y$  la réponse du modèle thermique.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5. L'évolution similaire des courbes de sensibilité signale l'existence d'une corrélation entre les propriétés thermophysiques. Cette constatation définit le problème comme étant mal posé [20]. Dans ce cas, l'identification simultanée des propriétés est impossible. La méthode inverse sera ainsi appliquée pour identifier uniquement la conductivité thermique, grandeur pour laquelle les lois de mélanges sont discutables.

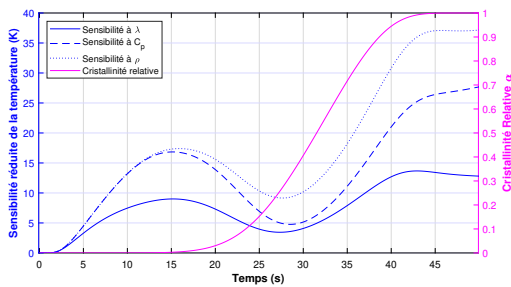


Figure 5 : Sensibilités réduites de la température par rapport aux 3 propriétés thermophysiques

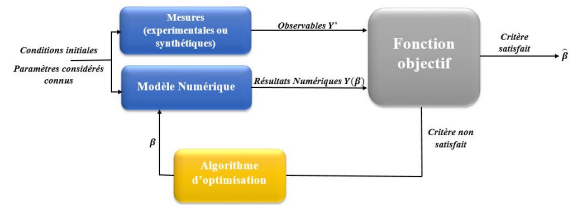


Figure 6 : Principe de la méthode inverse

### 3. Résolution de la méthode inverse

#### 3.1. Description du problème inverse

La résolution du problème inverse est basée principalement sur la minimisation de l'écart quadratique entre les résultats expérimentaux ou synthétiques et les résultats numériques. Le concept du problème inverse est illustré sur la Figure 6. L'algorithme d'optimisation continue à ajuster les valeurs des paramètres inconnus jusqu'à ce que la fonction objectif satisfasse un critère prédéfini.

La fonction objectif est définie par la formule suivante :

$$J = \sum_{i=1}^n \int_0^{t_f} (T_{i,Experimental}(\beta) - T_{i,Numerical}(\beta))^2 dt \quad (13)$$

Avec  $n$  le nombre de points auxquels la température est mesurée/calculée,  $t_f$  la durée de l'expérience et  $\beta$  l'ensemble des paramètres à identifier.

#### 3.2. Les paramètres inconnus du problème inverse

Le polymère injecté à l'état fondu se refroidit pour se cristalliser et passer de l'état fondu à l'état solide. Durant la cristallisation, la conductivité est dépendante de la température  $T$  et de la cristallinité relative  $\alpha$ . Les valeurs de la conductivité correspondantes aux différentes combinaisons de température et de cristallinité relative sont stockées dans une matrice de dimension  $m \times n$ .

$$\begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{1n} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{2n-1} & \lambda_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \lambda_{m1} & \lambda_{m2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \lambda_{mn-1} & \lambda_{mn} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Cette matrice est définie pour les  $n$  niveaux de température et les  $m$  niveaux de cristallinité relative. En phase solide et liquide, le cristallinité relative a une valeur fixe ( $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0$  respectivement). Dans ces conditions, la conductivité est uniquement dépendante de la température. A l'état liquide et solide, la conductivité thermique est définie par deux vecteurs contenant les valeurs correspondantes aux niveaux de températures définis pour chacun de ces cas.

### 3.3. Algorithme d'optimisation

L'identification des paramètres inconnus peut être réalisée à l'aide d'une méthode d'optimisation stochastique ou déterministe. Étant donné que le problème thermique est non linéaire et possède un grand nombre d'inconnus, un algorithme stochastique est adopté pour éviter la convergence vers un minimum local. Les approches méta-heuristique utilisée dans cette étude sont l'optimisation par essaim de particules (PSO) [21] et algorithme génétique (GA) [22]. Les valeurs optimisées par l'algorithme stochastique seront implémentées comme valeurs initiales dans un algorithme déterministe de premier ordre de type simplexe.

### 3.4. Résultats

#### 3.4.1. Sans bruit synthétique

Les premiers essais d'estimation sont réalisés sans ajout de bruit synthétique sur les résultats numériques. Le tableau 1 regroupe les différences relatives maximales entre les valeurs "vraies" de la conductivité et les valeurs estimées par PSO et GA. On remarque que l'algorithme génétique est susceptible d'estimer les valeurs de la conductivité thermique avec plus de précision que l'identification par essaim de particules.

Phase	PSO	GA
Solide	3.004%	1.107%
Durant la cristallisation	20.15%	6.41%
Liquide	3.87%	0.196%

Tableau 1 : Différences relatives maximales entre les valeurs "vraies" de la conductivité et les valeurs estimées par PSO et GA

#### 3.4.2. Avec bruit synthétique

Plusieurs niveaux de bruit de mesures ont été ajoutés aux résultats numériques. Une minimisation hybride couplant l'algorithme génétique et le simplexe est utilisée pour ces estimations. Les erreurs relatives des résultats obtenus sont présentés sur les Figures 7, 8, 9 et 10. La marge d'erreur obtenue avec les différents niveaux de bruit ajoutés confirme la validité et la robustesse de l'algorithme d'identification.

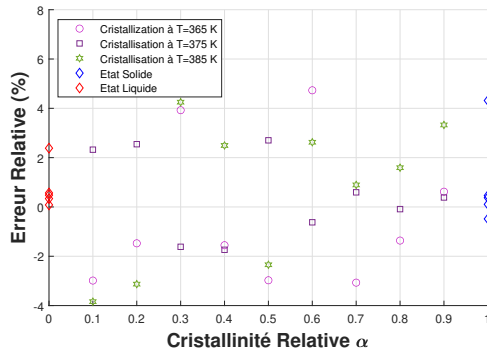


Figure 7 : Erreurs relatives sur les résultats obtenus avec un bruit de  $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$

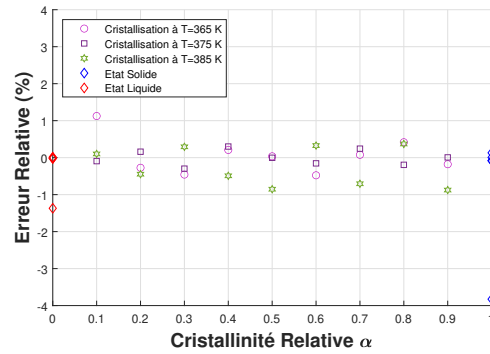


Figure 8 : Erreurs relatives sur les résultats obtenus avec un bruit de  $0.025\text{ }^{\circ}\text{C}$

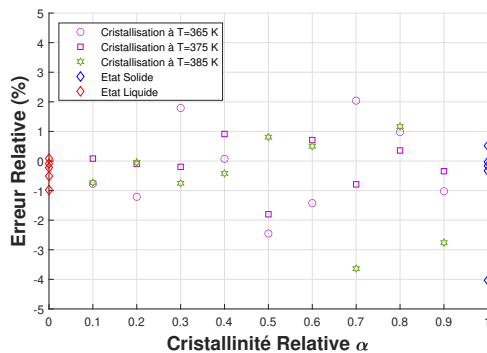


Figure 9 : Erreurs relatives sur les résultats obtenus avec un bruit de  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$

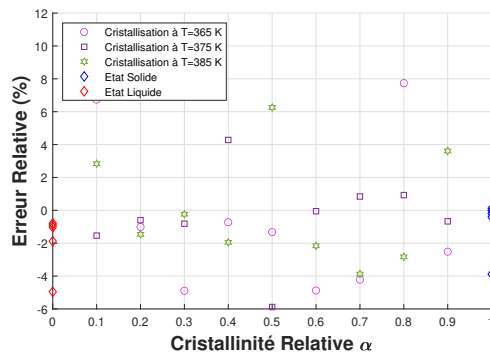


Figure 10 : Erreurs relatives sur les résultats obtenus avec un bruit de  $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$

## 4. Conclusion

Une méthode originale d'identification de la conductivité thermique d'un polymère thermoplastique en fonction de la température et de la cristallinité relative est présentée dans cet article. Un modèle numérique décrivant la cristallisation d'un thermoplastique a été développé et comparé avec Comsol Multiphysics. Après comparaison des résultats d'identification obtenus avec un algorithme d'optimisation par essaim de particules et ceux obtenus à l'aide d'un algorithme génétique, ce dernier a convergé vers de meilleurs résultats pour ce problème thermique inverse. Ce travail constitue l'étape préliminaire de l'identification expérimentale. Le protocole expérimental développé par Le Mouellic *et al.* [16] a été utilisé pour mesurer l'évolution de la température au niveau de différents points d'un polymère injecté durant son refroidissement. Les mesures seront implémentées dans la méthode d'identification développée afin d'estimer les valeurs de la conductivité thermique. Les résultats obtenus permettront de visualiser le "vrai" profil d'évolution de la conductivité durant la phase de cristallisation. Des manipulations expérimentales sont en cours d'exécution pour enregistrer le comportement thermique du polymère et finaliser la méthode inverse. Le profil d'évolution de la conductivité thermique sera ensuite implémenté dans le modèle numérique afin de comparer les températures simulées avec les mesures expérimentales. Cette comparaison permettra de vérifier la crédibilité des résultats de la méthode inverse et de valider définitivement notre modèle. L'étape suivante consistera à appliquer cette nouvelle méthode d'identification sur des matériaux composites à matrice thermoplastique pour identifier la variation de la conductivité thermique durant leur cristallisation.

## Références

- [1] W N Dos Santos. Thermal properties of melt polymers by the hot wire technique. *Polymer Testing*, 24(7) :932–941, 2005.
- [2] W N Dos Santos, CY Iguchi, and R Gregorio Jr. Thermal properties of poly (vinilidene fluoride) in the temperature range from 25 to 210 c. *Polymer testing*, 27(2) :204–208, 2008.
- [3] W N Dos Santos, J A De Sousa, and R Gregorio Jr. Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures. *Polymer Testing*, 32(5) :987–994, 2013.
- [4] J Blumm and A Lindemann. Characterization of the thermophysical properties of molten polymers and liquids using the flash technique. *High Temp. High Press*, 35(36) :627, 2003.
- [5] HA Bioki, Z Mirbagheri, F Tabbakh, G Mirjalili, et al. Effect of crystallinity and irradiation on thermal properties and specific heat capacity of ldpe & ldpe/eva. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(1) :1–5, 2012.
- [6] L Bai, X Zhao, R-Y Bao, Z-Y Liu, M-B Yang, and W Yang. Effect of temperature, crystallinity and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers : a case study of plla. *Journal of Materials Science*, 53(14) :10543–10553, 2018.
- [7] I Philippi, J C Batsale, D Maillet, and A Degiovanni. Measurement of thermal diffusivities through processing of infrared images. *Review of scientific instruments*, 66(1) :182–192, 1995.
- [8] E Ruffio, D Saury, and D Petit. Robust experiment design for the estimation of thermophysical parameters using stochastic algorithms. *International journal of heat and mass transfer*, 55(11-12) :2901–2915, 2012.
- [9] A Salazar, A Mendioroz, E Apiñaniz, C Pradere, F Noël, and J-C Batsale. Extending the flash method to measure the thermal diffusivity of semitransparent solids. *Measurement Science and Technology*, 25(3) :035604, 2014.
- [10] E El Rassy, Y Billaud, and D Saury. Simultaneous and direct identification of thermophysical properties for orthotropic materials. *Measurement*, 135 :199–212, 2019.
- [11] R Le Goff, D Delaunay, N Boyard, Y Jarny, T Jurkowski, and R Deterre. On-line temperature measurements for polymer thermal conductivity estimation under injection molding conditions. *International Journal of heat and mass transfer*, 52(5-6) :1443–1450, 2009.
- [12] X Tardif, A Agazzi, V Sobotka, N Boyard, Y Jarny, and D Delaunay. A multifunctional device to determine specific volume, thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers. *Polymer testing*, 31(6) :819–827, 2012.
- [13] K Nakamura, T Watanabe, K Katayama, and T Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. i. relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(5) :1077–1091, 1972.
- [14] K Nakamura, K Katayama, and T Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. ii. consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(4) :1031–1041, 1973.
- [15] A Levy. Robust numerical resolution of nakamura crystallization kinetics. *International Journal of Theoretical and Applied Mathematics*, (4) :143, 2017.



- [16] P Le Mouellic, N Boyard, J-L Bailleul, N Lefevre, T Gaudry, and J-M Veille. Development of an original overmoulding device to analyze heat transfer at polymer/polymer interface during overmoulding. *Applied Thermal Engineering*, page 119042, 2022.
- [17] C Wielgosz, B Peseux, and Y Lecoïnte. *Formulations mathématiques et résolution numérique en mécanique*. PhD thesis, MTGC, 2004.
- [18] J Faraj. *Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66)*. PhD thesis, Nantes, 2016.
- [19] A Levy. A novel physics node for nakamura crystallization kinetics. *Int. J. Numer. Methods Eng*, 80 :425–454, 2016.
- [20] H W Engl, M Hanke, and A Neubauer. *Regularization of inverse problems*, volume 375. Springer Science & Business Media, 1996.
- [21] R Eberhart. James. kennedy, particle swarm optimization. In *Proceedings of the IEEE international conference on neural networks, Australia*, volume 1948, 1942.
- [22] J H Holland. Genetic algorithms. *Scientific american*, 267(1) :66–73, 1992.